

# Stochastische Prozesse in Spinsystemen

F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH UND R. VAN STEENWINKEL

EURATOM CCR, Ispra (Italien)

(Z. Naturforschg. **22 a**, 2102—2108 [1967]; eingegangen am 15. August 1967)

Statistical models that have been used so far for the description of relaxation and dynamic polarization in spin systems are extended to more general stochastic processes. The CAMPBELL theorem provides a means of calculating a great number of spectral intensity functions. Almost any measured frequency- and temperature-dependence of relaxation rates and dynamic polarization coupling parameters can thus be interpreted from simple molecular physical concepts.

## 1. Einleitung

Die Theorie der Relaxation und der dynamischen Polarisation in Spinsystemen verknüpft die phänomenologischen Relaxationszeiten und Polarisationsfaktoren von Magnetisierungen mit den statistischen Fluktuationen der Kopplungsparameter an eine dissipative molekulare Umgebung<sup>1,2</sup>. Dieser allgemeine Zusammenhang ist in den vergangenen Jahren für zahlreiche Spinmodelle<sup>1–7</sup> diskutiert worden, wobei sich insbesondere das Zweispinmodell beim Vergleich mit Experimenten<sup>7–9</sup> gut bewährt hat. Erst die in neuerer Zeit verfeinerte Meßtechnik der magnetischen Hochfrequenzspektroskopie, vor allem die kombinierte Beobachtung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit (Dispersion) von Relaxationszeiten<sup>10</sup> bzw. OVERHAUSER-Polarisationsparametern<sup>11,12</sup>, führte zu Schwierigkeiten bei der theoretischen Beschreibung der Meßergebnisse. Insbesondere diente zur Interpretation von Ex-

perimenten über die dynamische Kernpolarisation durch OVERHAUSER-Effekt bei gleichzeitig vorhandener dipolarer und skalarer Kopplung ein Modell<sup>11</sup>, das sich bisher nur schwer rechtfertigen ließ. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß diese Schwierigkeiten durch Erweiterung der bislang gebräuchlichen statistischen Vorstellungen auf allgemeinere stochastische Prozesse behoben werden können. Eine zentrale Rolle übernimmt dabei das CAMPBELLSche Theorem<sup>13–15</sup>.

## 2. Theoretische Grundlagen

Beim Studium der magnetischen Relaxation beschäftigt man sich mit der Wechselwirkung magnetischer Dipole  $\mu_k = \gamma_k \hbar \mathfrak{S}_k$  im ZEEMAN-Feld ( $\gamma_k =$  magnetogyrisches Verhältnis,  $\mathfrak{S}_k =$  Spinvektor,  $\hbar = h/2\pi =$  PLANCKSche Konstante) mit ihrer molekularen Umgebung, wobei Relaxationszeiten und Polarisationsfaktoren günstige, experimentell zu-

<sup>1</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1962.

<sup>2</sup> I. W. ALEXANDROW, Theorie der Kernmagnetischen Resonanz, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.

<sup>3</sup> P. S. HUBBARD, Rev. Mod. Phys. **33**, 249 [1961].

<sup>4</sup> D. SAMES, Ann. Phys. **15**, 363 [1965].

<sup>5</sup> D. SAMES u. D. MICHEL, Ann. Phys. **18**, 353 [1966].

<sup>6</sup> E. L. MACKOR u. C. MCLEAN; J. Chem. Phys. **42**, 4254 [1965]. — J. Chem. Phys. **44**, 2708 [1965].

<sup>7</sup> R. ANGSTMANN, Z. Phys. **189**, 433 [1966].

<sup>8</sup> K. D. KRAMER u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **19a**, 375 [1964].

<sup>9</sup> K. D. KRAMER, W. MÜLLER-WARMUTH u. J. SCHINDLER, J. Chem. Phys. **43**, 31 [1965].

<sup>10</sup> G. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforschg. **21a**, 1224 [1966].

<sup>11</sup> W. MÜLLER-WARMUTH u. V. PRINTZ, Z. Naturforschg. **21a**, 1849 [1966].

<sup>12</sup> R. HAUSSE u. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964].  
F. NOACK, Dissertation, Stuttgart 1966.

<sup>13</sup> D. STEHLIK u. K. H. HAUSSE. Z. Naturforschg. **22a**, 914 [1967].

<sup>14</sup> F. NOACK u. G. PREISSING, Proc. XIVth Colloque Ampère, Ljubljana 1966.

<sup>15</sup> W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforschg. **21a**, 153 (1966). — G. J. KRÜGER, W. MÜLLER-WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Proc. XIVth Colloque Ampère, Ljubljana 1966.

<sup>16</sup> R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, D. F. S. NATUSCH, R. E. RICHARDS u. D. J. SHIELDS, Proc. Roy. Soc. London A **291**, 487 (1966). — R. A. DWEK, J. G. KENWORTHY, J. A. LADD u. R. E. RICHARDS, Molecular Phys. **11**, 287 [1966].

<sup>17</sup> H. MARGENAU u. G. MURPHY, Die Mathematik für Physik und Chemie, Bd. II, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt 1967, S. 120ff.

<sup>18</sup> N. WAX, Selected Papers on Stochastic Processes, Dover Publications, New York 1954, S. 133ff.

<sup>19</sup> N. M. BLACHMAN, Noise and its Effect on Communication, Mc Graw-Hill, New York 1966, S. 3 ff.



gängliche Kenngrößen der möglichen Kopplungsmechanismen darstellen. Beschreibt man das zu untersuchende System mit Hilfe eines Zweispinmodells als Ensemble unabhängiger Dipolpaare  $\mu_1 \equiv \mu_I = \gamma_I \hbar \mathfrak{S}$  und  $\mu_2 \equiv \mu_S = \gamma_S \hbar \mathfrak{S}$  in einem Wärmebad, was unter Benützung effektiver Spins  $\mathfrak{S}$  oder  $\mathfrak{S}$  formal stets möglich ist, so gelten bei Beschränkung auf dipolare und skalare Spin-Bad-Wechselwirkungen

$$H_{SB}^D = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \mathfrak{S} \left\{ \frac{1}{r^3} - \frac{3 \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}}{r^5} \right\} \mathfrak{S},$$

bzw.

$$H_{SB}^{SK} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \mathfrak{S} \{A'(r)\} \mathfrak{S},$$

mit isotropen örtlichen Fluktuationen  $\mathbf{r}(t)$  für longitudinale Relaxationsrate  $1/T_1$  und OVERHAUSER-Kopplungsparameter  $\varrho$  der Spinsorte  $\mathfrak{S}$  die bekannten Beziehungen <sup>\*, 1, 7, 11</sup>

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{2} J_1^D(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J_1^D(\omega_I) + 3 J_1^D(\omega_I + \omega_S) + \frac{1}{3} J^{SK}(\omega_I - \omega_S) \right\}, \\ \varrho &= \frac{18 J_1^D(\omega_I + \omega_S) - 3 J_1^D(\omega_I - \omega_S) - 2 J^{SK}(\omega_I - \omega_S)}{18 J_1^D(\omega_I + \omega_S) + 3 J_1^D(\omega_I - \omega_S) + 9 J_1^D(\omega_I) + 2 J^{SK}(\omega_I - \omega_S)} \\ \text{mit} \quad J_1^D(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\sin \vartheta(0) \cos \vartheta(0) e^{-i\varphi(0)}}{r(0)^3} \frac{\sin \vartheta(t) \cos \vartheta(t) e^{i\varphi(t)}}{r(t)^3} \right\rangle e^{-i\omega t} dt, \\ J^{SK}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle A' \{r(0)\} A' \{r(t)\} \rangle e^{-i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei bedeuten im einzelnen:  $S$  die Spinquanten-  
zahl von  $\mathfrak{S}$ ;  $\mathbf{r}$  den Spinverbindungsvektor mit den  
zeitabhängigen sphärischen Koordinaten  $r(t)$ ,  $\vartheta(t)$ ,  
 $\varphi(t)$ ;  $\omega_I \equiv \gamma_I H$  und  $\omega_S \equiv \gamma_S H$  die LARMOR-Fre-  
quenzen von  $\mu_I$  bzw.  $\mu_S$  im ZEEMAN-Feld  $H$ ;  $J_1^D(\omega)$   
und  $J^{SK}(\omega)$  die dipolare bzw. skalare Intensitäts-  
funktion der Bad-Fluktuationen

$$F^D(t) \equiv \sin \vartheta(t) \cos \vartheta(t) e^{-i\varphi(t)} / r^3(t)$$

bzw.

$$F^{SK}(t) \equiv A' \{r(t)\}.$$

Der Zusammenhang mit dem gebräuchlicheren  
Kopplungstensor  $A$  (in Energieeinheiten) ist durch  
 $A(r) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A'(r)$  gegeben.  $\langle \dots \rangle$  bedeutet Mit-  
telung einer Modellgröße über Probendimension und  
Beobachtungsintervall.

Die in Gl. (1) auftretenden und für die Frequenz-  
abhängigkeit von  $T_1$  bzw.  $\varrho$  verantwortlichen sta-  
tistischen Mittelwerte

$$K^D(t) = \langle F^D(0) F^{*D}(t) \rangle$$

$$\text{und } K^{SK}(t) = \langle F^{SK}(0) F^{*SK}(t) \rangle$$

sind nach dem WIENER-CHINTSCHIN-Theorem sta-  
tionäre Autokorrelationsfunktionen, die je nach der

Beweisführung zu Gl. (1) als Ensemblemittel  $\langle \dots \rangle_E$   
oder als Zeitmittel  $\langle \dots \rangle_T$  definiert sind <sup>13-15</sup>. Die  
Äquivalenz der beiden Definitionsgleichungen

$$\langle F(0) F^*(t) \rangle_T \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} F(t') F^*(t' + t) dt' \quad (2a)$$

und

$$\langle F(0) F^*(t) \rangle_E \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{r}_1) F^*(\mathbf{r}_2) W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2b)$$

worin die Indizes (1, 2) den Spinverbindungsvektor  
zu zwei vorgegebenen Zeitpunkten  $t_1, t_2$  markieren  
und  $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  die unbedingte Wahrscheinlichkeit des  
Übergangs  $\mathbf{r}_1, t_1 \rightarrow \mathbf{r}_2, t_2$  beschreibt, wird durch das  
Ergodentheorem <sup>13, 16</sup> weitgehend garantiert. Zur  
atomistisch-statistischen Auswertung von Gl. (1)  
bieten sich also zwei verschiedene Wege an. Im  
Rahmen der magnetischen Hochfrequenzspektro-  
skopie wurde bislang allerdings nur das Ensemble-  
mittel nach Gl. (2b) systematisch, d. h. für ver-  
schiedenartige Bewegungsprozesse  $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  <sup>17-22</sup>,  
ausgewertet; die mathematischen Quadraturen sind

\* Abweichend von früheren Arbeiten wurden Kopplungs-  
tensor  $A'(r)$  und skalare Intensitätsfunktion  $J^{SK}$  so de-  
finiert, daß die dipolaren und skalaren HAMILTON-Opera-  
toren und Intensitätsfunktionen analog gebaut sind.

<sup>16</sup> E. BAGHDADY, Lectures on Communication System  
Theory, Mc Graw-Hill, New York 1961.

<sup>17</sup> H. TORREY, Phys. Rev. **92**, 962 (1953). — Phys. Rev.  
**96**, 690 [1954].

<sup>18</sup> J. SEIDEN, C. R. Acad. Sci. Paris **245**, 1614 [1957]. —  
C. R. Acad. Sci. Paris **253**, 2223 [1961].

<sup>19</sup> H. PFEIFER, Ann. Phys. **8**, 1 [1961].

<sup>20</sup> M. EISENSTADT u. A. REDFIELD, Phys. Rev. **132**, 635  
[1963].

<sup>21</sup> P. SHARMA u. S. K. JOSHI, Phys. Rev. **132** A, 1431  
(1963). — P. SHARMA u. R. GUPTA, Phys. Rev. **138** A,  
1045 [1965].

<sup>22</sup> P. HUBBARD, Proc. Roy. Soc. London A **291**, 537 (1966).  
— J. CHAFFIN u. P. HUBBARD, J. Chem. Phys. **46**, 1511  
[1967].

dabei schon für einfache Bewegungsmodelle recht schwerfällig. Die wesentlich bequemere Methode der Zeitmittelung nach Gl. (2a) blieb dagegen, von wenigen Ausnahmen<sup>22-24</sup> abgesehen, ungenutzt.

In den folgenden Abschnitten werden deshalb verschiedene, zum Teil aus der Nachrichtentechnik<sup>13-15</sup> bekannte stochastische Bewegungsprozesse zusammengestellt, mit denen sich im Zeitbild der Gl. (2a) nahezu beliebige Intensitätsfunktionen konstruieren lassen. Der aus dem Ensemblebild bekannte enge Funktionsbereich DEBYE-ähnlicher Spektren  $J(\omega)$  wird dadurch wesentlich erweitert. In Verbindung mit Gl. (1) können somit sehr viel kompliziertere Frequenzabhängigkeiten  $T_1(\omega)$  bzw.  $\varrho(\omega)$  statistisch interpretiert werden, als dies mit den bisher bekannten Spinmodellen möglich war.

### 3. Stochastische Bewegungsprozesse im Zweispinmodell

Wir betrachten ein Spinensemble, in dem die dipolare und skalare Wechselwirkung zwischen jeweils zwei (effektiven) magnetischen Dipolen  $\mu_I$  und  $\mu_S$  die Kopplung zu allen weiteren möglichen Wechselwirkungspartnern übertrifft. Die Relativbewegung eines repräsentativen Spinpaares  $\mathfrak{I}$ ,  $\mathfrak{S}$  kann je nach den molekularen Potentialen der Spinträger rotatorische, translatorische und oszillatorische Bewegungskomponenten in beliebiger Mischung enthalten. Fragen wir in einem Resonanzexperiment nach der Relaxation oder Polarisierung der Spinsorte  $\mathfrak{I}$ , so genügt zur theoretischen Beschreibung nach Gl. (1) anstelle des vollständigen Bewegungsablaufs des Spinverbindungsvektors  $\mathbf{r}$  die Kenntnis der Intensitätsfunktionen zu  $F^D\{\mathbf{r}(t)\}$  und  $F^{SK}\{\mathbf{r}(t)\}$ . Dadurch sind einerseits *periodische* Bewegungsprozesse von  $\mathbf{r}(t)$  weitgehend relaxationsunwirksam (Intensitätsfunktionen periodischer Funktionen sind  $\delta$ -Funktionen) und die Analyse von Gl. (1) und (2) reduziert sich auf die Untersuchung *statistischer* Fluktuationen. Andererseits ist die Auflösung der phänomenologischen Meßgrößen  $T_1(\omega)$  bzw.  $\varrho(\omega)$  nach molekularen Bewegungsformen in der Regel nicht eindeutig möglich.

Die üblicherweise im Ensemblebild (2b) für  $F\{r(t)\}$  bzw.  $W_{t_1 t_2}^{(r_1 r_2)}$  angenommenen Diffusionsgleichungen

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -D \nabla^2 W$$

( $D$ =Diffusions-Koeffizient)

beschreiben zusammen mit ihren Randbedingungen allesamt einfache MARKOFF-Prozesse<sup>25-27</sup>; der allgemeine, durch die FOKKER-PLANCKsche oder SMOLUCHOWSKISCHE Gleichung charakterisierte Fall wurde bislang nicht verwertet. Entsprechend beschränken wir uns bei der Berechnung von Zeitmitteln nach Gl. (2a) auf den einfachsten MARKOFF-Prozeß in der Zeitdarstellung, den POISSON-Prozeß<sup>25</sup>. Dieser legt die Wahrscheinlichkeit  $P_t^{(n)}$  für  $n$  Schwankungen einer Variablen  $F(t)$  im Zeitintervall  $t = t_2 - t_1$  in der Form

$$P_t^{(n)} = \frac{\exp\{-t/\tau_p\} (t/\tau_p)^n}{n!} \quad (3)$$

fest. Die mittlere Sprungrate der zeitlichen Statistik,  $\tau_p^{-1}$ , ist mit Diffusionskoeffizient  $D$  und mittlerem Verschiebungsquadrat  $\langle \Delta r^2 \rangle$  des Ensemblebildes näherungsweise<sup>14</sup> über

$$\tau_p \approx \langle \Delta r^2 \rangle / 2D(r)$$

verknüpft. Der genaue Verlauf der Fluktuationen  $F(t)$  kann beim POISSON-Prozeß durch ein Modell frei verfügt werden, wobei der Wertebereich sich von null bis zu einer oberen Grenze erstreckt. Jedem Fluktuationstyp kann dabei ein Diffusionsprozeß zugeordnet werden. Bemerkenswert scheint, daß die Variationsmöglichkeiten von  $F^{SK}(t)$  größer sind als die von  $F^D(t)$ , solange die exakte Ortsabhängigkeit der skalaren Wechselwirkungsfunktion  $A'(r)$  unbekannt ist. Deshalb können selbst bei feststehendem Relaxationsmodell von  $F^D(t)$  die zeitlichen Fluktuationen von  $F^{SK}(t)$  noch weitgehend beliebig gewählt werden, sofern nur derselbe POISSON-Prozeß zugrunde gelegt wird (Kompatibilitätsbedingung). Und selbst dies ist nicht erforderlich, wenn man zuläßt, daß die Ortsvektoren  $\mathbf{r}(t)$  der dipolaren und skalaren Kopplung *nicht* identisch sein müssen (weil beispielsweise verschiedenartige Spinpaare vorliegen). Diese Freiheiten sind für die

<sup>23</sup> R. DE MICHELI, L. GIULOTTO u. G. NARDELLI, Phys. Rev. **131**, 1619 [1963].

<sup>24</sup> R. BROWN, H. GUTOWSKY u. K. SHIMOMURA, J. Chem. Phys. **38**, 76 (1963).

<sup>25</sup> L. TAKÁCS, Stochastic Processes, Methuen, London 1962.

<sup>26</sup> D. COX, The Theory of Stochastic Processes, Methuen, London 1965.

<sup>27</sup> A. RAMAKRISHNAN, Handb. d. Physik III/2, Springer-Verlag, Berlin 1959, S. 524f.

Kombination bekannter dipolarer Intensitätsfunktionen mit neuartigen skalaren Typen von praktischer Bedeutung.

Obwohl man den zeitlichen Fluktuationen  $F^{\text{D},\text{SK}}(t)$  ebenso wie dem entsprechenden Diffusionsbild  $r(t)$  als Modellansatz eine eigenständige Bedeutung beimesen kann, entnimmt man der Formulierung

$$\Delta F(t) = \frac{\partial F}{\partial t} \cdot \Delta r(t),$$

daß sich Diffusionsmodell  $\Delta r(t)$  und Fluktuation  $\Delta F(t)$  bis auf einen ortsabhängigen Umrechnungsfaktor entsprechen. Dieser Faktor ist explizit nur im Falle einer dipolaren Spin-Bad-Wechselwirkung bekannt. Eine Diffusionsschrittfolge  $\Delta r_K(t)$ ,  $K = 1, \dots, n$ , führt je nach Verteilung der Sprungweiten  $\Delta r_K$  und Ortsabhängigkeit des Kopplungsgradienten  $\partial F(r)/\partial r$  auf sehr unterschiedliche Formen von  $F(t)$ , die Statistik von  $r(t)$  wird mehr oder weniger verzerrt auf  $F(t)$  abgebildet. Unter den im nächsten Abschnitt zusammengestellten zeitlichen Fluktuationen und Intensitätsfunktionen erkennt man viele bekannte Diffusionsmodelle.

#### 4. Modellansätze für Anwendungen in der magnetischen Resonanz

Die im vorhergehenden Abschnitt genannten Gesichtspunkte ermöglichen zahlreiche Modellansätze für  $F^{\text{D}}(t)$  bzw.  $F^{\text{SK}}(t)$ , mit denen sich sehr unterschiedliche Intensitätsfunktionen  $J(\omega)$  in Gl. (1) ergeben. In Tab. 1 sind verschiedene Typen rechteckförmiger, sinusförmiger und impulsförmiger Fluktuationen, die zur Behandlung von Spinsystemen von Interesse scheinen, mit ihren charakteristischen Parametern und den zugehörigen Intensitätsfunktionen zusammengestellt. Spalte 1 bringt die genaue Bezeichnung und eine Skizze des stochastischen Prozesses, Spalte 2 die analytische Formulierung mit den erforderlichen Modellparametern (Amplitude  $a$ , Amplituden-Mittelwert  $\alpha$ , Amplituden-Streuung  $\sigma^2$ , Sprungrate  $1/\tau_p$ , Impulsform  $v(t)$ , Modulationsform  $a(t)$ ... etc.). Die durch elementare Auswertung von Gl. (2a) resultierenden Korrelationsfunktionen  $K(t)$  bzw. Intensitätsfunktionen  $J(\omega)$  sind in Spalte 3 angeordnet, während Spalte 4 schließlich Hinweise auf mögliche Anwendungen im Bereich der Kern- und Elektronenspinresonanz gibt. Besonders flexibel sind Impuls- und Sinusmodelle, da hier neben den primären Modellkonstanten  $\alpha$ ,  $\sigma^2$

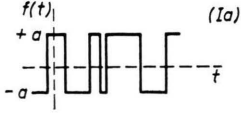

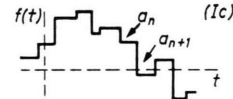
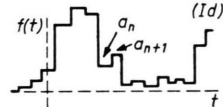
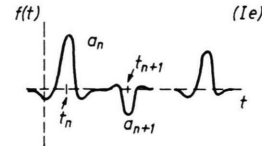
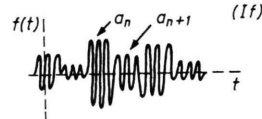

und  $\tau_p$  als weitere statistische Parameter Impulsform  $v(t)$  bzw. Modulationsform  $a(t)$  auftreten.

Im Diffusionsbild eignet sich das "Flipping"-Modell **a** z. B. zur Beschreibung von  $180^\circ$   $\varphi$ -Sprüngen bei dipolarer Wechselwirkung<sup>23</sup>. Typ **b** ("Sticking"-Modell) erfaßt größere  $r$ -Schritte zwischen zwei Lagen mit maximaler und verschwindender dipolarer oder skalarer Kopplung<sup>22</sup>. Die Fluktuationen der Modelle **c** und **d**, die sich nur in der Amplitudenverteilung der Sprungweiten  $a_K$  unterscheiden, können  $\varphi$ ,  $\theta$ - bzw.  $r$ -Änderungen zugeordnet werden, weshalb die Bezeichnungen *Rotationsmodell* bzw. *Translationsmodell* angebracht scheinen. Letzteres bedeutet keinen Widerspruch zu dem aus der Ensembletheorie bekannten nicht DEBYE-förmigen Translationsspektrum  $J(\omega)$ <sup>17,19</sup> sondern zeigt nur, daß hier und dort verschiedene Spezialfälle translatorischer Bewegungen behandelt werden. Das *Impulsmodell* **e** resultiert aus dem Bild eines zwischen Zuständen verschiedener dipolarer oder skalarer Wechselwirkungsenergie diffundierenden Dipols. Die Oszillatormodelle **f** und **g** charakterisieren die durch Diffusionsprozesse statistisch modulierten Schwingungen des Spinverbindungsvektors  $r$ , wie sie in Festkörpern erwartet und neuerdings auch beobachtet<sup>28</sup> wurden.

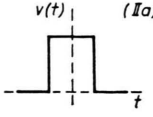
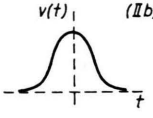
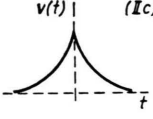
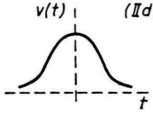
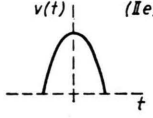
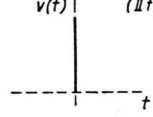
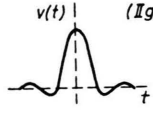
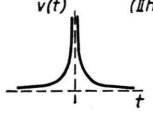
Mathematisch besonders einfach, insbesondere für die quantitative Auswertung von Gl. (1), bleibt das Impulsmodell, das als CAMPBELLSches Theorem in der Nachrichtentechnik seit langem bekannt ist. Tab. 2 und Abb. 1 zeigen einige Beispiele für  $v(t)$  und  $J(\omega)$  bei Fluktuationen  $F(t)$  dieses Typs, die in einer folgenden Arbeit zur Beschreibung experimenteller Ergebnisse über die Frequenzabhängigkeit von  $\rho$  bzw.  $T_1$  herangezogen werden. Anhand der Abb. 1 ist leicht zu erkennen, daß durch geeignete Wahl von  $v(t)$  weitgehend beliebige Intensitätsfunktionen  $J(\omega)$  konstruiert werden können, vom scharf begrenzten bis zum sanft ausklingenden Spektrum. Die aus dem Ensemblebild Gl. (2b) bekannten DEBYE-förmigen bzw. DEBYE-ähnlichen Spektren rotatorischer bzw. translatorischer Diffusionsprozesse<sup>17-22</sup> ergeben sich ebenfalls als Spezialfälle des CAMPBELLSchen Theorems, wobei allerdings die zugehörigen Impulse  $v(t)$  nicht zu den einfachen Beispielen der Tab. 2 gehören.

<sup>28</sup> U. HAEBERLEN u. J. v. SCHÜTZ, Phys. Verhandl. DPG, 2, 233 [1967].



Bezeichnung des Prozesses $F(t)$	Mathematische Formulierung	Korrelations- und Intensitätsfunktion	Beispiele
$\dot{f}(t) \equiv  F(t) $ $\equiv (F(t)^* F(t))^{1/2}$		$K(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega t} d\omega$ $J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t) e^{-i\omega t} dt$	
<b>a</b> Statistische Rechteckfolge mit konstanter Amplitude 	$F(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß, mittlere Sprungrate $1/\tau_p$ nach Gl. (3); Amplitude $+a, -a$ .	$K(t) = a^2 \exp\{-2 t /\tau_p\}$ $J(\omega) = 2a^2 \frac{\tau_p/2}{1 + \omega^2(\tau_p/2)^2}$	„Flipping-Modell“: 180°-Sprünge von $\varphi$ und $\theta$ bei dipolarer Wechselwirkung; Umklappprozesse von $\mathfrak{S}$ (sofern man explizite Fluktuationen von $\mathfrak{S}$ in das Zweispinmodell Gl. (1) einbezieht).
<b>b</b> Statistische Rechteckfolge mit konstanter Amplitude 	$F(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß wie <b>a</b> , jedoch Amplitude $+2a, 0$ .	$K(t) = a^2(1 + \exp\{-2 t /\tau_p\})$ $J(\omega) = 2\pi a^2 \delta(\omega) + 2a^2 \times \frac{\tau_p/2}{1 + \omega^2(\tau_p/2)^2}$	„Sticking-Modell“: Große Sprünge von $r$ zwischen $r_{\min}$ und $r \rightarrow \infty$ bei skalarer oder dipolarer Wechselwirkung.
<b>c</b> Statistische Rechteckfolge mit stat. Amplitudenverteilung 	$F(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß wie <b>a</b> , jedoch Amplitudenverteilung $\langle (a_n - \alpha)^2 \rangle \equiv \sigma^2$ . $\langle a_n \rangle \equiv \alpha$	$K(t) = \alpha^2 + \sigma^2 \times \exp\{- t /\tau_p\}$ $J(\omega) = 2\pi \alpha^2 \delta(\omega) + 2\sigma^2 \times \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$	„Rotationsmodell“: Kleine Änderungen von $\varphi$ und $\theta$ bei dipolarer Wechselwirkung.
<b>d</b> Statistische Rechteckfolge mit stat. Amplitudenverteilung 	$F(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß wie <b>c</b> , jedoch andere Amplitudenverteilung $\alpha, \sigma^2$ .	wie c	„Translationsmodell“: Kleine Änderungen von $r$ bei dipolarer und skalarer Wechselwirkung.
<b>e</b> Statistische Folge beliebiger, gleichartiger Pulse 	$F(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß $= \sum_{n=1}^{\infty} a_n v(t - t_n)$ , Mittlere Sprungrate $1/\tau_p$ nach Gl. (3); Impulsspektrum $V(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} v(t) e^{-i\omega t} dt$ ; Impulsamplitudenverteilg. $\langle a_n \rangle = \alpha$ ; $\langle (a_n)^2 \rangle = \sigma^2$ .	$K(t) = \left\{ \frac{\alpha}{\tau_p} \int_{-\infty}^{\infty} v(t') dt' \right\}^2$ $+ \frac{\sigma^2}{\tau_p} \int_{-\infty}^{\infty} v(t') v(t' + t) dt'$ $J(\omega) = 2\pi \frac{\alpha^2}{\tau_p^2} V^2(0) \delta(\omega) + \frac{\sigma^2}{\tau_p}  V(\omega) ^2$	„Impulsmodell“: Diffusion von $r(t)$ zwischen Zuständen verschiedener Wechselwirkungen.
<b>f</b> Statistisch amplitudenmodulierte Kosinusschwingung 	$F(t) = a(t) \cos(\omega_0 t + 2\pi\varphi)$ , $a(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß; $\langle a(t') a(t' + t) \rangle \equiv K_a(t)$ , $\int_{-\infty}^{\infty} K_a(t) e^{-i\omega t} dt \equiv J_a(\omega)$ .	$K(t) = \frac{1}{2} K_a(t) \cos \omega_0 t$ $J(\omega) = \frac{1}{4} \{ J_a(\omega - \omega_0) + J_a(\omega + \omega_0) \}$ (vgl. Modell <b>a</b> ... <b>e</b> ).	„Oszillatormodell“: Oszillation von $r$ in gleichen Potentialen nach Stößen mit verschiedener Energie.
<b>g</b> Statistisch frequenzmodulierte Kosinusschwingung 	$F(t) = a \cos[\omega_0 t + 2\pi \int_0^t \varphi(t') dt']$ , $\varphi(t) \triangleq$ Poisson-Prozeß; $\langle \varphi(t') \varphi(t' + t) \rangle \equiv K_\varphi(t)$ , $\int_{-\infty}^{\infty} K_\varphi(t) e^{-i\omega t} dt = J_\varphi(\omega)$ .	$K(t) = \frac{1}{2} a^2 \cos \omega_0 t \times \exp[-4\pi \int_{-\infty}^{\infty} J_\varphi(\omega) \times \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2} d\omega]$ $J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t) e^{-i\omega t} dt$ (vgl. Modell <b>a</b> ... <b>e</b> ).	„Oszillatormodell“: Oszillation von $r$ in verschiedenen Potentialen nach Diffusion.

Tab. 1. Zusammenstellung einiger zeitlicher Fluktuationen und Intensitätsfunktionen zu Gl. (1), die für Anwendungen im Bereich der magnetischen Resonanz von Bedeutung sind.

Impulsform	$v(t)$	Impulsspektrum $V(\omega)$	Intensitätsfunktion $J(\omega)$
<b>a</b>  (IIa)	$\begin{cases} 1 & \text{für }  t  \leq \tau_w \\ 0 & \text{für }  t  > \tau_w \end{cases}$	$2 \tau_w \frac{\sin \omega \tau_w}{\omega \tau_w}$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \tau_w^2 \left( \frac{\sin \omega \tau_w}{\omega \tau_w} \right)^2$
<b>b</b>  (IIb)	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp \{-t^2/2 \tau_w^2\}$	$2 \tau_w \exp \{-\frac{1}{2} \omega^2 \tau_w^2\}$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \tau_w^2 \exp \{-\omega^2 \tau_w^2\}$
<b>c</b>  (IIc)	$\exp \{- t /\tau_w\}$	$\frac{2 \tau_w}{1 + \omega^2 \tau_w^2}$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \tau_w^2 \frac{1}{(1 + \omega^2 \tau_w^2)^2}$
<b>d</b>  (II d)	$\frac{4}{\pi} \frac{(\tau_w/2)^2}{(\tau_w/2)^2 + t^2}$	$2 \tau_w \exp \{-\frac{1}{2} \omega \tau_w\}$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \tau_w^2 \exp \{-\omega \tau_w\}$
<b>e</b>  (IIe)	$\begin{cases} \frac{\pi}{2} \cos(\pi t/2 \tau_w) & \text{für }  t  \leq \tau_w \\ 0 & \text{für }  t  > \tau_w \end{cases}$	$\frac{2 \tau_w}{1 - (2 \omega \tau_w/\pi)^2} \cos \omega \tau_w$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \tau_w^2 \left[ \frac{\cos \omega \tau_w}{1 - (2 \omega \tau_w/\pi)^2} \right]^2$
<b>f</b>  (II f)	$2 \tau_w \delta(t)$	$2 \tau_w$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \cdot \tau_w^2$
<b>g</b>  (II g)	$\frac{2 \tau_w}{\pi} \frac{\sin(2 \pi t/\tau_w)}{t}$	$\begin{cases} 2 \tau_w & \text{für }  \omega  \leq 2 \pi/\tau_w \\ 0 & \text{für }  \omega  > 2 \pi/\tau_w \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \cdot \tau_w^2 & \text{für }  \omega  \leq 2 \pi/\tau_w \\ 0 & \text{für }  \omega  > 2 \pi/\tau_w \end{cases}$
<b>h</b>  (II h)	$\sqrt{\frac{8 \tau_w}{\pi t}} \left\{ \left[ \frac{1}{2} - C\left(\frac{t}{\tau_w}\right) \right] \cdot \cos\left(\frac{t}{\tau_w}\right) + \left[ \frac{1}{2} - S\left(\frac{t}{\tau_w}\right) \right] \cdot \sin\left(\frac{t}{\tau_w}\right) \right\}^*$	$\frac{2 \tau_w}{\sqrt{1 + \omega \tau_w}}$	$\frac{4 \sigma^2}{\tau_p} \tau_w^2 \frac{1}{1 + \omega \tau_w}$

\*  $S(z)$ ,  $C(z)$  = FRESNELS Integrale.

Tab. 2. Einige einfache Impulsformen und zugehörige Intensitätsfunktionen zum „Impulsmodell“ ● nach Tab. 1.  $v(t)$  ist auf die Fläche  $2 \tau_w$  normiert.  $\tau_w$  bedeutet die mittlere Wechselwirkungszeit.

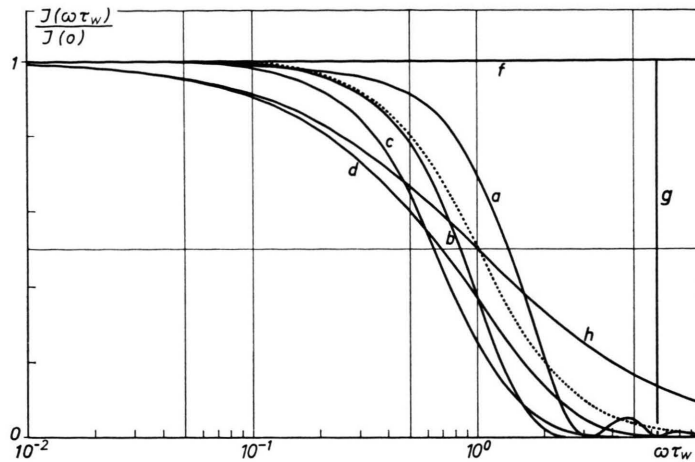


Abb. 1. Beispiele von Intensitätsfunktionen zum Impulsmodell. Die zugehörigen Impulsformen und analytischen Ausdrücke sind unter dem gleichen Buchstaben in Tab. 2 gegeben. Gepunktete Kurve: DEBYE-Funktion.

Die Mannigfaltigkeit der diskutierten stochastischen Bewegungsprozesse im Zweispinsystem kann durch geeignete Superposition erheblich vergrößert werden. Zu derartigen Überlagerungen mehrerer einfacher Fluktuationen gehört auch die Einbeziehung expliziter, analog zum "Flipping-Modell" dar-

gestellter Spinfuktuationen  $\Xi(t)$  in die zunächst auf den Ortsraum beschränkten Intensitätsfunktionen in Gl. (1). Derartige Kombinationen werden — soweit erforderlich — zusammen mit experimentellen Resultaten in einer folgenden Arbeit behandelt.