

Institut für Festkörperforschung

**Stochastische Theorie
der Spin-Gitter-Relaxation
in ungeordneten Modellsystemen**

Heinz-Peter Borgs

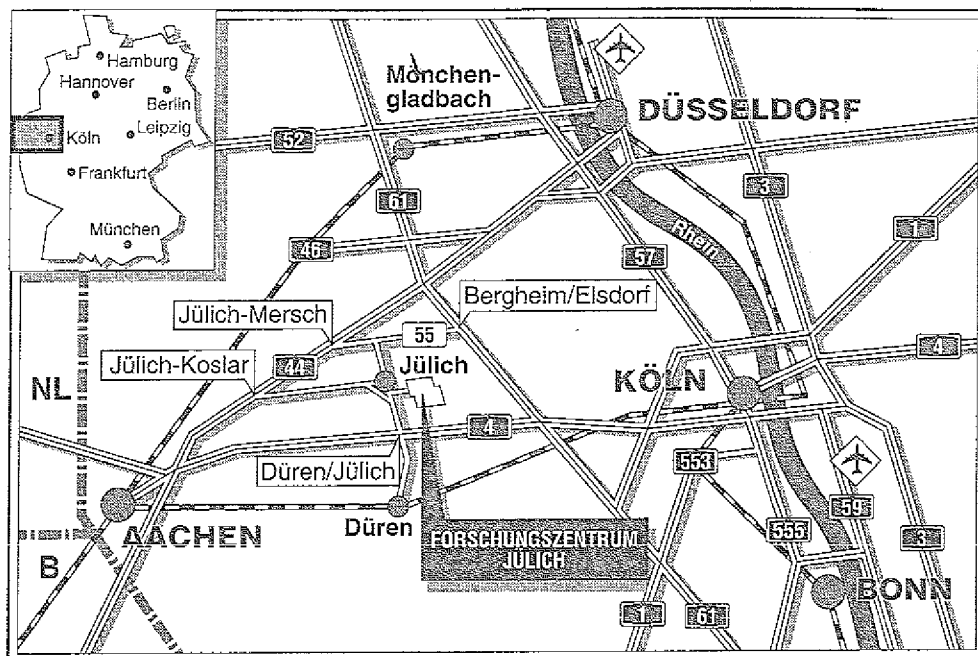
Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Handwritten text in the middle of the page, possibly a main body or a section header.

Handwritten text at the bottom left of the page.

Handwritten text at the bottom center of the page.

Handwritten text at the bottom right of the page, possibly a signature or date.



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2722

ISSN 0366-0885

Institut für Festkörperforschung Jül-2722

D 89 (Diss. Universität Hannover)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Stochastische Theorie der Spin-Gitter-Relaxation in ungeordneten Modellsystemen

Heinz-Peter Borgs

Summary

The motivation of this work comes from measurements of the spin-lattice relaxation in disordered or low-dimensional systems such as glasses, nanocrystalline structures, and layer-structured compounds. Especially experiments performed by the β -NMR method, which can be carried out with very low spin concentrations and small Larmor frequencies ω_0 similar to the ones used in μ SR measurements, often show a nonexponential polarization decay which disagrees with the experimental results on ordered crystals. Furthermore, the spin-lattice relaxation rate T_1^{-1} in disordered systems, studied both with β -NMR and conventional NMR techniques shows anomalous temperature and frequency dependences. In the typical Arrhenius plot of $\log(T_1^{-1})$ vs. $1/T$ one observes different slopes on the two sides of the rate maximum and a dependence on the external magnetic field like $T_1^{-1} \sim \omega_0^\beta$ with $\beta < 2$ for low temperatures. These features clearly disagree with the classical work of Bloembergen, Purcell and Pound (BPP) who predicted a symmetric rate maximum and the exponent $\beta = 2$. Since these effects are due, at least in part, to structural disorder, it is the aim of this work to study them on simple models for disordered systems.

In the last years many authors attempted to understand the anomalous polarization decay described above, but a definite explanation has not yet been found. The theoretical approaches mainly consist in modifying the correlation functions that enter the standard NMR theory of spin relaxation. This theory is based on perturbation theory of the time development of the density matrix and it makes the assumption of short correlation times of the forces which act on the spins. In the present work it is argued that this basic assumption fails for diluted spins in disordered systems. The picture that is employed here is that in a disordered substance the different probe spins are located in distinct environments. Even though the local motion of the probe spins may be very rapid, they do not at all, or only very rarely, experience different local surroundings. Hence the relevant correlation times where all different environments are sampled are long or even infinite. This fact precludes the application of the standard spin relaxation theory where only the correlation functions are modified.

In this work the stochastic theory of lineshape pioneered by Anderson and by Kubo and Tomita is extended to the following model of disordered systems. The relaxation of the whole system is considered as a superposition of spin relaxation in single "subsystems". The single lattice sites are characterized by different magnetic fields resp. rotation frequencies which consist of a static Larmor field and a local stochastic part; the latter one describes the interaction between the spin and its individual surrounding. In the subsystems two or more sites may exist between which local motion in the form of jumps is possible. The disorder is taken into account by averaging the polarization decay over the ensemble of subsystems using various probability distributions for the rotation frequencies and the jump rates.

In this work the rather simple case of the "random-two-frequency" (RTF) model, in which transitions between two possible sites occur in the form of a Poisson process, and the random walk along linear chains are discussed in detail. Also this case is characterized by a high degree of local motion, due to revisitation effects of the same lattice sites. In addition, in the so-called "time-dependent" RTF model, possible transitions of the spins between different subsystems are taken into account in a simplified way.

This general program is first carried through for the transverse spin rotation, mainly for introductory purposes. The results are helpful in understanding subsequently the "longitudinal" case, i.e. the case of arbitrary orientations between the probe spin and the magnetic fields at the different sites. At first, attention is given to the intermediate time behaviour of the spin relaxation. In the limiting case of rare spin jumps the RTF model corresponds to the well-known static Kubo-Toyabe theory when a Gaussian distribution for the two frequencies $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ is used. In the other limit of rapid spin motion a polarisation decay is obtained that corresponds to a static probe spin performing Larmor precession with the rotation frequency $(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)/2$. By averaging over the ensemble of subsystems one obtains the Kubo-Toyabe result for a Gaussian distribution which is narrowed by a factor of $\sqrt{2}$. This behaviour, which corresponds to a "motional narrowing" effect of the local motion, has been qualitatively verified by μ SR experiments on NbTi. In contrast, the "time-dependent" RTF model is similar to the static Kubo-Toyabe theory only for slow fluctuations. In the limit of rapid transitions between the subsystems this model yields the same results as the "strong collision" model of Hayano et al.

In view of its importance for the experimental analysis the longtime behaviour of the different relaxation processes is investigated in detail in the last part of this work. Here the numerically calculated polarization transients are fitted with the "stretched-exponential" function $\exp\{-(t/T_1)^\alpha\}$, $0 < \alpha < 1$, using parameter values (frequencies, jump rates, time window etc.) that are typical for the β -NMR measurements with the probe nucleus ^8Li . The logarithms of the obtained relaxation rates T_1^{-1} are plotted versus the respective jump rate for different values of the Larmor frequencies ($\omega_0 = 0.5 - 10$ MHz) which corresponds to the usual Arrhenius plot under the assumption of thermally activated jump rates in accordance with an Arrhenius law. In the case of the simple RTF model this plot resembles the behaviour predicted by the BPP-theory. Apart from the symmetric rate maximum one recognizes a frequency dependence according to $T_1^{-1} \sim \omega_0^{-\beta}$ with $\beta \simeq 1.9$. It is found that the exponent α of the stretched-exponential polarization decay depends on both the jump rate and the magnetic field. While this exponent is near to 1 in the limits of extremely small respectively high jump rates, α decreases down to 0.2 for jump rates comparable to the Larmor frequency. Qualitatively, this result has also been observed in recent NMR experiments.

Modifications of the RTF model using different frequency distributions and an additional distribution of the jump rate between the sites lead to the same qualitative results. Different weight functions and processes with distinct jump rates only cause a small shift and smooth out the rate maximum and the minimum of α . In contrast, the Arrhenius plot in the case of the "time-dependent" RTF model shows an asymmetric maximum of the relaxation rate where the slope of the high-temperature side is larger than the other one. This difference, being characteristic for glassy systems, is determined in this model by the ratio of the activation energies of the local jump processes and the transition rates between the subsystems. Apart from this effect, the spin polarisation transients are nearly exponential ($\alpha \approx 1$) for all jump rates.

Although these calculations are carried through with regard to the experiments with the β -NMR method it is pointed out that the theory can be applied to free induction decay in NMR and to μ SR-measurements on disordered systems as well. Furthermore it is notable that the theory presented here is equally valid for any activated spin motion as well as for small or vanishing Larmor frequencies.

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Die grundlegenden theoretischen Konzepte	9
2.1	Die "klassische" NMR-Theorie	9
2.1.1	Die makroskopischen Blochgleichungen	9
2.1.2	Die Bloch-Wangsness-Redfield Theorie	10
2.1.3	Das Standard-NMR-Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP-Ansatz)	14
2.1.4	"Heuristische" Modelle für die Relaxation in Gläsern / ungeord- neten Systemen	17
2.1.5	Homogene oder inhomogene Mittelung	22
2.1.6	"Allgemeinere" Modelle für die Limites großer/kleiner Larmorfrequenzen	23
2.2	Stochastische Theorien	27
2.2.1	Einfache Ansätze in der transversalen Spinrelaxation	28
2.2.2	Erste Modelle und Theorien zur longitudinalen Relaxation	33
2.2.3	Diskussionen zu den Theorien von Kubo-Toyabe und Hayano	35
2.2.4	Spin-Gitter-Relaxation im "Two-Site Jump Model"	38
2.3	Darstellung des generellen Modellansatzes	40
3	Modellanwendungen in der transversalen Relaxation	43
3.1	Modell zweier Zufallsfrequenzen	43
3.2	Der Unordnungseinfluß in diversen Mittelungsprozessen	48
3.2.1	Gaußsche Frequenzmittelung	48
3.2.2	Sprungratenmittelung	50
3.3	Random walk Ansatz im "Subsystem"	58
3.3.1	Gaußsche Frequenzverteilung	60
3.3.2	Einfluß der speziellen Frequenzverteilung	63
3.4	"Time-dependent" RTF-Modell	65
3.5	Zusammenfassung	69
4	Überlegungen zur longitudinalen Relaxation	71
4.1	Die Spinbewegung im longitudinalen RTF-Modell	72
4.1.1	Herleitung der allgemeinen Bewegungsgleichung	72

4.1.2	Diskussion der Prozeßgleichung (4.5)	72
4.1.3	Analytische Lösung des allgemeinen RTF-Prozesses (4.5)	78
4.2	Die Mittelung über ein Subsystemensemble	81
4.2.1	Ergebnisse aus der gaußschen Frequenzmittelung	81
4.2.2	Einfluß des generellen Mittelungsansatzes	83
4.2.3	Näherungen für kleine Sprungraten in der (gaußschen) Mittelung	85
4.3	Experimentelle Bestätigung des Modellansatzes	86
4.4	Linearer random walk	91
4.4.1	Unabhängige Mittelung	93
4.4.2	Anwendung der Trotter-Formel	98
4.5	Weitere Bewegungsprozesse	106
4.5.1	"Time-dependent" RTF Modell	106
4.5.2	RTF-Modell mit zwei Sprungraten	109
5	Ermittlung von Relaxationsraten im asymptotischen Polarisationszerfall	113
5.1	Das (einfache) RTF-Modell	115
5.2	RTF-Modell mit Sprungratenmittelung	120
5.3	Das "time-dependent" RTF-Modell	123
6	Zusammenfassung	129
A	Analytische Mittelungsrechnungen im transversalen Modell zweier Zufallsfrequenzen	135
A.1	Gaußsche Frequenzverteilung	136
A.2	Diverse Sprungratenverteilungen	138
A.2.1	Rechteckverteilung	139
A.2.2	Exponentielle Sprungratenverteilung	141
B	Mittelungen und gaußartige Quadraturformeln	143
B.1	Allgemeine Darstellung der Quadraturregeln	144
B.2	Anwendung auf die Polarisationsmittelung gemäß (4.25)	146
C	Analytische Näherungslösungen im longitudinalen RTF-Modell	149
C.1	Einfache Magnetfeldanordnung für verschwindendes äußeres Feld	149
C.2	Analytische Lösung für den allgemeinen Bewegungsprozeß (4.5)	151
C.2.1	Lösung im Grenzfall schneller Fluktuationen (großes γ)	152
C.2.2	Wenige Übergänge (kleines γ)	155
D	Überlegungen zum longitudinalen "time-dependent" RTF-Modell	157
D.1	Herleitung der vereinfachten Modellgleichung	157
D.2	Diskussion der Prozeßgleichung (D.7)	159
D.3	Die Langzeitentwicklung im "time-dependent" RTF-Modell	164
E	Herleitung der diversen random walk Modelle	167
E.1	Unabhängige Mittelung	169
E.2	Anwendung der Trotter-Formel	171

Kapitel 1

Einleitung

Das Studium ungeordneter Systeme hat in den letzten Jahrzehnten in der Physik der kondensierten Materie ein großes Interesse gefunden. Ein Schwerpunkt dieser Forschung besteht in dem Aspekt, nähere Aussagen zur Zeitabhängigkeit der Transportphänomene und Relaxationsprozesse zu gewinnen. Insbesondere hofft man, alle Vorgänge, also auch die Bewegungsprozesse in den ungeordneten Substanzen, auf atomarer Basis verstehen zu können. Hierzu stehen den Experimentatoren mehrere spektroskopische Meßmethoden zur Verfügung, die eine entsprechende zeitliche und räumliche Auflösung bieten. Als typische Untersuchungsmethoden haben sich dabei seit Mitte dieses Jahrhunderts die konventionelle Kernspinresonanz (NMR) [1] und die Elektronenspinresonanz (ESR) etabliert; gleichbedeutend ist die quasielastische Neutronenstreuung (QENS), die in den 50er vorgestellt wurde. Als modernere nukleare Methoden finden seit den 60er Jahren die Mößbauerspektroskopie (MS) und die gestörte γ -Winkel-Korrelation (PAC) Anwendung. In den 70er Jahren sind die Myonenspinrotation (μ SR) und die Kernrelaxationsmessung an β -aktiven Kernen (β -NMR) in den Vordergrund getreten.

Hinsichtlich eines lohnenden Einsatzes dieser Spektroskopiemethoden ist die entsprechende Interpretation der Meßdaten erforderlich, in denen die relevanten Transport- und Bewegungsprozesse verborgen sind. So will die vorliegende Arbeit einen Beitrag zu der theoretischen Interpretation der Messungen liefern, die unter Anwendung der β -NMR-Methode gewonnen wurden. Mit Hilfe einfacher stochastischer Modelle wird ein grundsätzliches Verständnis angestrebt, wie sich die Unordnung in den Relaxationszeiten bzw. -funktionen widerspiegelt. Die vorgestellte Theorie zur Spinrelaxation in ungeordneten Systemen ist gleichwohl auf entsprechende spektroskopische Untersuchungen mit der μ SR-Methode anwendbar.

Das Meßprinzip dieser Methoden beruht auf der infolge der Paritätsverletzung bei der schwachen Wechselwirkung anisotropen Winkelverteilung der von polarisierten Sondenkernen emittierten Elektronen bzw. Positronen. Bei der β -NMR erfolgt die Präparierung eines solchen Ensembles über geeignete Kernreaktionen (z.B. eine (d,n)-Reaktion) oder über den Einfang polarisierter Neutronen durch ein stabiles Nuklid, das so in den polarisierten, β -aktiven Zustand überführt wird. Z.B. bei dem typischen Sondenkern ${}^8\text{Li}$ [2] zerfällt dieser Zustand mit der mittleren Lebensdauer $\tau_\beta = 1.2$ s über eine β^- -

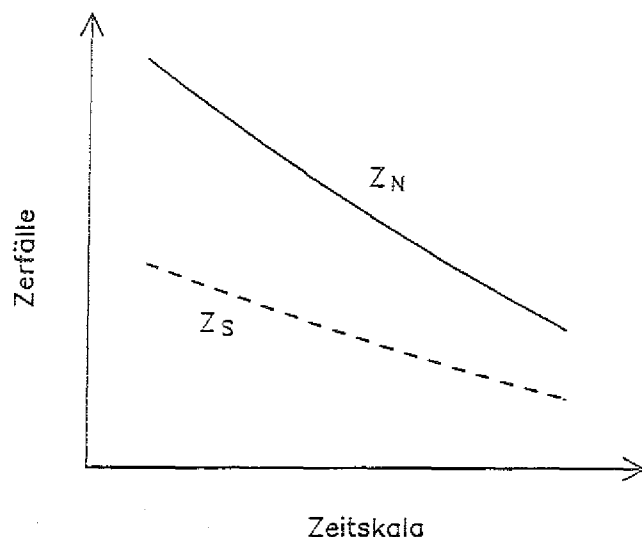


Abbildung 1.1: Beispiel für einen einfachen zeitlichen Verlauf der in Süd- (Z_S) bzw. Nord- (Z_N) richtung emittierten Zerfallselektronen (-positronen).

Emission. Alternativ ist die β -NMR-Methode auch mit β^+ -Emittlern möglich, wie z.B. beim Sondenkern ^{12}N .

In ähnlicher Weise werden bei der μSR spinpolarisierte Myonen (μ^+) als Sonden in der Probe implantiert, die mit einer mittleren Lebensdauer von $\tau_\mu \simeq 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ zu der anisotropen β^+ -Emission führen¹.

Die Winkelverteilung der auftretenden $\beta^\pm$ -Emission ist anisotrop, solange die nukleare Polarisation von Null verschieden ist. Diese Polarisation und ihre Änderung infolge der Spin-Gitter-Relaxation, Übergängen zwischen den magnetischen Spinzuständen oder durch Reorientierungsprozessen kann durch Messung der β -Asymmetrie der in Nord- bzw. Südrichtung emittierten Zerfallselektronen (-positronen) gemäß

$$P \sim a = \frac{Z_N - Z_S}{Z_N + Z_S} \quad (1.1)$$

bestimmt werden (Abb. 1.1). Wird diese Messung im zeitdifferentiellen Betrieb durchgeführt, kann unmittelbar nach der n -Aktivierungsphase der zeitliche Verlauf der β -Asymmetrie beobachtet werden. Alternativ läßt sich unter ständiger, periodischer n -Aktivierung die zeitlich gemittelte Asymmetrie $\bar{a}$ untersuchen.

Aus diesem generellen Meßprinzip ergeben sich für die β -NMR-Methode einige wichtige Merkmale, die im folgenden kurz dargelegt werden sollen [2, 3].

1. Für die Anwendung dieser Meßmethode ist es wesentlich, daß sich die Polarisation auf der Zeitskala der Lebensdauer τ_β merklich ändert, aber noch nicht abgeklungen ist. Dies führt zu einem relevanten Meßfenster, das durch das Zeitintervall

¹Eine ausführliche Darstellung der einzelnen Teilschritte und der zu berücksichtigenden Problematiken bieten die Übersichtsartikel von Ackermann et al. [2] und Heitjans [3] sowie das Buch von Schenck [4].

$[10^{-2}\tau_\beta, 10^2\tau_\beta]$ bestimmt ist. Je nach Sondenkern sind somit mit der β -NMR-Methode Relaxationszeiten in der Ordnung von ns bis Stunden meßbar.

2. Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxation sind ohne eine Hochfrequenzeinstrahlung möglich. Konsequenzen sind eine große Variationsbreite des (durchaus auch inhomogenen) Magnetfeldes und das Fehlen des Skin-Effektes.
3. Da die Polarisation unabhängig vom Boltzmannfaktor ist, lassen sich die Untersuchungen auch bei hohen Temperaturen und niedrigen Magnetfeldern durchführen. Dies ermöglicht u.a. das Studium langsamer Bewegungsprozesse mit langen Korrelationszeiten.
4. Aufgrund einer extrem kleinen Sondenkonzentration und unterschiedlicher gyromagnetischer Verhältnisse von Sonden- und umgebender Wirtskerne wird die Kopplung zwischen den einzelnen Spins unterdrückt. Wie in Abschnitt 2.1.5 näher dargelegt, wird vor allem ein "Informationsaustausch" zwischen den Sondenkernen unterdrückt. Aus diesem Grund zeigt jeder Sondenkern ein eigenes Relaxationsverhalten, das ausschließlich durch die spezielle, lokale Umgebung beeinflusst wird. Diese lokalen, verdünnten Sonden gestatten so das zeitaufgelöste Studium der verschiedenen Phänomene.

Die mit den diversen Methoden ermittelten Polarisationstransienten oder Linienformen im Fourier-Raum reagieren sensibel auf alle in den untersuchten Materialien auftretenden Wechselwirkungen, lokalen Störungen und Bewegungsprozessen, die auf die einzelnen Sondenkerne einen Einfluß ausüben können. Hierbei ist das Problem der statischen Linienbreite (d.h. der Verbreiterung einer im Idealfall unendlich scharfen Resonanzlinie), die ihren Ursprung in der magnetischen Wechselwirkung der ortsfesten Spins untereinander und mit dem Gitter hat, zumindest grundsätzlich verstanden. Im Fall der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist dies z.B. von van Vleck [5] recht detailliert behandelt worden.

Die Fragestellung, wie sich die Spinbewegung (z.B. Diffusionsprozesse der Spinteilchen) in den gemessenen Signalen bemerkbar macht, hat ihren Ursprung in der klassischen Arbeit von Bloembergen, Purcell und Pound [6]². In einer einfachen, mehr phänomenologischen Beschreibung versuchten sie, ein mikroskopisches Verständnis der Relaxationsraten T_1^{-1} , T_2^{-1} aus den makroskopischen Bloch-Gleichungen zu finden. Dabei stellten sie fest, daß die Breite der NMR-Absorptionslinien mit zunehmender Beweglichkeit der Kerne (unter Umständen drastisch) abnimmt. Die zusätzlichen, schnellen Fluktuationen der magnetischen Wechselwirkungen führen anschaulich zu einer zeitlichen Ausmittelung der einzelnen linienverbreiternden Mechanismen. Diese Linienverengung wird dabei nicht nur durch eine Bewegung der Teilchen hervorgerufen, sondern ist immer zu erwarten, wenn Fluktuationen in den im engeren Sinne für die Breite einer Resonanzlinie verantwortlichen Wechselwirkungen auftreten. Zu nennen ist z.B. die Austauschverengung ("exchange narrowing") als Folge der Austauschwechselwirkungen zwischen (elektronischen) Spins [5].

²Die in dieser Arbeit vorgestellte Theorie wird im folgenden BPP-Theorie genannt.

Diese BPP-Theorie, die die grundsätzlichen physikalischen Aspekte enthält, kann z.B. die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate T_1^{-1} des einfach-exponentiellen Polarisationszerfalls

$$P(t) = P_0 \exp(-T_1^{-1}t) \quad (1.2)$$

für einfachere Systeme (Kristalle, Flüssigkeiten) richtig wiedergeben. In komplexeren Systemen, wie den glasartigen oder nanokristallinen Substanzen und den ungeordneten oder schichtstrukturierten Systemen [7-14], wird vielfach ein Polarisationszerfall beobachtet, der deutlich von der Einfach-Exponentialität abweicht. Die gefundenen Relaxationsraten weisen dabei u.a. Temperatur- und Feldabhängigkeiten auf, die mit der NMR-Theorie von Bloembergen, Purcell, Pound nicht erklärt werden können.

So wurde die grundsätzliche Idee der Linienverengung von verschiedenen Autoren ausgeweitet. Die entwickelten Modelle und empirischen Ansätze lassen sich dabei in zwei Gruppen einteilen. Eine umfassende Zusammenstellung der verschiedenen Methoden gibt der Übersichtsartikel von Hartmann-Boutron [13], der sich u.a. mit den diversen Originalarbeiten zur Theorie der Spin-Gitter-Relaxation und der Meßmethoden mittels radioaktiver Sonden auseinandersetzt.

Die "klassische" Standard-Theorie wurde durch Bloch, Wangsness und Redfield aus dem quantenmechanischen Dichtematrixformalismus [14] hergeleitet und behandelt die fluktuierenden Wechselwirkungen als kleine, zeitabhängige Störung im Vergleich zu den statischen Wechselwirkungen. Die Relaxationszeiten werden auf Spektraldichtefunktionen zurückgeführt, die aus den mikrodynamischen Prozessen in den untersuchten Substanzen abzuleiten sind. Hat man diese Spektraldichten einmal für die wirksamen Feldfluktuationen berechnet, kann man auf allgemeine Beziehungen zur Bestimmung der Relaxationsrate zurückgreifen, die sich aus den diversen Gittersystemen und Spineigenschaften für die relevanten (dipolaren, quadrupolaren, ...) Wechselwirkungen ergeben [15]. Durch diesen "universellen" Charakter der resultierenden Gleichungen wird der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen stark vereinfacht. Jedoch muß berücksichtigt werden, daß neben der Annahme kleiner Störfelder in der Herleitung vorausgesetzt wird, daß die Korrelationen der zum "motional narrowing" führenden Feldfluktuationen in einer endlichen Zeit zerfallen. Die Korrelationszeit muß zudem klein gegen die sonstigen typischen Zeitskalen (Relaxations- bzw. Meßzeit) sein. Eine Betrachtung des Übergangsbereiches, in dem Relaxations- und Korrelationszeiten von derselben Größenordnung sind, ist daher mit dieser Theorie nicht möglich. Des weiteren liefern diese Annahmen in der Standardtheorie generell Relaxationsfunktionen, die mit (1.2) einfach-exponentiell zerfallen. Im Fourier-Raum entspricht dies einer reinen Lorentzkurve.

Eine Möglichkeit, kompliziertere als einfach-exponentielle Relaxationstransienten diskutieren zu können, bietet der komplementäre methodische Zugang. In der stochastischen Theorie der Linienform, die von Kubo, Tomita [16, 17] und von Anderson [18] erstmals vorgestellt wurde, stehen nicht die mikroskopischen Details der Wechselwirkung im Vordergrund; die Relaxation wird als Konsequenz der stochastischen Natur der Fluktuationen beschrieben. Die Vorgehensweise läßt sich so charakterisieren, daß anstelle eines kollektiven Gesamtsystems ein Ensemble voneinander unabhängiger Spins mit zeitlich

fluktuierender Larmorfrequenz $\vec{\omega}(t)$ betrachtet wird. Im klassischen Bild der Spinpräzession entspricht dies formal der Vorstellung, daß die magnetischen Wechselwirkungen eines Spins durch ein effektives, lokales Magnetfeld beschrieben werden, in dem dieses präzessiert.

Im Gegensatz zur Standard-Theorie gehen in diesem theoretischen Ansatz keine prinzipiellen Annahmen über den Bewegungsprozeß und die relevanten Wechselwirkungskorrelationen ein. Im speziellen lassen sich also auch Probleme diskutieren, die sich durch eine langsame Bewegung und eine hohe Korrelation in den Wechselwirkungsfluktuationen auszeichnen. Die Relaxations- und Korrelationszeiten können dabei durchaus vergleichbar sein. Nachteilig wirkt sich in dieser stochastischen Theorie aus, daß die ermittelten Gleichungen keinen universellen Charakter besitzen; für jedes neue System mit seinen speziellen Gitter- und Wechselwirkungsstrukturen und dem vorliegenden Bewegungsprozeß müssen die Grundgleichungen neu gelöst werden.

Im folgenden Kapitel werden die Hauptmerkmale dieser beiden Zugänge anhand verschiedener Arbeiten zur Spin-Spin- und zur Spin-Gitter-Relaxation näher diskutiert. Auch werden neuere Ansätze in der Standard-Theorie vorgestellt, die dem abweichenden Relaxationsverhalten in den glasartigen, ungeordneten Materialien Rechnung tragen wollen.

Bei der Diskussion des Polarisationszerfalls in diesen Substanzen müssen jedoch verstärkt Rücksprung- und Rückkehreffekte, insbesondere bei der Spinbewegung in eingeschränkten Geometrien berücksichtigt werden. Da die resultierenden, starken Korrelationen in den Wechselwirkungen und eine langsame Spindrift vermutlich eine wesentliche Rolle in der Erklärung der von der Standard-Theorie abweichenden Spin-Gitter-Relaxation einnehmen, wird den Überlegungen in dieser Arbeit der stochastische Theorieansatz zugrundegelegt. Zum Abschluß des Kapitels 2 wird ein generelles Modell vorgestellt, in dem sich die einzelnen Spins in einer beschränkten Geometrie ("Subsysteme") bewegen können. Jeder mögliche Platz in diesen "Subsystemen" ist durch eine beliebige, zeitlich konstante Larmorfrequenz charakterisiert. Nach der Mittelung über alle möglichen Bewegungsprozesse ("random walks") innerhalb der "Subsysteme" wird die Polarisation zusätzlich über eine Verteilung der einzelnen Rotationsfrequenzen aber auch der Sprungraten gemittelt. Dies entspricht der inhomogenen Mittelung über das gesamte Subsystemensemble.

In einem ersten einfachen Ansatz für die Spinbewegung können die Spins in den einzelnen "Subsystemen" Sprünge zwischen zwei Plätzen mit beliebig orientierten Magnetfeldern ausführen ("random-two-frequency model" oder im folgenden kurz "RTF-Modell") [19]. Als alternative Bewegungsprozesse in den "Subsystemen" werden ein eindimensionaler random walk der Spinteilchen und die Erweiterung des RTF-Modells um den Spinübergang zwischen den "Subsystemen" diskutiert. Bezüglich der Ensemblemittelung wird zu untersuchen sein, inwieweit diese durch die spezielle Wahl der Frequenz- oder Sprungratenverteilung beeinflusst wird.

Aufgrund der einfacheren Handhabung werden die verschiedenen Modelle und ihre grundlegenden Eigenschaften im Kapitel 3 zuerst für den Fall der transversalen Polarisation (Spin-Spin-Relaxation) diskutiert. Kapitel 4 beschäftigt sich dann mit dem generellen

Verhalten der Spin-Gitter-Relaxation (longitudinale Polarisation) in den vorgestellten Modellen. Das Augenmerk liegt dabei in der Fragestellung, welche bei der transversalen Relaxation gefundenen Merkmale auch in der Erweiterung auf die dreidimensionale Spinrotation eine Rolle spielen. Als Folge dieser Ergebnisse werden Vereinfachungen in den Prozeßgleichungen für bestimmte Grenzfälle nahelegt. Ein Vergleich der erzielten Resultate im RTF-Modell mit Ergebnissen aus μ SR-Messungen wird vorgenommen.

Ein Ziel dieser Arbeit besteht in der Anwendung der stochastischen Theorie auf die typischen NMR-Auswertungen. Hierzu werden in Kapitel 5 das RTF-Modell und das "time-dependent RTF-Modell" speziell auf ihr Langzeitverhalten untersucht. Es können Relaxationsraten bei experimentell relevanten Parametern ermittelt werden, deren Eigenschaften qualitativ mit den klassischen NMR-Theorien übereinstimmen. Erste Hinweise zur Erklärung des abweichenden Relaxationsverhaltens der glasartigen Systeme können ebenfalls gefunden werden. Auch wenn in den Experimenten und diesen Rechnungen der externe Feldanteil die lokalen Felder übersteigt, sei darauf hingewiesen, daß die vorgestellten Theorien gleichwohl für schwache und verschwindende Larmorfelder gültig sind.

Kapitel 2

Die grundlegenden theoretischen Konzepte

2.1 Die "klassische" NMR-Theorie

2.1.1 Die makroskopischen Blochgleichungen

In der klassischen Beschreibung [14] wird die Präzession eines magnetischen Momentes $\vec{S}$ in einem Magnetfeld $\vec{B}$ durch die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma_I \vec{S} \times \vec{B} \quad (2.1)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ_I bestimmt. In einem statischen Magnetfeld $\vec{B}_0$ beschreibt diese Gleichung eine Rotation des magnetischen Momentes mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = -\gamma_I \vec{B}_0$ um dieses statische Feld.

Eine quantenmechanische Beschreibung der Bewegung nichtwechselwirkender Spins erfolgt über die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathbf{I}] \quad (2.2)$$

im Heisenbergbild für den Drehimpulsoperator eines Spins und dem Hamiltonoperator $\mathcal{H}$. Im speziellen Fall, daß das äußere Feld mit der z -Richtung übereinstimmt, gilt z.B. $\mathcal{H} = -\gamma_I \hbar \mathbf{B} \mathbf{I}_z$. Man erhält dann eine zur klassischen Beziehung (2.1) äquivalente Vektorgleichung

$$\frac{d\langle \mathbf{I} \rangle}{dt} = \gamma_I \langle \mathbf{I} \rangle \times \mathbf{B} \quad (2.3)$$

für den Erwartungswert des Drehimpulsoperators. Ohne Kopplung an ein Energiereservoir liefert auch diese Gleichung eine reine Rotation des Spins mit abwechselndem Energieverlust bzw. -gewinn.

Untersucht man die Relaxation der Magnetisierung eines makroskopischen Spinsystems, muß die Energieabsorption durch ein angekoppeltes Wärmebad berücksichtigt werden. Das System strebt einem thermischen Gleichgewichtszustand zu, der durch eine longitudinale Magnetisierung M_0 und verschwindende Magnetisierungen in den transversalen

Raumrichtungen bestimmt sein soll. In Analogie zu den Ratengleichungen für die Besetzungszahlen der entsprechenden nuklearen Spinzustände beschreibt Bloch diesen thermischen Prozeß in seinem phänomenologischen Ansatz durch eine exponentielle Dämpfung gemäß

$$\frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = \frac{M_0 - \langle M_z \rangle}{T_1}, \quad \frac{d\langle M_i \rangle}{dt} = -\frac{\langle M_i \rangle}{T_2} \quad \text{mit: } i = x, y \quad (2.4)$$

T_1 (T_2) bezeichnet die longitudinale (transversale) Relaxationszeit, die charakteristisch für das Erreichen des Gleichgewichtszustandes in der jeweiligen Komponente ist.

Die Kombination der Gleichungen (2.3) und (2.4) beschreibt dann die gekoppelte Entwicklung des Spinensembles. Man erhält die makroskopischen Blochgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d\langle M_i \rangle}{dt} &= \gamma_I (\langle \mathbf{M} \times \mathbf{B} \rangle)_i - \frac{\langle M_i \rangle}{T_2} \\ \frac{d\langle M_z \rangle}{dt} &= \gamma_I (\langle \mathbf{M} \times \mathbf{B} \rangle)_z + \frac{M_0 - \langle M_z \rangle}{T_1} \end{aligned} \quad \text{mit: } i = x, y \quad (2.5)$$

Die eingehenden Relaxationszeiten T_1 und T_2 sind hierbei phänomenologische Parameter, die generell mit den mikroskopischen Details des nuklearen Spinsystems und des thermodynamischen Reservoirs in Beziehung stehen. Die nachfolgend dargestellte Bloch-Wangsness-Redfield Theorie bietet eine einfache Möglichkeit, aus den mikroskopischen Wechselwirkungen und den Eigenschaften des Spinsystems allgemeine Ausdrücke für diese charakteristischen Zeiten zu gewinnen.

2.1.2 Die Bloch-Wangsness-Redfield Theorie

Allgemein wird die zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes eines quantenmechanischen Operators A im Schrödingerbild durch die Bewegungsgleichung

$$\langle \dot{A} \rangle = \text{Sp}\{A \cdot \dot{\rho}\} \quad (2.6)$$

mit der Dichtematrix ρ des Gesamtsinensembles beschrieben; "Sp" bezeichnet die Spurbildung über das Produkt der beiden Operatoren. Die Bewegung der Dichtematrix bestimmt sich aus der quantenmechanischen Liouville-Gleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\mathcal{L}\rho = \frac{i}{\hbar}[\rho, \mathcal{H}] = \frac{i}{\hbar}[\rho, \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{IL}] \quad (2.7)$$

mit dem Liouville-Operator $\mathcal{L}$. Der Hamilton-Operator $\mathcal{H}_I$ beschreibt die statischen Wechselwirkungen der nuklearen Kernspins z.B. aufgrund magnetischer Felder oder elektrischer Feldgradienten. Der zeitabhängige Operator $\mathcal{H}_{IL}$ gibt die fluktuierenden Spingitter-Wechselwirkungen wieder, die die Ursache für die Relaxation des Spinsystems darstellen. Im Festkörper treten sie z.B. infolge von Gitterschwingungen und Diffusionsprozessen auf.

Durch den Übergang ins Wechselwirkungsbild mit

$$\begin{aligned}\rho^*(t) &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_I t\right\} \rho(t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_I t\right\} \\ \mathcal{H}_{IL}^* &= \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_I t\right\} \mathcal{H}_{IL} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_I t\right\}\end{aligned}\quad (2.8)$$

kann die Liouville-Gleichung (2.7) im Rahmen einer gewöhnlichen, zeitabhängigen Störungsrechnung iterativ gelöst werden. Stellt $\mathcal{H}_{IL}$ nur eine kleine Störung im Vergleich zu $\mathcal{H}_I$ dar, erhält man folgende Mastergleichung in zweiter Ordnung in $\mathcal{H}_{IL}^*$ [14]

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\rho^*(0), \mathcal{H}_{IL}^*(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' [[\rho^*(0), \mathcal{H}_{IL}^*(t')], \mathcal{H}_{IL}^*(t)] \quad (2.9)$$

für den Gesamtdichteoperator der Spinzustände und der Gitterfreiheitsgrade.

In der Bloch-Wangsness-Redfield (BWR-)Theorie werden aus der Mastergleichung (2.9) einfache Beziehungen für die Matrixelemente $\rho_{\alpha\alpha}^*$ hergeleitet. Mit diesen lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den bei der Relaxation eingenommenen Spinzuständen berechnen, aus denen dann explizite Aussagen über das Relaxationsverhalten des Spinsystems zu gewinnen sind.

Da $\mathcal{H}_{IL}$ die Wechselwirkung des Kernspins mit allen anderen Spins und dem gesamten Gitter darstellt, ist es eine vernünftige Annahme, daß $\mathcal{H}_{IL}(t)$ einer Zufallsgröße in der Zeit entspricht. Dies findet in der BWR-Theorie in der Idee eines Ensembles solcher Spinsysteme Berücksichtigung, die jeweils durch dasselbe $\mathcal{H}_I$ und einem identischen $\rho(0)$ gekennzeichnet sind. Die Wechselwirkung $\mathcal{H}_{IL}(t)$ soll aber von System zu System variieren, so daß im weiteren eine Mittelung über dieses Systemensemble auszuführen ist. Diese Mittelung über die Gitterfreiheitsgrade entspricht der Projektion des Gesamtdichteoperators auf die Spinzustände; die erhaltenen Matrixelemente $\bar{\rho}_{\alpha\alpha}^*$ wirken nur auf die Spinzustände.

Die Herleitung der Bestimmungsgleichungen für die Matrixelemente vollständig darzulegen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Hierzu muß auf die Fachliteratur (z.B. [14, 15]) verwiesen werden. Einige für die weiteren Überlegungen wesentlichen Größen und Annahmen sollen aber stichpunktartig aufgeführt werden.

Wichtig in der generellen Diskussion der Relaxationsphänomene mit dieser Standard-Theorie ist die allgemeine Korrelationsfunktion

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(t, \tau) = \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_{IL}(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{IL}(t + \tau) | \alpha' \rangle} \quad (2.10)$$

und ihre Fourier-Transformierte, die Spektraldichte

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_{IL}(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{IL}(t + \tau) | \alpha' \rangle} \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (2.11)$$

Betrachtet man eine stationäre Störung $\mathcal{H}_{IL}^*(t)$, stellt sich die Ensemblemittelung in (2.10) und entsprechend $G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ unabhängig von der Zeit t dar. Dann ist die Ensemblemittelung einer Zeitmittelung äquivalent, d.h. das System ist ergodisch. Des weiteren wird angenommen, daß die Korrelationsfunktion schnell auf Null abfällt, wenn die Zeitskala τ

eine kritische Zeit τ_c übersteigt. Dann kann man sich in der Diskussion auf Zeiten $t \gg \tau_c$ beschränken, was u.a. eine Ausdehnung der Integration in (2.9) auf $\tau = \infty$ erlaubt.

Allgemein gibt man den Wechselwirkungshamiltonian $\mathcal{H}_{IL}$ in seiner irreduziblen Tensordarstellung wieder.

$$\mathcal{H}_{IL}(t) = \sum_{q=-l}^l F_q^{(l)}(t) T_q^{(l)} \quad (2.12)$$

Die fluktuierenden Felder $F_q^{(l)}(t)$ werden durch die Gitter- und Bewegungsparameter bestimmt, während $T_q^{(l)}$ die Tensorkomponenten des Spinoperators bezeichnet. Die explizite Darstellung der einzelnen Terme wird durch die zu berücksichtigende Wechselwirkung der Spins untereinander oder mit den äußeren Feldern definiert.

Setzt man die Tensordarstellung (2.12) in die Korrelationsfunktion $G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau)$ (2.10) ein, ist die Ensemblemittelung ausschließlich auf die fluktuierenden Felder zu beziehen. Dies legt die Definition einer Korrelationsfunktion der Wechselwirkung $g_{qq'}(\tau)$ über

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \sum_{qq'} \langle \alpha | T_q^{(l)} | \beta \rangle \langle \beta' | T_{q'}^{(l)} | \alpha' \rangle \underbrace{F_q^{(l)}(0) F_{q'}^{*(l)}(\tau)}_{\equiv g_{qq'}(\tau)} \quad (2.13)$$

und einer entsprechenden Spektraldichte der Wechselwirkung

$$j_{qq'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g_{qq'}(\tau) \exp(-i\omega\tau) \quad (2.14)$$

nahe. Grundsätzlich übertragen sich die oben angeführten Eigenschaften von $\mathcal{H}_{IL}(t)$ bzw. $G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau)$ auf die fluktuierenden Felder $F_q^{(l)}(t)$ bzw. $g_{qq'}(\tau)$.

Die BWR-Theorie führt schließlich auf folgende Bewegungsgleichung der einzelnen Matrixelemente des Spindichteoperators

$$\frac{d\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \exp(i[\alpha - \alpha' - \beta + \beta']t) \cdot \bar{\rho}_{\beta\beta'}^*(0) \quad (2.15)$$

mit der Größe

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \frac{1}{2\hbar^2} [J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha' - \beta') + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha - \beta) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma - \beta) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\gamma - \beta')] \quad (2.16)$$

Die Gleichung (2.15) setzt die Ableitung $d\bar{\rho}^*(t)/dt$ zu Zeiten $t \gg \tau_c$ mit $\bar{\rho}^*(0)$ in Beziehung. Dies entspricht prinzipiell dem ersten Term einer Potenzreihenentwicklung, für deren Konvergenz $\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(t) \simeq \bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(0)$ gelten muß. Dies impliziert die Bedingung

$$\frac{1}{R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}} \gg t \gg \tau_c, \quad (2.17)$$

die die Ersetzung von $\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(0)$ durch $\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(t)$ in (2.15) erlaubt. So erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{d\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \exp(i[\alpha - \alpha' - \beta + \beta']t) \cdot \bar{\rho}_{\beta\beta'}^*(t), \quad (2.18)$$

die die Berechnung von $\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(t)$ zu Zeiten erlaubt, bei denen $\bar{\rho}_{\alpha\alpha'}^*(t)$ nicht mehr mit dem Wert bei $t = 0$ vergleichbar ist.

Die physikalische Bedeutung der Bedingung (2.17) besteht darin, daß in keiner Phase der Spinentwicklung Informationen über Zeitintervalle "abgefragt" werden, die mit τ_c vergleichbar sind. Des weiteren sollte sich die Spindichtematrix in diesem Zeitintervall nicht zu stark ändern. Dies impliziert, daß $T_1, T_2 \gg \tau_c$.

Ausgehend von der allgemeinen Bewegungsgleichung (2.6) lassen sich mit der Differentialgleichung (2.18) explizite Bestimmungsgleichungen für die Erwartungswerte eines Operators A herleiten¹. Z.B. ergibt sich für den Erwartungswert der transversalen Magnetisierung [14]

$$\frac{d\langle M_x \rangle}{dt} = \sum_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \left(\frac{i}{\hbar} [\bar{\rho}, \mathcal{H}_I]_{\alpha\alpha'} + R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \bar{\rho}_{\beta\beta'} \right) \langle \alpha | M_x | \alpha' \rangle \quad (2.19)$$

Obwohl es nicht offensichtlich erscheint, entspricht die rechte Seite im allgemeinen einer Linearkombination von $\langle M_x \rangle$, $\langle M_y \rangle$ und $\langle M_z \rangle$. Der erhaltene Satz von Differentialgleichungen weist Ähnlichkeiten zu den makroskopischen Blochgleichungen (2.5) auf und führt somit generell zu einem einfach-exponentiellen Relaxationszerfall.

Dies läßt sich verdeutlichen, wenn man z.B. die magnetische Dipolwechselwirkung

$$\mathcal{H}_{IL}(t) = -\gamma_I \hbar \sum_q B_q I_q \quad , \quad q = x, y, z \quad (2.20)$$

mit der magnetischen Induktion B_q [2] und den Drehimpulsoperatoren I_q als Störung betrachtet. Der stationäre Hamiltonian $\mathcal{H}_I$ entspricht der Zeeman-Wechselwirkung der einzelnen Spins mit einem äußeren Magnetfeld B_0 und der Larmorfrequenz ω_0

$$\mathcal{H}_I = -\hbar \gamma_I B_0 I_z = -\hbar \omega_0 I_z \quad (2.21)$$

Die Zustände α in (2.18) charakterisieren die Eigenzustände dieses Zeemanterms mit $\alpha = \omega_0 m$ ($m = -I, -I+1, \dots, I$).

Im weiteren wird vereinfachend angenommen, daß die Fluktuationen der drei Feldkomponenten unabhängig voneinander sind, d.h.

$$g_{qq'}(\tau) = \hbar^2 \gamma_I^2 \overline{B_q(0) B_{q'}^*(\tau)} = 0 \quad \text{mit } q \neq q' \quad (2.22)$$

Diese Annahme ist z.B. erfüllt, wenn das Zufallsfeld ausschließlich die beiden Werte $\pm |B_q|$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt.

In diesem speziellen Fall gewinnt man aus den Bewegungsgleichungen (2.6), (2.9) und (2.18) die Differentialgleichungen für die Erwartungswerte der Drehimpulsoperatoren (siehe z.B. [14]).

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_x \rangle}{dt} &= \gamma_I (\langle \mathbf{I} \times \mathbf{B}_0 \rangle_x - \frac{1}{2} [j_{yy}(\omega_0) + j_{zz}(0)] \langle I_x \rangle) \\ \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= \gamma_I (\langle \mathbf{I} \times \mathbf{B}_0 \rangle_z - \frac{1}{2} [j_{xx}(\omega_0) + j_{yy}(\omega_0)] \langle I_z \rangle) \end{aligned} \quad (2.23)$$

¹Dabei werden in der Redfield-Theorie, z.B. in der Herleitung der Gleichung (2.18), alle schnell oszillierenden Terme vernachlässigt (Säkularnäherung).

Der quantitative Vergleich mit den Bloch-Gleichungen (2.5) für $M_0 = 0$ führt dann zu folgenden Beziehungen für die Relaxationsraten:

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &= \frac{1}{2} [j_{xx}(\omega_0) + j_{yy}(\omega_0)] \\ T_2^{-1} &= \frac{1}{2} [j_{yy}(\omega_0) + j_{zz}(0)] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Wie diese Gleichungen verdeutlichen, wird die longitudinale Relaxation (T_1 -Prozeß) durch die x - und y -Komponente des mit der Larmorfrequenz rotierenden Magnetfeldes bestimmt. Dies wird verständlich, wenn das Problem ins mit ω_0 rotierende Bezugssystem transformiert wird. Die notwendige Änderung in der z -Magnetisierung wird dann durch "statische" Felder in der x - bzw. y -Richtung bewirkt. Diese im rotierenden System als "statisch" zu bezeichnenden Komponenten oszillieren im Laborsystem mit der Frequenz ω_0 . Entsprechend rufen "statische" y - oder z -Felder (im rotierenden Bezugssystem) einen Zerfall der x -Magnetisierung (T_2 -Prozess) hervor. Dies entspricht im Laborsystem einem Magnetfeld in z -Richtung bei der Frequenz $\omega = 0$ und einem y -Feld, das mit ω_0 oszilliert.

Das zeitliche Verhalten der longitudinalen Polarisation ergibt sich, wie angedeutet, durch die einfach-exponentielle Funktion

$$P(t)_{dip.} \sim \exp\{-t/T_1\} \quad (2.25)$$

Analog lassen sich allgemeine Beziehungen für die Relaxationsraten und Polarisationszerfälle für verschiedene Störungen $\mathcal{H}_{IL}(t)$ aus der BWR-Theorie herleiten². Dabei wird in der Realität häufig mehr als ein Übergang zwischen den Spinzuständen für die Relaxation wichtig; u.a. werden Spektraldichten bei $2\omega_0$ etc. bedeutsam. So erhält man für eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung [10]³ bei gleichen Sonden- und Wirtskernen, die bei der durch die Diffusion der Spinatome begründeten Relaxation bedeutsam ist, einen einfach-exponentiellen Polarisationszerfall mit der Rate

$$T_1^{-1} \sim [j_{11}(\omega_0) + j_{22}(2\omega_0)] \quad (2.26)$$

2.1.3 Das Standard-NMR-Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP-Ansatz)

Will man die allgemeinen Beziehungen für die Relaxationsraten wie (2.24) oder (2.26) auf bestimmte Systeme anwenden, ist es zur Berechnung der jeweiligen Spektraldichten erforderlich, eindeutige Informationen über die wirksamen Wechselwirkungen und Feldfluktuationen zu gewinnen. Auch bei Kenntnis der physikalischen Natur der Fluktuationen bereitet es oft mathematische Probleme, die konkrete Korrelationsfunktion zu finden. Häufig hilft dann nur ein "geeigneter" Näherungsansatz weiter.

²Einen Überblick liefert z.B. das Buch von Abragam [15].

³Hierfür gilt $q = -2, \dots, 2$ in (2.12).

Ein erster, phänomenologischer Ansatz für $g_{qq'}(\tau)$ wurde von Bloembergen, Purcell und Pound [6] vorgestellt. Sie schlugen einen exponentiellen Zerfall der Wechselwirkungskorrelationen

$$g_{qq'}(\tau) = \delta_{qq'} \overline{F_q(0)^2} \exp\{-|\tau|/\tau_c\} \quad (2.27)$$

mit der Zeitkonstanten τ_c vor. Diese Korrelationsfunktion ist für den Fall korrekt, daß das Zufallsfeld $F_q(\tau)$ nur zwei verschiedene Werte $\pm f_q$ annimmt⁴ und zwischen diesen Werten Übergänge stattfinden, deren Rate unabhängig von der zeitlichen Dauer seit dem letzten Übergang ist [14].

Der Ansatz (2.27) führt über (2.14) auf die lorentzförmige Spektraldichte

$$j_{qq'}(\omega) = \delta_{qq'} \overline{F_q(0)^2} \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.28)$$

Diese Spektraldichte der Wechselwirkung liefert für das Problem der magnetischen Dipolwechselwirkung (2.24) mit $j_{xx} = j_{yy}$ die Relaxationsrate

$$T_1^{-1} = 2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (2.29)$$

Im Falle der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (2.26) folgt die Beziehung

$$T_1^{-1} \sim \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \quad (2.30)$$

Eine typische Darstellung der Resultate aus den experimentellen Relaxationsuntersuchungen ist die doppeltlogarithmische Auftragung der Spektraldichte bzw. der Relaxationsrate über die Korrelationszeit. Wird ein entsprechender Plot für die Rate T_1^{-1} aus (2.29) durch ein Maximum bei $\omega_0 \tau_c = 1$ gekennzeichnet (Abb. 2.1), verschiebt sich dieses bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (2.30) zu kleineren Korrelationszeiten ($\omega_0 \tau_c = 0.62$). Aus beiden Wechselwirkungsproblemen ergeben sich für die Grenzfälle $\omega_0 \tau_c \ll 1$ und $\omega_0 \tau_c \gg 1$ die wichtigen Beziehungen

$$T_1^{-1} \sim j_{qq}(\omega_0) \sim \begin{cases} \tau_c & \omega_0 \tau_c \ll 1 \\ (\omega_0^2 \tau_c)^{-1} & \omega_0 \tau_c \gg 1 \end{cases} \quad (2.31)$$

Untersucht man das Problem eines diffundierenden Spins, kann die Korrelationszeit z.B. als mittlere Verweilzeit des Spins auf einem Platz angesehen werden. Die dabei auftretende Temperaturabhängigkeit läßt sich häufig durch einen Arrheniusansatz

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (2.32)$$

beschreiben. E_a ist die Aktivierungsenergie für die Überwindung der in der speziellen Bewegung wichtig werdenden Potentialbarrieren, und τ_0 entspricht formal der Verweilzeit im Limes $T \rightarrow \infty$. In diesem Ansatz bestimmt demnach die Aktivierungsenergie die Steigungen des symmetrischen Ratenpeaks in der Abb. 2.1. Der Grenzfall $\omega_0 \tau_c \ll 1$

⁴Diese Situation liegt z.B. vor, wenn F_q ein Magnetfeld beschreibt, das durch einen Spin $I = 1/2$ erzeugt wird, der zwischen den beiden Zuständen $m_I = \pm 1/2$ springt.

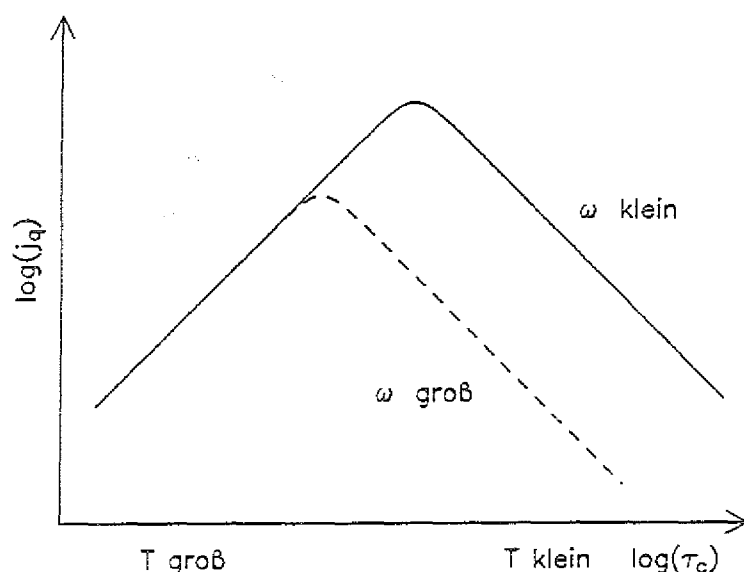


Abbildung 2.1: Doppeltlogarithmische Darstellung der Spektraldichte j_{qq} (2.28) im BPP-Modell in Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ_c und der Frequenz ω .

entspricht dann dem Bereich hoher Temperaturen, während die zweite Entwicklung in (2.31) für tiefe Temperaturen gültig ist.

Ein weiteres wichtiges Merkmal des BPP-Ansatzes ist die Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate, wie sie in Abb. 2.1 auf der Tieftemperaturflanke deutlich wird. Quantitativ erhält man aus (2.31) ein quadratisches Potenzgesetz gemäß

$$T_1^{-1} \sim \omega_0^{-\beta} \quad \text{mit: } \beta = 2 \quad (2.33)$$

Im Bereich des "extreme motional narrowing" (Hochtemperaturflanke) ist die Relaxationsrate generell magnetfeldunabhängig.

Die BPP-Formeln (2.29) und (2.30) werden häufig zur Anpassung von Meßkurven verwendet. Auch wenn der einfache Ansatz eines Wechsels von F_q zwischen zwei Werten nicht gerechtfertigt sein sollte, ist das BPP-Modell für eine Vielzahl von Aussagen qualitativ gut genug. Insbesondere einfache, kristalline Substanzen mit geordneten Sonden-kernumgebungen zeigen die typischen Merkmale der Frequenzabhängigkeit (2.33) und des symmetrischen Ratenpeaks im "Arrheniusplot", d.h. der logarithmischen Auftragung der Relaxationsrate über der inversen Temperatur (Abb. 2.1).

In vielen experimentellen Untersuchungen an komplizierteren Systemen kann das BPP-Modell jedoch keine zufriedenstellende Beschreibung der ermittelten Daten liefern. Z.B. in glasartigen Substanzen [12] und anderen ungeordneten Systemen (Nanokristalle [21], ...) wird vielfach ein deutlich nichtexponentieller Polarisationszerfall gefunden. Dabei weisen die ermittelten Relaxationsraten ein von dieser Standard-NMR-Theorie abweichendes Verhalten auf, das sich in asymmetrischen Ratenpeaks mit höherer Aktivierungsenergie auf der Hochtemperaturflanke und einer schwächeren Frequenzabhängigkeit mit $\beta < 2$ (in Gleichung (2.33)) auf der Tieftemperaturflanke manifestiert.

2.1.4 "Heuristische" Modelle für die Relaxation in Gläsern / ungeordneten Systemen

In den unterschiedlichsten Arbeiten wird versucht, diesen Abweichungen vom Standardverhalten durch empirische Ansätze für die verschiedenen Größen (Korrelationsfunktionen und -zeiten, Spektraldichte) bzw. entsprechenden Verteilungsfunktionen Rechnung zu tragen. Einige dieser Modelle sollen zum besseren Verständnis der für die weitere Arbeit grundlegenden Problematik kurz skizziert werden.

I) Vogel-Fulcher-Taman-Ansatz

Ein allgemeinerer Ansatz liegt in der empirischen Änderung der Temperaturabhängigkeit im Arrheniusansatz (2.32) durch Vogel, Fulcher und Taman (VTF-Ansatz) zu

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\{E_a/k_B(T_0 - T)\} \quad , \quad T_0 < T_g \quad (2.34)$$

T_g ist die Glasübergangstemperatur des Systems, während T_0 keine offensichtliche physikalische Interpretation hat. Diese Beziehung wird vor allem der Tatsache gerecht, daß die Hochtemperaturflanke im "Arrheniusplot" oft keine Gerade ist.

II) Verteilung von Korrelationszeiten

Daß die ungeordnete Struktur in den glasartigen Systemen eine Vielzahl von Bereichen mit unterschiedlichen Sondenkernumgebungen hervorruft, findet in einigen Arbeiten in der Mittelung der Spektraldichte (2.28) über eine Verteilungsfunktion $p(\tau_c)$ von Korrelationszeiten Berücksichtigung⁵. Die Modifikation von (2.29) gemäß

$$T_1^{-1} \sim \int_0^\infty p(\tau_c) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} d\tau_c \quad (2.35)$$

erscheint z.B. in einem statistischen Netzwerk plausibel. Die Auswertung von (2.35) mit der häufig verwendeten Cole-Davidson-Verteilung [22]

$$p(\tau_c) = \begin{cases} \sin(\alpha\pi)/\pi \{\tau_c/(\tau_1 - \tau_c)\}^\alpha & 0 \leq \alpha \leq 1, \quad \tau_c < \tau_1 \\ 0 & \tau_c > \tau_1 \end{cases} \quad (2.36)$$

ergibt eine scheinbare Aktivierungsenergie E_A (αE_A) auf der Hoch-(Tief-)temperaturflanke. τ_1 stellt die maximale Korrelationszeit (Abschneidezeit) dar; die Frequenzabhängigkeit folgt zu $\omega^{-(1+\alpha)}$. Die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten einiger Silikat- und Alkaliboratgläser kann dieser Ansatz formal richtig beschreiben [23]. Weitere Beispiele für die Verteilung $p(\tau_c)$ sind die gaußsche und die log-gaußsche Verteilung sowie die Verallgemeinerung der Cole-Davidson-Verteilung in Form der Tricomi-Zeitfunktion durch Zeidler [24]; auch Faltungen dieser Verteilungsfunktionen [25] werden genutzt.

Gerade bei Relaxationsuntersuchungen in korrelierten Systemen erscheint es sinnvoll, von der einfach-exponentiellen Korrelationsfunktion (2.27) abzugehen. Z.B. in glasartigen Ionenleitern, in denen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen eine Rolle

⁵Vergleiche hierzu die allgemeinen Erläuterungen im Abschnitt 2.1.5.

spielt, und bei der Diffusion in niederdimensionalen Systemen ist eine nichtexponentielle Korrelationsfunktion zu erwarten. Formal sind diese nichtexponentiellen Korrelationsfunktionen mit entsprechenden Verteilungen für die Korrelationszeiten in Beziehung zu setzen [26]. Eine umfassende Übersicht über mögliche Verteilungen findet sich in einer Arbeit von Beckmann [27] bzw. speziell für die Modelle zur diffusionsinduzierten Spingitter-Relaxation in [28].

III) "Coupling model" von Ngai

In diesem Zusammenhang schlägt Ngai eine phänomenologische Erklärung für das nichtexponentielle Abklingen der Korrelation vor [29, 30]. Hiernach regen die Diffusionsprozesse in den komplexen Konfigurationen eine Vielzahl niederfrequenter Moden an, die durch eine Verteilung der niedrigen Anregungsenergien $\rho(\omega)$ charakterisiert sind. Dieser Ansatz führt auf eine Korrelationsfunktion mit gestrecktem Exponenten (Kohlrausch-Williams-Watts- oder kurz KWW-Funktion)

$$g_{qq}(\tau) = g_{qq}(0) \exp \left\{ - \left(\frac{\tau}{\tau_p} \right)^{1-n} \right\}, \quad 0 < n < 1 \quad (2.37)$$

mit der Zeitkonstanten

$$\tau_p = ((1-n)\omega_c^n \tau_c)^{1/(1-n)} \quad (2.38)$$

ω_c bezeichnet die Abschnidefrequenz für die Zustandsdichte der niederfrequenten Anregungen. In Verbindung mit der Beziehung (2.29) für T_1^{-1} liefert die aus (2.14) berechnete Spektraldichte die Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturseite zu $T_1^{-1} \sim \omega^{-2+n}$. Die Steigung auf der Tieftemperaturflanke ergibt sich aus der Aktivierungsenergie E_A , auf der Hochtemperaturflanke aber aus $E_A/(1-n)$.

Zu dem Gesetz (2.37) bemerkt Ngai, daß es eine universelle Beschreibung der strukturellen und magnetischen Relaxationsprozesse in ungeordneten Systemen darstellt.

IV) "Jump relaxation model"

Hinsichtlich einer geeigneteren Spektraldichte versucht Funke [32-36], den Ionentransportprozeß im "jump relaxation model" explizit zu berücksichtigen. Auch wenn das im folgenden skizzierte Modell speziell für Defekte in festen Ionenleitern im Rahmen eines "Debye-Hückel-artigen" Relaxationsprozesses entwickelt wurde, kann es gleichwohl zur Diskussion der Relaxationsphänomene in glasartigen Ionenleitern herangezogen werden [37].

Nach Funke wird der Bewegungsprozeß durch korrelierte Vorwärts-Rückwärtssprünge ("non-random hopping") [36] bestimmt. Die Annahme, daß nach einem erfolgten Sprung des Spins in eine Leerstelle die Umgebung in ein neues Gleichgewicht relaxiert, führt zu einer zeit- und damit frequenzabhängigen Korrelationsrate $\tilde{\Gamma}$

$$\tilde{\Gamma} = \tau_c^{-1} \Re \{ \hat{\phi}(\omega, T) \} \quad (2.39)$$

τ_c entspricht der charakteristischen Zerfallszeit für den einfach-exponentiellen Korrelationszerfall (2.27).

Wie alle Größen des Diffusionsprozesses hängt das Frequenzspektrum $\hat{\phi}(\omega, T)$ explizit von der korrelierten Rücksprungrate $W(t)$ ab.

$$\hat{\phi}(\omega, T) = 1 + \int_0^\infty \dot{W}(t) \exp\{-i\omega t\} dt \quad (2.40)$$

Die Zeitentwicklung von $W(t)$ wird dadurch bestimmt, wie das System in den neuen Gleichgewichtszustand übergeht. Wichtig werden hierbei der normierte Abstand $g(t)$ zwischen dem neuen Platz des gesprungenen Teilchens und dem Minimum des momentanen Potentialkäfigs⁶ sowie die ursprünglichen Barrierenhöhen. Ausgehend von der ursprünglichen Annahme $g(t) \sim \exp\{-t/\tau\}$ werden in neueren Arbeiten realistischere Darstellungen vorgestellt [35], die auf einen markanten, nichtexponentiellen Charakter dieser Größe führen, die approximativ durch ein KWW-Verhalten (2.37) beschrieben werden kann.

Die Einführung der frequenzabhängigen Korrelationsrate $\tilde{\Gamma}$ (2.39) liefert dann eine im Vergleich zum BPP-Modell (2.28) modifizierte Spektraldichte

$$j_{qq}(\omega) = \frac{\tilde{\Gamma}^{-1}}{1 + \omega^2 \tilde{\Gamma}^{-2}} \quad (2.41)$$

die in die verschiedenen Beziehungen für die Relaxationsraten eingeht. In der Diskussion dieser Spektraldichte muß berücksichtigt werden, daß auf kurzen Zeitskalen mehr Sprünge zu sehen sind als in großen Meßfenstern. Wie auch in neueren Monte Carlo Simulationen bezüglich der Hüpfbewegung von Ionen in ungeordneten Strukturen von Maass et al. [38] gezeigt werden konnte, sind demnach nicht alle Sprünge erfolgreich, und nur wenige tragen zur makroskopischen Diffusion bei. Die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung in die Ausgangslage nimmt mit der Zeit in dem Maße ab, wie die Defektwolke der Umgebung relaxiert. Im Grenzfall hoher Temperaturen, wo die strukturelle Relaxation schnell ablaufen sollte, kann so die ungestörte Relaxationszeit des BPP-Modells erwartet werden.

Ein interessanter Aspekt dieses Modells besteht in der möglichen Verknüpfung der dispersiven Wechselstromleitfähigkeit mit der nicht-BPP-artigen Spin-Gitter-Relaxationsrate über das Frequenzspektrum $\hat{\phi}(\omega, T)$ [34]. So lassen sich aus Leitfähigkeitsdaten Spin-Gitter-Relaxationsraten herleiten und mit den entsprechenden Messungen vergleichen, wie für das System $\text{LiCl} \cdot 7 \text{D}_2\text{O}$ gezeigt wird.

Obwohl dieses "jump-relaxation model" auch in anderen Systemen wie den Lithium-Germanat-Gläsern [26] bzw. den Rubidium-Silber-Iodiden [39] einige Eigenschaften qualitativ vorhersagen kann, zeigen detaillierte Auswertungen experimenteller Daten mit dem Modellansatz (2.41) für die Spektraldichte, daß es nicht allgemein anwendbar ist [40]. Vor allem bleibt die Gültigkeit in superionischen Gläsern fraglich, wo diskrete Sprünge nicht die geeignete Beschreibung des Transportmechanismus sein können [41].

⁶Das Einteilchenpotential setzt sich additiv aus dem periodischen Gitterpotential und dem Coulombpotential der umgebenden Ladungsträger zusammen.

V) Modell von Schirmacher und Schirmer

In einem dem "jump-relaxation model" formal ähnlichen Modell versuchen die Autoren, die NMR-Resultate in ionenleitenden Gläsern auf der Basis eines aktivierten Ionensprungmechanismus zu erklären. Unter der Voraussetzung einer Verteilung von Sprungweiten und Barrierehöhen erhalten sie eine frequenzabhängige Hüpftrate $\nu = 1/\tau_c$, mit der sie die Spektraldichte mittels der "effective medium approximation" zu

$$j_{qq}(\omega) = \frac{\nu(\omega)}{f(q)\nu^2(\omega) + \omega^2} \quad (2.42)$$

mit der Strukturfunktion $f(q)$ berechnen ($q \equiv$ Impulsübertrag). Für die Diffusion leichter Teilchen werden mit diesem Ansatz die glastypischen Merkmale von T_1^{-1} bei hohen Temperaturen in $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3$ richtig wiedergegeben [42]. Jedoch muß in diesem Modell die Voraussetzung erfüllt sein, daß eine ausreichend hohe Sondenkonzentration über die Dipol-Dipol-Kopplung zu einer gemeinsamen Spintemperatur im System führt.

VI) "Diffusion-controlled relaxation model"

In neueren Arbeiten diskutieren Elliott und Owens [41, 44] die nukleare Spinrelaxation in glasartigen Ionenleitern und ungeordneten Kristallen im Rahmen eines "diffusion-controlled relaxation (DCR)" Modells. Dabei nehmen sie an, daß der Ionentransport über die Bewegung von Defekten auf dem Zwischengitter erfolgt. Der für das dispersive, dynamische Verhalten beim Ionentransport verantwortliche Relaxationsprozeß findet an eben diesem Zwischengitterplatz des Defektes statt. Ein Ion kann aber nur dann relaxieren, wenn der Relaxationsschritt von einem anderen ankommenden Teilchen getriggert wird.

Vorausgesetzt, daß alle diffundierenden Teilchen zu diesem Triggerprozeß beitragen können, ergibt sich die Korrelationsfunktion

$$g_{qq}(\tau) = c \exp \left\{ -\frac{\tau}{\tau_c'} \right\} \exp \left\{ -\left(\frac{\tau}{\tau_3} \right)^{1/2} \right\} \quad (2.43)$$

mit den beiden charakteristischen Zeiten

$$\frac{1}{\tau_c'} = \frac{1}{\tau_c} + 4\pi DRn, \quad \frac{1}{\tau_3} = 64\pi DR^4 n^2 \quad (2.44)$$

Die Konstante c ($0 < c < 1$) beschreibt den Anteil der unmittelbar bei $t = 0$ relaxierenden Defekte. Des weiteren gehen in diese Beziehungen der Diffusionskoeffizient D des Substrates, die Konzentration n (mobiler) Ionenspezies und der Radius R des Zwischengitterplatzes ein, in dem der Relaxationsprozeß auftritt. τ_c ist die charakteristische Zeit für den einfach-exponentiellen Korrelationszerfall (2.27).

Die aus (2.43) erhaltene Spektraldichte stellt sich als Summe des BPP-Ausdruckes (2.28) mit der Substitution $\tau_c \rightarrow \tau_c'$ und einem zweiten Beitrag dar, der das nicht-BPP-Verhalten ausdrückt. Dieser Korrekturterm tendiert zu Null, wenn 1.) $\omega\tau_c' \ll 1$

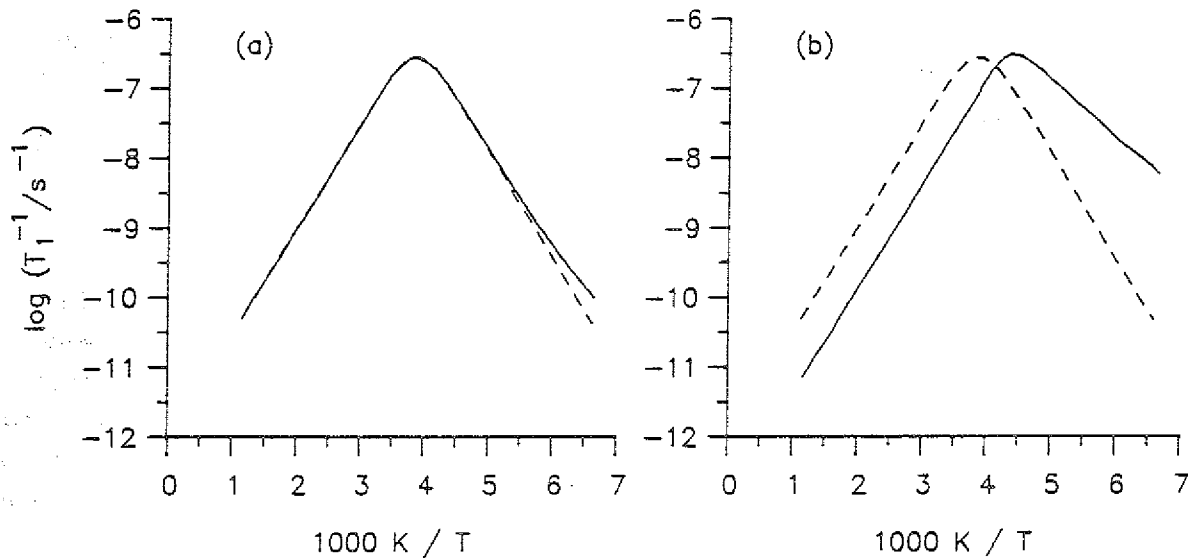


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit von T_1^{-1} für das DCR-Modell mit der Parameterwahl: a) $\tau_c'/\tau_3 = 0.02$ bzw. b) $\tau_c'/\tau_3 = 2$. Die Larmorfrequenz $\omega_0 = 100$ MHz und die Aktivierungsenergie $E_\sigma = 0.3$ eV sind nach [44] gewählt. Die gestrichelten Linien stellen die BPP-Kurve gemäß (2.30) dar.

("Hochtemperaturlimes") oder 2.) $\sqrt{\tau_c'/\tau_3} \rightarrow 0$. Die letztgenannte Bedingung ist gleichbedeutend damit, daß die Konzentration diffundierender, "triggernder" Teilchen vernachlässigbar ist. Ein einfach-exponentieller Relaxationszerfall wird also genau dann erreicht, wenn keine Korrelationen zwischen den verschiedenen Relaxationszentren und -erscheinungen vorliegen [44].

In einer Arrheniusauftragung der mit (2.30) erhaltenen Relaxationsraten über die inverse Temperatur verdeutlicht sich dieser Sachverhalt in einer dem BPP-Verhalten gleichenden Ratenkurve für kleines τ_c'/τ_3 (Abb. 2.2 a). Mit steigendem Verhältnis verschiebt sich diese Kurve zu kleineren T -Werten, so daß die Bedingung für das Ratenmaximum nicht mehr durch $\omega_0\tau_c' = 1$ gegeben wird (vgl. S. 15). Gleichzeitig wird die Ratenkurve in bezug auf das Maximum zunehmend asymmetrisch, die Temperaturabhängigkeit von T_1^{-1} nimmt mit fallendem T ab (Abb. 2.2 b) [44]. Diese Vorhersagen ihres DCR-Modells sehen die Autoren in Vergleichen mit Messungen an diversen Germanatgläsern bestätigt. Insbesondere das Erreichen der BPP-Ergebnisse für abnehmende Ionenkonzentrationen ist aus den Meßdaten zu extrahieren.

Zum Abschluß dieses Abschnittes seien noch die Arbeiten von Sholl et al. erwähnt, die sich mit der nuklearen Spinrelaxation infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder der Wechselwirkung des nuklearen Quadrupolmomentes mit fluktuierenden elektrischen Feldgradienten beschäftigen [45-60]. Unter Berücksichtigung diverser Sprungmodelle für die diffundierenden Teilchen (oder Leerstellen) in den unterschiedlichsten Kristalltypen (FCC, BCC, SC-Einkristalle) und Flüssigmetallen werden die jeweiligen Spektraldichten berechnet. Diese werden vornehmlich durch approximative Polynome dargestellt, deren Koeff-

fizienten numerisch berechnet und tabellarisch aufgeführt sind.

In einer neueren Arbeit diskutieren Korb et al. [62] die dipolare Relaxation in lamellaren Strukturen. Während sich eine Spinspezies in einer unendlichen Ebene bewegt, steht einem zweiten Spin hierzu eine unendliche Schicht endlicher Dicke zur Verfügung. Sie finden u.a. eine Abhängigkeit des Exponenten β in der Magnetfeldabhängigkeit (2.33) von dem Verhältnis des longitudinalen zum transversalen Diffusionskoeffizienten in der Schicht und von deren Dicke.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß alle aufgeführten Modelle einige Eigenschaften der experimentellen Daten für eine spezielle Auswahl von Glassystemen vernünftig wiedergeben können. Gleichzeitig müssen aber Modifikationen in bestimmten Parametergrößen vorgenommen werden, um Abweichungen in anderen Teilaspekten der jeweiligen Auswertungen gerecht werden zu können [44].

Zu bemerken ist außerdem, daß die auftretenden Parameter (teilweise) eine direkte Beziehung zu mikroskopischen, physikalischen Größen vermissen lassen; sie gehen nur als Fitparameter in die Auswertung ein. Teilweise kommen die Autoren hinsichtlich des mikroskopischen Verständnisses der einzelnen Parameter sogar zu unterschiedlichen Aussagen. Z.B. vermuten Elliott und Owens, daß die Aktivierungsenergie auf der Hochtemperaturflanke die mikroskopisch relevante Größe in den Prozessen ist, zumal sie der Leitfähigkeitsaktivierung E_σ in den Ionenleitern entspricht. Im Gegensatz zu Funke und Ngai weisen sie der niedrigeren Aktivierungsenergie auf der Tieftemperaturflanke keine physikalische Bedeutung zu; sie gilt nur als Bestätigung des nichtexponentiellen Verhaltens des Relaxationsprozesses im DCR-Mechanismus.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle sind ausschließlich als Erweiterungen zum einfachen BPP-Ansatz (2.27) zu verstehen. Daß die jeweiligen Ansätze im Rahmen der BWR-Theorie hergeleitet werden, manifestiert sich u.a. darin, daß generell auf die Gleichungen (2.24) oder (2.26) in der Diskussion der Relaxationsrate zurückgegriffen wird. So gelten alle Resultate nur unter der Bedingung (2.17) für die Zeitskalen im Rahmen der Störungstheorie aus Abschnitt 2.1.2. Grundsätzlich bleibt es aber auch fraglich, ob die Beziehungen zwischen T_1^{-1} und den Spektraldichten vernünftig sind.

In den beiden abschließenden Abschnitten zur klassischen Theorie werden nunmehr drei weitergehende Überlegungen vorgestellt, die neue Aspekte in der Diskussion der Spingitter-Relaxation untersuchen. In den eigenen Ansätzen zur Beschreibung des longitudinalen Polarisationszerfalls werden sie zudem eine wichtige Rolle spielen.

2.1.5 Homogene oder inhomogene Mittelung

Bei der Untersuchung der Spinrelaxation in glasartigen Systemen muß berücksichtigt werden, daß die ungeordnete Struktur eine Vielzahl von Bereichen mit unterschiedlichen Sondenkernelumgebungen hervorruft. Wie sich diese Unordnung in der zeitlichen Entwicklung der Kernpolarisation auswirkt, hängt in starkem Maße von der Zeitskala ab, auf der die relevante Spinbewegung untersucht wird.

Dies kann in einfacher Weise verdeutlicht werden, wenn man einen einfach-exponentiellen Polarisationszerfall für jeden Spin zugrundelegt. Hierzu muß die Bedingung (2.17) der

BWR-Theorie für die Korrelationszeit erfüllt sein. Ist die Spinbewegung darüberhinaus schnell genug, so daß im Verlauf der Meßzeit ein Austausch oder eine Kopplung zwischen den einzelnen Sondenspins in den unterschiedlichen Systembereichen möglich ist, kann die Gesamtpolarisation aus dem homogenen Mittel über die Einzelzerfälle

$$P_{hom}(t) = P_0 \exp\{-\langle T_1^{-1} \rangle t\} \quad (2.45)$$

hergeleitet werden. Ein typisches Beispiel für diese Vorgehensweise bietet der im Abschnitt 2.1.4 vorgestellte Ansatz einer Verteilung von Korrelationszeiten (Cole-Davidson-Verteilung).

Wie in der Einleitung skizziert, zeichnet sich die β -NMR-Methode durch verdünnt vorliegende Sondenkerne aus. Obwohl die Spinbewegung möglicherweise schnell genug ist, so daß gemäß der Bedingung (2.17) ein lokal einfach-exponentieller Polarisationszerfall gerechtfertigt ist, findet kein Kontakt zwischen den weiter entfernten Sonden mehr statt. In einem einfachen Ansatz kann hierbei die Entwicklung der Gesamtpolarisation als inhomogenes Mittel über die isolierten Sondenkerne i in den verschiedenen Umgebungen berechnet werden.

$$P_{inh}(t) = P_0 \langle \exp\{-t/T_1^i\} \rangle \quad (2.46)$$

Stöckmann und Heitjans [75] erhalten in diesem Zusammenhang unter Berücksichtigung eines Abstandsgesetzes für die Kopplung der Kernspins an die Relaxationszentren der Nachbarschaft ein nichtexponentielles Abklingen der Relaxation gemäß

$$P_{inh}(t) = P_0 \exp\{-\sqrt{t/T_{1_{inh}}}\} \quad (2.47)$$

Ein solches Verhalten der Kernpolarisation wird u.a. in β -NMR-Messungen an Li-Boratgläsern gefunden [12].

Wie sich zeigt, kann dieses Prinzip der inhomogenen Mittelung das im Abschnitt 2.1.3 beschriebene anomale Relaxationsverhalten der glasartigen Substanzen nur ansatzweise erklären. Dennoch wird es ein generelles Merkmal des in dieser Arbeit untersuchten Modellansatzes darstellen, wie er im Kapitel 2.3 diskutiert wird.

2.1.6 "Allgemeinere" Modelle für die Limites großer/kleiner Larmorfrequenzen

Obwohl moderne Theorien zur Spinrelaxation "nicht-Markovsche" Bewegungsgleichungen für die Spindichtematrix nutzen, werden die Relaxationsfunktionen generell im Limes kurzer Korrelationszeiten hergeleitet; die relevanten Korrelationsfunktionen $g_{qq'}(\tau)$ zerfallen auf Zeitskalen, die kürzer als die Meßzeiten sind. Diezemann und Schirmacher leiten alternativ eine allgemeine, frequenzabhängige Relaxationsfunktion her, ohne auf diese Markov-Approximation in den Korrelationsfunktionen zurückzugreifen [76].

Den Ausgangspunkt bildet die Liouvillegleichung des Gesamtdichteoperators nach (2.7)

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i\mathcal{L}\rho(t) = \frac{i}{\hbar}[\rho(t), \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{IL}] \quad (2.48)$$

für die Hamiltonoperatoren des isolierten Spinsystems $\mathcal{H}_I$, des isolierten Gitters $\mathcal{H}_L$ und der Spin-Gitter-Wechselwirkung $\mathcal{H}_{IL}$. Unter den Annahmen,

- daß keine Rückkopplung der Spins auf das Gitter stattfindet ⁷ und
- daß das System im thermischen Gleichgewicht startet,

wird (2.48) durch eine Mittelung über die Gitterfreiheitsgrade in die Bewegungsgleichung für die Spindichtematrix $\sigma(t)$

$$\frac{d}{dt}\sigma(t) = -i\mathcal{L}'_I\sigma(t) - \int_0^t d\tau \underline{K}(\tau)\sigma(t-\tau) \quad (2.49)$$

überführt. Der Liouville-Operator $\mathcal{L}'_I\sigma \equiv -[\sigma, \mathcal{H}'_I]/\hbar$ berücksichtigt die über die Gitterfreiheitsgrade gemittelten Beiträge aus $\mathcal{H}_I$ und des statischen Termes aus dem Wechselwirkungshamiltonian $\mathcal{H}_{IL}$. Die fluktuierenden Beiträge der Spin-Gitter-Wechselwirkung $\Delta\mathcal{H}_{IL}$ gehen in den Kern $\underline{K}(\tau)$ ein.

Ist das äußere Zeemanfeld B_0 groß genug, um eine Approximation zweiter Ordnung hinsichtlich der Spin-Gitter-Wechselwirkung in diesem Kern zu rechtfertigen, werden Relaxationsfunktionen für Wechselwirkungstensoren zweiter Stufe, d.h. $l = 2$ in (2.12), berechnet. In der Einschränkung auf $I = 1/2$ (Dipolar) und $I = 1$ (Quadrupolar) kann so das Relaxationsverhalten von Observablen untersucht werden, die den generalisierten Bloch-Gleichungen (2.5) genügen ⁸.

Die Autoren erhalten dann explizite Zeitentwicklungen für die verschiedenen Kohärenzordnungen, z.B. für den longitudinalen Relaxationszerfall im Laplace-Raum

$$\langle T_{10}(s) \rangle = [s + K_0^1(s; \omega_0)]^{-1} \langle T_{10}(0) \rangle \quad , \quad K_0^1(s; \omega_0) = \frac{1}{4} C_\lambda^2 \sum_{q=-2}^2 q^2 J_q(s + i q \omega_0) \quad (2.50)$$

mit der Hilbert-Stieltjes Transformierte der Spektraldichte

$$J_q(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{j_{qq}(\omega)}{z - i\omega} \quad (2.51)$$

Die Konstante C_λ ergibt sich aus dem lokalen Wechselwirkungsterm.

Mit $|\omega_0| \gg |s|$ zerfällt die Relaxationsfunktion (2.50) einfach-exponentiell mit der Relaxationsrate

$$K_0^1(0; \omega_0) = T_1^{-1} \quad (2.52)$$

Obwohl diese Ergebnisse auf die Bedingung (2.17) kurzer Korrelationszeiten aus der BWR-Theorie verzichten, muß betont werden, daß alternativ die inverse Larmorfrequenz eine "intrinsische Zeitskala" bestimmt, die für das Auftreten dieses einfach-exponentiellen Polarisationsabfalles verantwortlich zeichnet. Diese generelle Zerfallscharakteristik ist unabhängig von der in (2.51) eingehenden Spektraldichte bzw. Korrelationsfunktion. In [76] wird dieser Aspekt für eine einfach-exponentielle Korrelationsfunktion (2.27) und einen Zerfall mit gestrecktem Exponenten, wie z.B. (2.37), diskutiert. Die Autoren weisen aber

⁷Die Dichtematrix $\rho_L(t)$ der Gitterfreiheitsgrade ist dann zeitunabhängig und kommutiert mit $\mathcal{H}_L$.

⁸Die Autoren bemerken, daß ihr Formalismus auch für allgemeinere Fälle in diesen Wechselwirkungen gültig bleibt.

darauf hin, daß die einfach-exponentielle Polarisationscharakteristik für große Larmorfelder auch für kompliziertere Formen des Korrelationszerfalles gültig bleibt. Bei den typischen Werten von einigen μs für ω_0^{-1} sollte sich die spezielle Form der Korrelation nur auf kurzen Zeitskalen auswirken; die Abweichungen werden aber vermutlich durch andere Meßeffekte überdeckt.

Nach der Diskussion des Relaxationsverhaltens im Hochfeldlimites ist es illustrativ, den entgegengesetzten Grenzfall verschwindender Larmorfelder zu untersuchen. Vorgestellt werden hierzu allgemeinere Überlegungen von Campbell et al. [78-82], die — abweichend von den bisher vorgestellten Modellen — nicht den Dichtematrixformalismus zur Grundlage haben.

Ausgangspunkt der Arbeiten ist die Beobachtung, daß das Relaxationsverhalten von Spingläsern nach einer kleinen Feldänderung im Bereich der Glasübergangstemperatur hochgradig nichtexponentiell ist [77]. Diese Relaxationsantwort ist sogar in allen Materialien beobachtbar, die eine "Glasordnung" aufweisen (wie z.B. Polymere, Dielektrika, Supraleiter, Proteine etc.). Obwohl die jeweiligen mikroskopischen Strukturen stark unterschiedlich sind, zeigt sich in diesen Merkmalen, daß es ein universelles Verhalten auf fundamentaler Basis geben muß [78].

In Anlehnung an eine Arbeit von Ogielsky [82] untersucht Campbell die Relaxation eines Ising-Spinsystems

$$q(t) = \langle S_i(t) S_i(0) \rangle \quad (2.53)$$

als Diffusion der 2^N Vertices eines Hypercubus der Dimension N im Spinphasenraum. Die Relaxation erscheint dann als Folge eines Perkulationsüberganges in diesem Phasenraum. Näher betrachtet entspricht jede Systemkonfiguration des Ising-Spinglases einem Punkt im Phasenraum; ein Spinflip bezeichnet einen Sprung zu einem nächsten-Nachbar-Platz. Bei gegebener Temperatur T führt das System also eine Diffusion zu energetisch erreichbaren Punkten im Phasenraum aus. Die Veränderung der Temperatur spiegelt sich dann in der Änderung der Perkulationswahrscheinlichkeit und somit im Relaxationsverhalten wider [77].

- Für Temperaturen $T > T_{Gr}$ ($\equiv$ Griffiths-Temperatur) sind alle Phasenraumzustände erreichbar; das System ist ergodisch. In dieser kompakten Struktur mit einem großen Cluster zusammenhängender Vertices existiert nur eine charakteristische Zeit [78]. Dies führt auf eine einfach-exponentielle Relaxation von $q(t)$.
- Im mittleren Temperaturbereich ($T_{Gr} > T > T_g$) ist das System nicht mehr ergodisch, bleibt jedoch symmetrisch im Edwards-Anderson-Sinne [83]. Der Phasenraum besitzt eine nicht kompakte, aber noch perkolierende Struktur; große und kleine Cluster gleicher Energie existieren nebeneinander, sind aber durch höhere Energiebarrieren getrennt. In dieser fraktalen Struktur gibt es mehrere charakteristische Zeitskalen, so daß die Relaxation gestreckt-exponentiell wird.

$$q(t) \sim \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \quad (2.54)$$

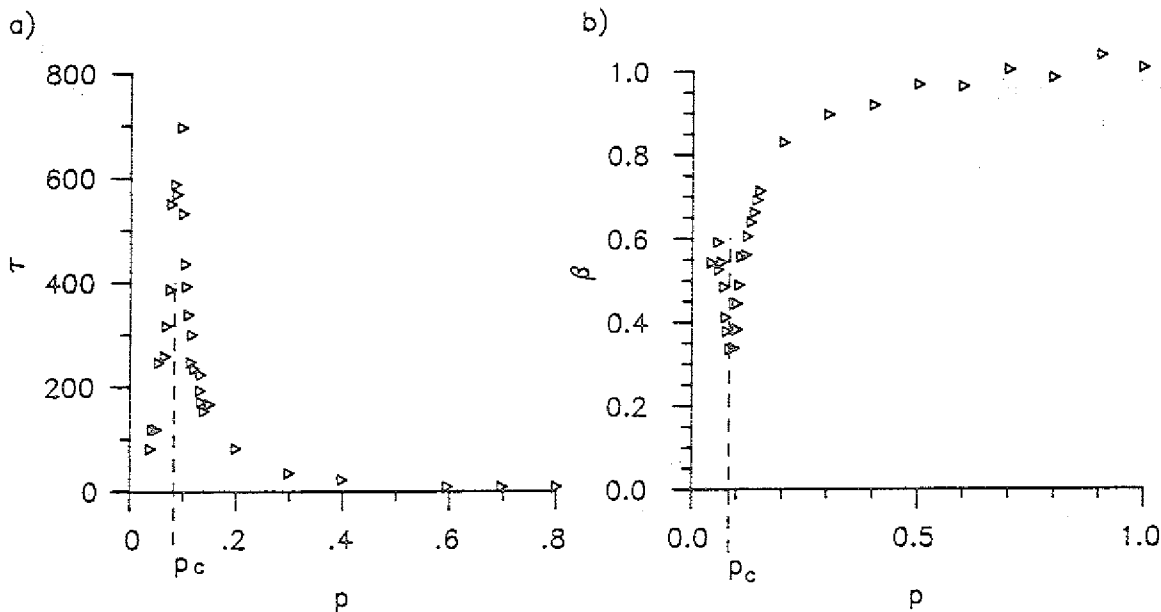


Abbildung 2.3: Darstellung der Relaxationsrate τ (a) und des Exponenten β (b) als Funktion der Konzentration p für den 16-dimensionalen Hypercubus aus [80]. Die Perkolationschwelle ist durch die gestrichelte Linie dargestellt.

Der Grenzwert des Exponenten β bei T_g wird mit einer fraktalen Dimension $\bar{d}$ gemäß $\beta = 2/(2 + \bar{d})$ in Beziehung gesetzt [77]. Für $N > 6$ Spinteilchen gilt $\bar{d} = 4$, so daß $\beta = 1/3$.

- Im Temperaturbereich $T < T_g$ liegt aufgrund der eingesetzten Symmetriebrechung eine vollständig fragmentierte und lokale, nichtkompakte Struktur des Phasenraumes vor. Ausschließlich lokale Spinzustände mit niedrigen Energiebarrieren sind erreichbar. Campbell [77, 78] und Ogielsky [82] vermuten ein durch ein Potenzgesetz

$$q(t) \sim t^{-x} \quad (2.55)$$

bestimmtes Relaxationsverhalten; der Exponent x ist wie β und τ temperaturabhängig. Nahe bei T_g kann er durch den KWW-Exponenten β aus (2.54) ausgedrückt werden [79, 82].

$$x = \frac{\beta}{8 - 2\beta} \quad (2.56)$$

Diese phänomenologischen Ergebnisse konnten durch numerische Simulationen der Diffusion auf einem Hypercubus entsprechend einem Perkolationsproblem bestätigt werden [80]. Die Ergebnisse (Abb. 2.3) zeigen einen einfach-exponentiellen Zerfall von $q(t)$ von $p = 1$ bis $p_a \approx 0.5$. Anschließend fällt der Exponent stetig auf $\beta = 1/3$ ab, bis die Perkolationschwelle p_c^* erreicht wird. Unterhalb der Schwelle steigt der Exponent wieder an. Die Darstellung der Relaxationszeit weist einen Anstieg derselben mit fallendem p auf. Nach Erreichen eines Maximums bei p_c^* nimmt τ wieder ab.

Dieses universelle Verhalten konnte an verschiedenen Relaxationsprozessen in (Spin-) Gläsern untersucht und bestätigt werden [78, 86]. Eine experimentelle Bestätigung bei Systemen mit kernmagnetischer Relaxation steht aber noch aus. Probleme bereiten hierbei die begrenzten Zeit- und Frequenzfenster. Trotz der komplizierteren Phasenräume sollten die obigen Überlegungen aber prinzipiell auf diese Systeme übertragbar sein.

Continento und Malozemoff [87] erzielen hierzu konsistente Ergebnisse aus einer alternativen Vorgehensweise. Sie untersuchen den Zeitzerfall der Magnetisierung beim Abschalten eines schwachen Feldes bei $t = 0$ im Rahmen eines Fraktalmodells. In der Annahme der Existenz einer temperatur- und magnetfeldabhängigen, charakteristischen Clustergröße s ist die Relaxation eines Clusters dieser Länge einfach-exponentiell mit der Relaxationszeit $\tau = \tau_0 s^x$ und einem kritischen Exponent x aus der Spinglastheorie.

Aus der Untersuchung der Relaxation in Anlehnung an das Perkulationsmodell des Phasenüberganges erhalten die Autoren den Zeitverlauf der Magnetisierung aus einfachen Skalenüberlegungen im Langzeitlimit zu

$$M(t) \sim \exp \left\{ - (t/\tau)^{1-n} \right\} \quad \text{mit} \quad n = x/(x + \nu) \quad (2.57)$$

mit einem weiteren kritischen Exponenten ν [87]. Die nähere Untersuchung bestimmter Systeme ergibt dann ebenfalls einen Exponenten $(1 - n) \approx 1/3$ bei T_g .

2.2 Stochastische Theorien

Entspricht die Störungswechselwirkung eines dynamischen Systems einem stochastischen Prozeß, muß die Liouville-Gleichung (2.7) im Phasenraum bzw. im Raum des quantenmechanischen Dichteoperators

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i \{ \mathcal{L}_I + \mathcal{L}_{IL}(t) \} \rho(t) \quad (2.58)$$

ebenfalls als stochastische Gleichung betrachtet werden [88]. Das Ensemblemittel der formalen Integrallösung definiert dann den Relaxationsoperator

$$\Phi(t) = \left\{ \exp \left[-i \mathcal{L}_I t - i \int_0^t \mathcal{L}_{IL}(\tau) d\tau \right] \right\}, \quad (2.59)$$

der die Systementwicklung beschreibt.

Dieser statistische Ansatz liefert ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung physikalischer Systeme, die eine große Zahl von Freiheitsgraden besitzen. Vor allem entsprechende Betrachtungen in der Lösung von Vielteilchenproblemen besitzen ein geeignetes Entwicklungspotential. Hierzu schlugen Kubo, Toyabe [17] und Anderson [18] einen allgemeinen Lösungsweg der stochastischen Liouville-Gleichung vor, bei dem anstelle eines kollektiven Gesamtsystems, wie in der klassischen NMR-Theorie, ein Ensemble voneinander unabhängiger Spins mit zeitlich fluktuierender Larmorfrequenz $\vec{\omega}(t)$ betrachtet wird. Im klassischen Bild der Spinpräzession entspricht dies formal der Vorstellung, daß die magnetischen Wechselwirkungen der Spins durch effektive, lokale Magnetfelder charakterisiert sind, in denen die magnetischen Momente präzessieren.

Die Merkmale dieser Vorgehensweise lassen sich in einfacher Weise anhand der transversalen Spinrotation darstellen.

2.2.1 Einfache Ansätze in der transversalen Spinrelaxation

Betrachtet wird ein Ensemble klassischer Spins, die senkrecht zum Magnetfeld polarisiert sind. Zeigen die Spins zur Zeit $t=0$ in x -Richtung, führt ein in z -Richtung zeigendes Feld $B(t)$ zu einer Rotation des Spins in der x - y -Ebene. Diese Rotation läßt sich nach (2.1) durch die Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}S = i\omega(t) \cdot S \quad (2.60)$$

in der komplexen Ebene mit $|S| = 1$ beschreiben. $\omega(t)$ bezeichnet die Larmorfrequenz, die das Magnetfeld⁹ dem Spin zur Zeit t aufprägt. Im allgemeinen besteht $\omega(t)$ aus einem externen, statischen Anteil ω_0 und einem zusätzlichen lokalen Feld $\omega'(t)$, das durch die spezielle Umgebung dem Spin aufgeprägt wird.

Die Bewegungsgleichung (2.60) läßt sich formal integrieren, und man erhält im mit ω_0 rotierenden Bezugssystem

$$S(t) = \exp \left[i \int_0^t dt' \omega'(t') \right] \quad (2.61)$$

Bei zeitlich konstanter Larmorfrequenz ω' folgt trivialerweise

$$S(t) = \exp (i\omega' t) \quad (2.62)$$

Der Ensemblemittelwert über alle Spins

$$P(t) = \{S(t)\} = \left\{ \exp \left[i \int_0^t dt' \omega'(t') \right] \right\} \quad (2.63)$$

wird als Mittelwert über alle Frequenzmodulationen $\omega'(t)$ angesehen, die die jeweiligen Fluktuationen in den magnetischen Wechselwirkungen charakterisieren. Diese sollen keine systematischen Anteile enthalten, d.h. $\langle \omega'(t) \rangle = 0$.

Beschreibt man die Unordnung in den lokalen Feldern durch eine Gaußverteilung (B.1) für ω' erhält man z.B. im Fall statischer Spins folgende gaußförmige Zeitabhängigkeit der Polarisation

$$P(t) = \{S(t)\}_{\omega'} = \exp \left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2} \right) \quad (2.64)$$

Die Varianz σ der Verteilung geht in diesem Zusammenhang als Maß für diese Unordnung in der lokalen Struktur ein.

Die einfachste Möglichkeit, eine Spinbewegung in die Diskussion einzubeziehen, bietet der Sprungprozeß der einzelnen Spins zwischen zwei Plätzen mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen ω_1 und ω_2 . Da dieses Modell, das von Kubo und Tomita diskutiert wurde [16, 17, 89], in der weiteren Arbeit eine bedeutendere Rolle spielen wird, wird es in Kapitel 3 näher dargestellt.

In einem alternativen Theorieansatz machen Anderson [18] und Kubo, Tomita [17, 90]

⁹Im folgenden werden die Bezeichnungen "Larmorfrequenz" und "Magnetfeld" synonym benutzt.

hinsichtlich der stochastischen Natur von $\omega'(t)$ die Annahme, daß es sich um einen stationären, gaußschen Prozeß mit der Varianz σ handelt. Dieser Ansatz ist z.B. gerechtfertigt, wenn $\omega'(t)$ das Ergebnis vieler schwacher, unkorrelierter Störungen ist. Da in der Kumulantenentwicklung [91] der Polarisations $P(t)$ (2.63) alle Kumulanten höherer als zweiter Ordnung verschwinden, folgt dann unmittelbar

$$P(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle \right] = \exp \left[- \int_0^t dt' \langle \omega'(t') \omega'(0) \rangle (t - t') \right] \quad (2.65)$$

Nimmt man zudem an, daß $\omega(t)$ ein Markov-Prozeß ist, zerfallen diese Korrelationen nach einem Theorem von Doob (siehe z.B. in [91]) wie im BPP-Ansatz (2.27) einfach-exponentiell

$$\langle \omega'(t) \omega'(0) \rangle = \sigma^2 \exp \left\{ -\frac{|t|}{\tau_c} \right\} \quad (2.66)$$

mit der Korrelationszeit τ_c . Dieser Zerfall wird dadurch plausibel, daß nur der exponentielle Abfall (Poisson-Prozeß) keine Gedächtniseffekte enthält (Markov-Prozeß). Die aus (2.65) berechnete Polarisation zeigt aber keinen einfach-exponentiellen Zerfall mehr.

$$P(t) = \exp \left(-\sigma^2 \tau_c^2 [\exp\{-t/\tau_c\} - 1 + t/\tau_c] \right) \quad (2.67)$$

In Abhängigkeit von σ und τ_c lassen sich zwei Grenzfälle diskutieren, die die grundsätzliche Phänomenologie der Linienverengung aufzeigen.

1. In dem "statischen" Grenzfall $\sigma \tau_c \gg 1$ wird die Polarisation vom Verhalten bei Zeiten $t \ll \tau_c$ dominiert. Die langsamen Frequenzfluktuationen spielen eine untergeordnete Rolle, so daß die Fourier-Transformation eine gaußförmige Resonanzkurve $I(\omega)$ mit statischer Linienbreite σ liefert. Im Zeitraum ergibt sich ein gaußförmiger Zerfall mit

$$P(t) \sim \exp \left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2} \right) \quad (2.68)$$

2. Im entgegengesetzten Limes ¹⁰ $\sigma \tau_c \ll 1$ wird die Relaxation vom Verhalten für Zeiten $t \gg \tau_c$ beeinflusst. Dem resultierenden einfach-exponentiellen Polarisationszerfall

$$P(t) \sim \exp(-\sigma^2 \tau_c t) \quad , \quad (2.69)$$

der den Ausmittelungseffekt schneller Fluktuationen verdeutlicht, entspricht im Fourier-Raum eine Resonanzlinie $I(\omega)$ mit Lorentzprofil und reduzierter Breite $\sigma^2 \tau_c$.

Neben diesem Gauß-Markov-Prozeß sind auch nicht-gaußsche Modelle für die stochastische Frequenzmodulation $\omega'(t)$ untersucht worden [18, 90], bei denen $\omega'(t)$ durch instantane Übergänge zwischen mehreren Frequenzen $\omega_1, \dots, \omega_r$ definiert wird. Diese Übergänge werden wiederum durch einen Markov-Prozeß (2.66) mit konstanter Übergangsrate τ_c^{-1} bestimmt [16, 17, 18, 90]. Im sogenannten "strong-collision"-Modell [90] wird z.B. in

¹⁰Silsbee und Hone [93] zeigen, daß diese Bedingung nicht grundsätzlich geeignet ist, die Gültigkeit der folgenden Beziehung (2.69) für die verengte Linienbreite sicherzustellen.

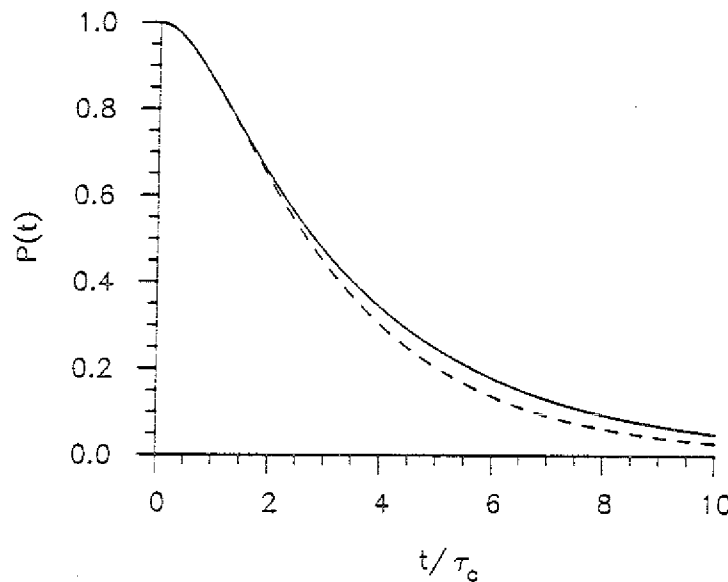


Abbildung 2.4: Polarisationszerfall des Markov-random-walk-Modells aus [95] im Vergleich zum Gauß-Markov-Modell (2.67) (gestrichelte Linie) für den Fall $(\sigma\tau_c)^2 = 0.4$.

einem Poisson-Prozeß jede neue Frequenz, statistisch unabhängig von der vorherigen, einer Gaußverteilung entnommen.

Kubo leitete die Lösung dieses Modells über eine Chapmann-Kolmogoroff-Gleichung aus einer stochastischen Liouville-Gleichung gemäß (2.58) her. Eine alternative Vorgehensweise ist die von Kehr et al. [95] vorgestellte random walk-ähnliche Beschreibung des Problems, die auch in weiteren Modellen dieser Arbeit Anwendung finden wird. Das grundsätzliche Merkmal dieser Methode ist die Aufteilung des Polarisationszerfalls in die Beiträge der Frequenzwechsel mit fester Zahl l .

$$P(t) = \sum_{l=0}^{\infty} \{R_l(t)\}_{\omega'} \quad (2.70)$$

Zum Anteil $\{R_l(t)\}$ tragen also alle Spins bei, die l Sprünge bis zur Zeit t durchgeführt haben.

$$\begin{aligned} \{R_0(t)\}_{\omega'} &= \{\exp(i\omega_1 t)\}_{\omega_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (2.71) \\ \{R_1(t)\}_{\omega'} &= \left\{ \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_c}\right) \exp(i\omega_2(t-t')) \frac{1}{\tau_c} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_c}\right) \exp(i\omega_1 t') \right\}_{\omega_1, \omega_2} \\ &= \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_c}\right) \exp\left(-\frac{\sigma^2(t-t')^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{t'}{\tau_c}\right) \exp\left(-\frac{\sigma^2 t'^2}{2}\right) \\ &\quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Da laut Annahme keine Korrelationen zwischen $\omega_1, \omega_2, \dots$ vorliegen, konnten die Ensemblemittelwerte jeweils einzeln ausgeführt werden.

Die generelle Vorgehensweise dieser Methode zeichnet sich u.a. durch ihre Anwendbarkeit auf verschiedenartige Probleme im Rahmen der stochastischen Theorie aus. Sie bietet z.B. einen einfachen Zugang zur Beschreibung der dreidimensionalen Spinrotation im Zweisprungprozeß in Kapitel 4. Czech [98] konnte mit diesem Verfahren verschiedene Modelle zum Polarisationszerfall diskutieren, der durch einen random walk der Spins von oder zu magnetischen Störstellen bestimmt ist. Des weiteren kann die Mittelung über ein Ensemble von verschiedenen Frequenzen wie im obigen Beispiel transparenter dargestellt werden.

Die Lösung von (2.70) kann im Laplace-Raum exakt berechnet werden [95]. In den Grenzfällen langsamer bzw. schneller Frequenzmodulation liefert das Modell das asymptotische Verhalten der Gleichung (2.67) (siehe den Vergleich in Abb. 2.4). Aber auch das intermediäre Verhalten ähnelt dem Gauß-Markov-Modell für $\omega'(t)$, was nicht zuletzt an den sehr schnell, d.h. exponentiell zerfallenden Frequenzkorrelationen liegt.

Die Resultate dieser ersten Modelle können vielfach zur qualitativen Beschreibung der Linienverengung durch Bewegung in Gasen und Flüssigkeiten herangezogen werden. Die Anwendbarkeit scheint jedoch fraglich, wenn die zeitlichen Frequenzmodulationen durch Diffusions- oder random walk Prozesse auf Gittern hervorgerufen werden. Der hierbei typisch langsamere Zerfall der Frequenzkorrelationen aufgrund möglicher Rücksprung- bzw. Rückkehreffekte wird bei abnehmender Dimensionalität d des zugrundeliegenden Gitters immer bedeutsamer.

Obwohl ein so definierter Prozeß offensichtlich nicht-gaußsisch ist, ist es instruktiv, den Einfluß des langsameren Korrelationszerfalls in niedrigdimensionalen Systemen in Verbindung mit einem Gaußprozeß für $\omega'(t)$ zu untersuchen [100-103]. Ausgehend von dem Problem der Austauschverengung von ESR-Linien quasi ein- bzw. zweidimensionaler Substanzen leiten die Autoren die relevante Korrelationsfunktion $\langle \omega'(t)\omega'(0) \rangle$ aus der einfachen random-walk-Theorie ab.

Mit dem diffusiven Langzeitverhalten

$$\langle \omega(t)\omega(0) \rangle \sim \sigma^2 |t|^{-d/2} \quad (2.72)$$

erhalten sie einen asymptotischen Polarisationszerfall, der schneller als einfach-exponentiell ist.

$$\begin{aligned} P(t) &= \exp[-\text{const } \sigma^2 t^{3/2}] & (d=1) \\ P(t) &= \exp[-\text{const } \sigma^2 t \ln(t)] & (d=2) \end{aligned} \quad (2.73)$$

In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, daß der Gaußprozeß stets zu einem einfach-exponentiellen Zerfall führt, wenn die Frequenzmodulationen so schnell zerfallen, daß eine endliche Korrelationszeit τ_c definiert werden kann.

$$\tau_c = \frac{1}{\langle \omega(0) \rangle^2} \int_0^\infty dt \langle \omega(t)\omega(0) \rangle < \infty \quad (2.74)$$

Daß das Ergebnis (2.73) für $d=1$ zu einem Verhalten führt, das qualitativ zwischen den Grenzfällen (2.68) und (2.69) der Gauß-Markov-Theorie liegt, macht dieses Modell

physikalisch interessant und ist als Konsequenz der Rückkehreffekte zu deuten. Tatsächlich lassen sich hiermit Messungen von ESR-Linien an eindimensionalen Systemen relativ gut beschreiben [100, 101].

In den dargestellten Modellen wurde der Polarisationszerfall voneinander unabhängiger Spins betrachtet; dies kann im Fall vieler wechselwirkender Spins nur als Näherung verstanden werden. Eine detaillierte Theorie für die Spinkorrelationsfunktion austauschgekoppelter Spins in $d = 1$ und $d = 2$ wurde von Reiter und Boucher [103] entwickelt. Ihre selbstkonsistente Theorie liefert einen exponentiellen Zerfall der Spinkorrelationsfunktion, wobei diese auf die dipolare Wechselwirkung der Spins und nicht, wie in den vorgestellten Modellen, auf die Wechselwirkung der Spins mit dem Wirtsgitter zurückzuführen ist. Aufgrund der geringen Sondenkernkonzentration in der μ SR- und β -NMR-Methode ¹¹ braucht diesem Punkt in den eigenen Modellen keine weitere Bedeutung beigemessen zu werden.

Ogleich die bisherige Annahme eines Gaußprozesses physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert, stellt sich die Frage, inwieweit diese Näherung zur Beschreibung des tatsächlichen Polarisationsverhaltens herangezogen werden kann. Hierzu lassen sich aus einer Arbeit von Czech und Kehr [104] zwei Aussagen extrahieren.

1. Grundsätzlich stellt die Näherung (2.65) zu allen Zeiten t eine untere Grenze für den tatsächlichen Polarisationszerfall dar.
2. Wie auf S. 29 angedeutet ist, entstammt die gaußsche Näherung (2.65) dem ersten Term einer Kumulantenentwicklung [16, 91] des zugrundeliegenden Bewegungsprozesses, d.h. einer Entwicklung für kurze Zeiten t . Der zeitliche Bereich, in dem der Polarisationszerfall mit einer bestimmten Ordnung k der Entwicklung noch gut wiedergegeben wird, vergrößert sich mit abnehmender Varianz σ der betrachteten Frequenzverteilung, die als Maß für die Unordnung des Systems eingeht. Wächst diese Unordnung an, werden feinere Details der Bewegung und der dadurch bedingten Frequenzkorrelationen entsprechend früher wichtig. Berücksichtigt der Gaußprozeß nur Korrelationen aufgrund einfacher Rückkehreffekte zu den Gitterplätzen, gehen in die Kumulanten der Ordnung k sowohl Korrelationen durch einfache Rückkehr zu k verschiedenen Plätzen als auch solche durch mehrfache ($2k$ -fache) Besuche auf einzelnen Plätzen ein.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß der Ansatz eines Gaußprozesses, die Markov-Natur des random walk Prozesses und der langsame Zerfall von $\langle \omega'(t)\omega'(0) \rangle$ im Hinblick auf das Theorem von Doob [91] inkonsistent sind. In dieser Hinsicht untersuchen Czech und Kehr [98, 104, 105] eingehend das Modell, bei dem einzelne Spinteilchen auf einem Gitter mit zufälligen Rotationsfrequenzen ω_i einen random walk ausführen. Aufgrund des speziellen Interesses an diesem Modell wird es im Kapitel 3.3 näher skizziert.

¹¹Siehe die Darstellung der Meßmethoden in der Einleitung.

2.2.2 Erste Modelle und Theorien zur longitudinalen Relaxation

In der Verallgemeinerung auf beliebig orientierte und beliebig starke Magnetfelder wird die Rotation eines Spins im Magnetfeld $\vec{B}(t)$ mit der Larmorfrequenz $\vec{\omega}(t)$ durch die klassische Beziehung

$$\frac{d}{dt}\vec{S}(t) = \vec{\omega}(t) \times \vec{S}(t) \equiv \underline{\underline{\Omega}}(t) \cdot \vec{S}(t) \quad (2.75)$$

beschrieben. Die Größe $\underline{\underline{\Omega}}(t)$ bezeichnet die antisymmetrische Rotationsmatrix

$$\underline{\underline{\Omega}} \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

Ähnlich wie im transversalen Problem (2.62) erhält man bei zeitlich konstanter Larmorfrequenz die triviale Lösung

$$\vec{S}(t) = \exp(\underline{\underline{\Omega}}t) \cdot \vec{S}_0 \quad (2.77)$$

Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit in der Untersuchung der longitudinalen Spinrelaxation liegt, wird die anfängliche Polarisierung des klassischen Spinensembles parallel zu einem äußeren Feld $\vec{\omega}_0$ eingestellt (T_1 -Prozeß). Wählt man $\vec{\omega}_0 = \omega_0 \vec{e}_z$, bedeutet dies $\vec{S}(t=0) \equiv \vec{e}_z$. Im Rahmen der stochastischen Theorie wird das auf die Spins wirkende Magnetfeld $\vec{\omega}$ dann neben diesem statischen Feld $\vec{\omega}_0$ durch den lokalen, stochastischen Anteil $\vec{\omega}'(t)$ bestimmt.

In einem ersten Ansatz untersuchten Kubo und Toyabe [108] die Spinrelaxation für das Problem statischer Spinteilchen. Da die effektiven, lokalen Felder entsprechend zeitlich konstant sind, erhalten sie aus (2.77) die einfache Bewegungsgleichung

$$S_z(t) = \frac{\omega_z^2}{\vec{\omega}^2} + \frac{\vec{\omega}^2 - \omega_z^2}{\vec{\omega}^2} \cos(|\vec{\omega}|t) \quad (2.78)$$

für die longitudinale Spinrichtung.

Unter Berücksichtigung einer Gaußverteilung für die lokalen Felder ω_i ($i = x, y, z$) mit gleicher Breite σ führt die Frequenzmittelung — in Abhängigkeit des äußeren Feldes — auf den folgenden longitudinalen Polarisationszerfall (vergleiche auch Anhang E.1)¹².

• Nullfeld-Fall ($\langle \vec{\omega} \rangle = 0$):

$$g_{KT}(t) = \{S_z(t)\}_{\vec{\omega}} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \sigma^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma^2 t^2\right) \quad (2.79)$$

• longitudinales Feld ($\langle \omega_z \rangle = \omega_0$, $\langle \omega_x \rangle = \langle \omega_y \rangle = 0$):

$$g_{KT}(t) = 1 - \frac{2\sigma^2}{\omega_0^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma^2 t^2\right) \cos(\omega_0 t) \right] + \frac{2\sigma^4}{\omega_0^3} \int_0^t d\tau \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma^2 \tau^2\right) \sin(\omega_0 \tau) \quad (2.80)$$

¹²Diese Lösungen werden im folgenden auch Kubo-Toyabe- (KT-) Funktionen genannt.

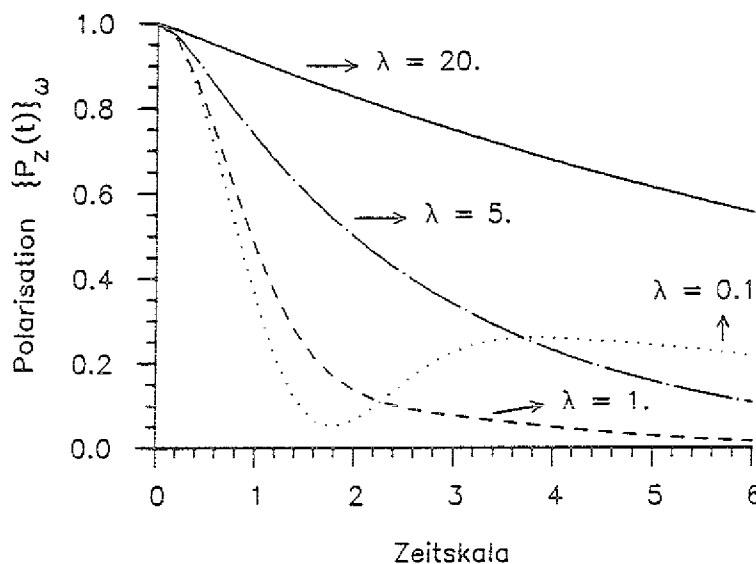


Abbildung 2.5: Lösung des "strong-collision model" (2.81) für verschiedene Sprungraten λ im Nullfeldfall [109].

Wesentliches Merkmal des Zerfallsverhaltens im Nullfeldfall ist eine generelle Rückkehr der Polarisation auf den asymptotischen Wert $1/3$. Das Auftreten eines äußeren Feldes ω_0 führt auf einen höheren Wert; dieser strebt für große Larmorfelder dem Wert 1 zu [109].

Eine erste Erweiterung des Modells auf dynamische Situationen von Kubo und Toyabe [108] erfolgt im Rahmen eines Gauß-Markov Prozesses, d.h. der Ansatz (2.66) gilt unabhängig voneinander für jede Feldrichtung $\omega_i(t)$, $i = x, y, z$. Wie im transversalen Fall sind die erhaltenen Lösungen qualitativ mit den Ergebnissen eines "strong-collision" Modells vergleichbar, das von Hayano et al. [109] für den longitudinalen Polarisationszerfall diskutiert wurde. Da letzterer Ansatz im weiteren eine größere Bedeutung erlangen wird, wird nur dieser Prozeß näher diskutiert.

In Anlehnung an den transversalen Ansatz von Kehr et al. [95] auf S. 30 erhalten Hayano et al. folgende Bewegungsgleichung für die gemittelte longitudinale Spinkomponente

$$P_z(t) = g_{KT}(t) \exp\{-\lambda t\} + \int_0^t dt' g_{KT}(t-t') \exp\{-\lambda(t-t')\} \lambda g_{KT}(t') \exp\{-\lambda t'\} + \dots \quad (2.81)$$

mit der Sprungrate $\lambda = 1/\tau_z$ und der statischen Relaxationsfunktion $g_{KT}(t)$ aus (2.79) bzw. (2.80). Die Bewegungsgleichung läßt sich im Laplace-Raum exakt lösen und numerisch in den Zeitraum transformieren [110]; entsprechende Rechnungen für vier verschiedene Sprungraten λ und $\omega_0 = 0$ sind in Abb. 2.5 geplottet.

Für einen langsamen Sprungprozeß ($\lambda = 0.1$) ist noch annähernd das statische Kubo-Toyabe-Verhalten erkennbar; die Rückkehr zum asymptotischen Wert $1/3$ wird jedoch unterdrückt. Wie auf S. 162 im Anhang D.2 hergeleitet wird, ergibt sich ein asymptotisch

einfach-exponentieller Zerfall

$$P_z(t) = \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2}{3}\lambda t\right) \quad (2.82)$$

Bei $\lambda \simeq \sigma$ verschwindet dann das charakteristische Minimum der statischen Relaxationskurve. Für $\lambda \gg \sigma$ wird der Polarisationsabfall entsprechend dem asymptotischen Verhalten

$$P_z(t) = \left(1 - \frac{2\sigma^2}{\lambda^2}\right) \exp\left(-\frac{2\sigma^2}{\lambda}t\right) \quad (2.83)$$

immer langsamer ("motional narrowing")¹³.

Sowohl die statische Theorie von Kubo-Toyabe als auch das "strong-collision" Modell von Hayano et al. sind für die weitere Arbeit von genereller Bedeutung. Aus diesem Grund werden weitere Eigenschaften der Lösungen (2.79)-(2.83) an den Stellen vorgestellt, wo sie im Vergleich mit eigenen Rechnungen von Bedeutung sind. Z.B. wird in Kapitel 4 auf die allgemeine Darstellung des "strong-collision" Modells im Laplace-Raum näher eingegangen.

Generell läßt sich festhalten, daß obige Gleichungen sowie weitere spezielle Ableitungen dieser theoretischen Ansätze zufriedenstellend mit μ SR-Messungen zur longitudinalen Spin-Gitter-Relaxation an ZrH_2 [109] und MnO , MnSi [111, 112] verglichen werden können.

2.2.3 Diskussionen zu den Theorien von Kubo-Toyabe und Hayano

Die Annahme lokaler, isotroper Zufallsfelder in der statischen Kubo-Toyabe-Theorie auf S. 33 kann nur eine erste Approximation des tatsächlichen Wechselwirkungseinflusses darstellen. Deswegen versuchen Meier, Celio et al. [115, 116, 117], die innere Dynamik des nuklearen Spinsystems zu beschreiben, welches mit dem Sondenteilchen (Myon) wechselwirkt. Explizit untersuchen sie den Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N (\mathcal{H}_i^D + \mathcal{H}_i^Q) + \mathcal{H}_Z, \quad (2.84)$$

der die Zeeman-Wechselwirkung $\mathcal{H}_Z$ eines Spins mit $I = 1/2$ und der N Nachbarspins des Gitters (Spin $J = 3/2$), aber auch die Dipolwechselwirkung $\mathcal{H}_i^D$ zwischen den Spins und den Quadrupolterm $\mathcal{H}_i^Q$ aufgrund der durch das Myon erzeugten Feldgradienten berücksichtigt [115]. Die Zeitabhängigkeit der Myonenpolarisation ergibt sich im Heisenbergbild aus der Beziehung

$$\vec{P}(t) = Sp \left\{ \rho \exp\left[\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right] \underline{\sigma}_\mu \exp\left[-\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right] \right\}, \quad (2.85)$$

mit der Dichtematrix ρ und den Pauli-Matrizen des Myons $\underline{\sigma}_\mu$ [118]. Da die einzelnen Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_i^D$ nicht kommutieren, ist eine analytische Berechnung der

¹³Siehe auch die Herleitung auf S. 163.

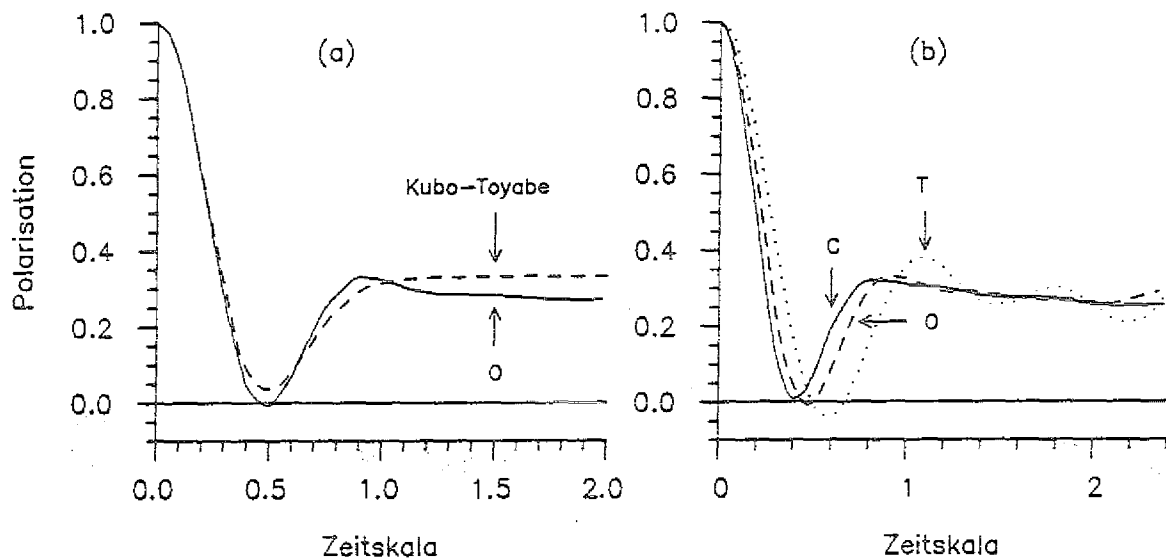


Abbildung 2.6: Polarisationszerfall im äußeren Nullfeld für N nächste Nachbarn: (a) Vergleich mit der Kubo-Toyabe- (KT)-Funktion (2.79) für $N = 6$; (b) Vergleich für $N = 4$ (T), $N = 6$ (O) und $N = 8$ (C) [116]. Die Zeiten sind in der Einheit der inversen Dipolfrequenz skaliert.

Gleichung (2.85) im allgemeinen nicht möglich. Eine alternative numerische Auswertung der Eigenwerte und -zustände kann nur durchgeführt werden, wenn die Dimension $d = 2(2J + 1)^N$ des Hilbertraumes nicht zu groß ist.

In diesem Zusammenhang stellt Celio einen approximativen Lösungsweg über eine Anwendung der Trotter-Formel [119] vor, die auch im weiteren Teil der Arbeit von Bedeutung sein wird¹⁴. Der Exponentialterm in (2.85) läßt sich dann in ein geeignet gewähltes Produkt von Exponentialtermen zerlegen, so daß die Diagonalisierung des Hamiltonians auf Unterräume der Größe $\tilde{d} = 2(2J + 1)$ reduziert werden kann. Weitere Vereinfachungen ergeben sich aus dem Übergang ins Schrödingerbild und mittels einer "random-phase approximation", bei der das Myon parallel zur z-Richtung polarisiert ist, und die nuklearen Spins als zufällig polarisiert eingehen.

Mit dieser Vorgehensweise erhält Celio [115] schließlich eine Lösung für das Matrixelement $\langle \Phi(t) | \underline{g}_\mu | \Phi(t) \rangle$ ¹⁵, das über die verschiedenen, zufälligen Anfangszustände des Systems zu mitteln ist. Das Ergebnis zeigt sich zu Rechnungen von Holzschuh und Meier [116] konsistent, die die quantenmechanischen Gleichungen (2.84) und (2.85) in der Näherung untersuchen, daß die Quadrupolwechselwirkung wesentlich stärker als die Dipolwechselwirkung ist¹⁶.

Abb. 2.6 a) gibt diese Lösung für den Spezialfall eines Myons auf einem oktaedrischen Platz im einem Kupfer-(fcc)-Gitter wieder, wobei das Myon mit sechs nächsten Nach-

¹⁴Vergleiche hierzu die Gleichung (4.13) und die Diskussion auf S. 76.

¹⁵Die vollständige Lösung ist in [115], Glg. (11), zu finden.

¹⁶In ähnlicher Weise werden numerische Rechnungen für den Fall einer Wechselwirkung mit 4 bzw. 6 nächsten Nachbarnspins mit $J = 1/2$ oder 1 vorgestellt [117].

barspins wechselwirkt. Deutlich ist eine starke Abweichung von dem statischen Kubo-Toyabe-Verhalten im Nullfeld gemäß (2.79)¹⁷ zu erkennen. Insbesondere weist die Kurve von Meier et al. ein charakteristisches Maximum bei $t = 0.92/\omega_1$ ($\omega_1 \equiv$ Dipolfrequenz) auf; es findet keine Rückkehr zum Wert $1/3$ statt. Für große Zeiten zeigt $P_z(t)$ ein leichtes Oszillationsverhalten.

Neben diesen generellen Merkmalen lassen sich aus dem Ansatz (2.85) noch weitere Eigenschaften des Polarisationsverhaltens extrahieren, die kurz skizziert werden sollen.

- Der Polarisationsverlauf hängt stark von der Zahl N der unmittelbaren Nachbarn ab (Abb. 2.6 b)); z.B. führt ein kleineres N zu einer stärkeren Oszillation im Kurvenschwanz. Für wachsendes N wird das Minimum zu kleineren Zeiten verschoben, was durch das Anwachsen des zweiten Momentes unmittelbar verständlich wird.
- Berücksichtigt man zusätzlich die nuklearen Spins aus den übernächsten Schalen um den Spin, wächst die Zahl der möglichen Frequenzen in der Dipolwechselwirkung stark an. Obwohl das Frequenzhistogramm näherungsweise die gaußsche Frequenzverteilung der statischen Kubo-Toyabe-Theorie widerspiegelt, sind die Einflüsse auf das Polarisationsverhalten klein. Erst bei großen Zeiten werden diese zusätzlichen Frequenzen wichtig [116].
- Die Theorien können über das "strong-collision" Modell von Hayano et al. [109] auf dynamische Probleme erweitert werden, indem der veränderte, longitudinale Polarisationszerfall anstelle von $g_{KT}(t)$ in die Gleichung (2.81) eingeht. Das generelle Erscheinungsbild der erhaltenen Kurven für kleine Sprungraten λ entspricht qualitativ den Darstellungen in Abb. 2.5.

Aufgrund dieser Ergebnisse kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die Myonen-Polarisation im Nullfeld durch keine universelle Funktion beschreibbar ist, wie es von Kubo und Toyabe mittels (2.79) vorgeschlagen wurde. In diesem Zusammenhang diskutieren Dalmas de Réotier et al. [121] die Voraussetzungen, unter denen mit der statischen Kubo-Toyabe-Theorie vernünftige Ergebnisse zu erzielen sind. In expliziten Auswertungen des obigen Ansatzes von Celio [115] für ein Myon auf einem oktaedrischen Platz in einem fcc-Gitter mit 6 Nachbarspins ($J = 5/2$) kommen sie zu folgenden Einschätzungen:

- a) Die Abweichung vom Kubo-Toyabe- (KT-) Verhalten wächst mit steigendem Gradienten und abnehmender Hilbertraumdimension.
- b) Die KT-Lösung ist eine gute Approximation für $t \leq \sigma^{-1}$.
- c) Ist eine größere Abweichung vom KT-Verhalten zu erwarten, dürfen nicht nur die nächsten Nachbarn des Myons (Spins) in die Rechnungen eingehen. Jedoch bleibt grundsätzlich offen, wie stark die entfernteren Spins auf den Polarisationszerfall einwirken.

¹⁷Die Varianz der Frequenzverteilung wurde so gewählt, daß das zweite Moment beider Kurven übereinstimmt.

2.2.4 Spin-Gitter-Relaxation im "Two-Site Jump Model"

Im Rahmen dieser Übersicht über stochastische Modellansätze zur Beschreibung des longitudinalen Polarisationszerfalls ist das dynamische Modell von Peng und Ho [128] von spezieller Bedeutung. Ausgangspunkt ihrer Betrachtungen ist die stochastische Liouville-Gleichung

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \{-i\mathcal{L} - \Gamma\}\rho(t) \quad (2.86)$$

die über den Markov-Operator Γ den einfachen Sprungprozeß der Spins zwischen zwei Plätzen beschreibt (mit der Sprungrate $\gamma = 1/\tau_c$). Gemäß (2.7) wird der Liouville-Operator $\mathcal{L}$ durch den Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ des Systems bestimmt. Dieser setzt sich aus einem konstanten externen Zeemanfeld B_z und einem lokalen Störfeld $\pm B_x$ zusammen, die durch ihre jeweiligen Rotationsfrequenzen ω_0 bzw. ω_x charakterisiert werden. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung unberücksichtigt bleibt, folgt (in Einheiten von $\hbar$)

$$\mathcal{H} = \sum_j \left(\omega I_z^j + \varphi_j(n) \omega_{lok} I_x^j \right) \quad , \quad (2.87)$$

mit: $\varphi_j(n=1) = 1$ und $\varphi_j(n=2) = -1$. Des weiteren ist die Wahrscheinlichkeit, einen Spin am Platz 1 oder 2 zu finden, gleich (thermisches Gleichgewicht). In dieser Hinsicht beschreibt ρ die Abweichung der Dichtematrix von diesem thermischen Gleichgewicht.

Die Liouville-Gleichung (2.86) kann von den Autoren unter Ausnutzung diverser Operatortechniken (Trennung von Spin- und Raumkoordinaten, Diagonalisierung der Matrizen, Darstellung im vollständigen Basissystem und Berechnung der Eigenwerte und -zustände) gelöst werden. Unter der Anfangsbedingung, daß jeder Spin bei $t = 0$ parallel zum effektiven Feld an seinem Platz polarisiert ist, diskutieren sie explizit die zeitliche Entwicklung der relativen, longitudinalen Magnetisierung, d.h.

$$\Delta M_z(t) = M_z(t) - M_{eq} \quad (2.88)$$

Ausgehend von einer Potenzreihenentwicklung für $\Delta M_z(t)$ unterscheiden sie folgende einfacheren Grenzfälle.

1. Im Hochfeldfall $(\omega_x/\omega_0)^2 \ll 1$ ergibt sich wie im BPP-Modell (2.29) ein einfach-exponentieller Zerfall mit der Relaxationsrate

$$T_1^{-1} = \omega_x^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (2.89)$$

2. Im Grenzfall schneller Sprünge ("extreme-narrowing limit") mit $\tau_c^{-1} \gg \omega_0 + \omega_x^2/\omega_0$ folgt die Relaxationsrate zu

$$T_1^{-1} = \omega_x^2 \tau_c \quad (2.90)$$

3. Der dritte Grenzfall eines langsamen Sprungprozesses $\tau_c^{-1} \ll \sqrt{\omega_0^2 + \omega_x^2}$ liefert für die asymptotische Relaxationsrate die Beziehung

$$T_1^{-1} = \frac{\omega_x^2}{\omega_x^2 + \omega_0^2} \frac{1}{\tau_c} \quad (2.91)$$

Dieses Sprungmodell von Peng und Ho stellt eine erste Erweiterung des transversalen Zweisprungmodells von Kubo und Tomita dar, das im Abschnitt 3.1 dargestellt wird. Tatsächlich bildet es einen einfachen Spezialfall des in Kapitel 4.1 beschriebenen "random-two-frequency" Modells, indem es die Diskussion auf lokale Felder $\pm B_z$ senkrecht zum Zeemanfeld beschränkt. Der Vergleich einiger Parameterrechnungen der Originalarbeit [128] mit der numerischen Auswertung des "random-two-frequency" Modells (Abb. 4.3 im Abschnitt 4.1.2) kann dies explizit verdeutlichen.

Dieses Modell wurde nicht unmittelbar unter dem Aspekt entwickelt, einen für Experimente relevanten Sprungprozeß zu diskutieren. Das Interesse der Autoren lag in der Fragestellung, unter welchen Bedingungen die im Kapitel 2.1 aufgeführten störungstheoretischen Ansätze den Polarisationszerfall korrekt wiedergeben. Ausgehend von den obigen Ergebnissen und der numerischen Auswertung (siehe Abb. 4.3) kommen sie zu zwei Schlußfolgerungen, die hinsichtlich der einfach-exponentiellen Fits in der Auswertung experimenteller Polarisationskurven von grundsätzlicher Bedeutung sind (vergleiche die Einleitung zum Kapitel 5).

- Die Magnetisierung folgt allgemein einer Superposition verschiedener Exponentialfunktionen im Übergangsbereich $\omega \simeq \sqrt{\omega_0^2 + \omega_z^2}$, die zusätzlich durch gedämpfte Oszillationen moduliert werden. Nur in den obigen Grenzfällen existiert ein einfach-exponentieller Zerfall von $\Delta M_z(t)$.
- Versucht man, im Übergangsbereich Relaxationsraten aus einem einfach-exponentiellen Kurvenfit zu erzielen, erhält man einen größenordnungsmäßig mit dem lokalen Feld (in Frequenzeinheiten) vergleichbaren Wert. Andererseits liefern die störungstheoretischen Relaxationsansätze immer dann eine ausreichende Vorhersage der Relaxationsrate, wenn der tatsächliche Magnetisierungszerfall einfach-exponentiell ist, und die Zerfallszeit T_1 bedeutend größer als $T_2^{rig} \approx 1/\omega_z$ ist [128].
- Auch bei Berücksichtigung einer dipolaren Wechselwirkung ist keine Änderung in den allgemeinen Resultaten zu erwarten. Denn die Relaxation ist im Übergangsbereich noch effizient genug, so daß sich das System trotz der möglichen Spinkopplung innerhalb der wenigen Sprünge nicht hinsichtlich einer einheitlichen Spintemperatur entwickeln kann.

Zusammenfassend weisen sie daraufhin, daß die Anwendung der stochastischen Liouville-Gleichung grundsätzlich ein gutes Werkzeug zur Beschreibung der Spin-Gitter-Relaxationsrate bietet. Gerade in Problemen, bei denen andere Methoden nicht angewendet werden können oder dürfen, liefern sie einen physikalischen Einblick in die Prozeßentwicklung. In diesem Zusammenhang ist es wesentlich festzuhalten, daß die stochastische Liouville-Gleichung und die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellte Methode der Zerlegung eines Sprungprozesses in die Anzahl der Frequenzwechsel äquivalente Lösungswege darstellen (vergleiche die Diskussionen auf S. 30 und S. 72).

Mit dieser generellen Problematik beschäftigt sich auch ein alternativer Sprungansatz von Stöckmann [129]. In der Verallgemeinerung eines bestehenden Modells von Dattagupta [130], das nur lokale Sprünge mitnimmt, betrachtet er die Diffusion eines Spinteilchens auf

dem gesamten Zwischengitter. Die Berücksichtigung eines stationären Markovansatzes für den prinzipiellen Sprungprozeß (vergleiche S. 29) ermöglicht die Zerlegung der Dichtematrix in die Summe $\rho(t) = \sum_n \rho(r_n; t)$ über alle möglichen Zwischengitterplätze r_n . Jeder Summand gehorcht dabei der stochastischen Liouvillegleichung [130]

$$\frac{d\rho(r_n)}{dt} = -i\mathcal{L}_I\rho(r_n) - i\mathcal{L}_{IL}\rho(r_n) + \sum_m [w(r_m - r_n)\rho(r_m) - w(r_n - r_m)\rho(r_n)] \quad (2.92)$$

Der Liouville-term $\mathcal{L}_I$ beschreibt die Zeemanwechselwirkung, während $\mathcal{L}_{IL}$ die Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt; ein elektrischer Feldgradient liegt nicht vor.

Stöckmann stellt eine Näherungslösung des Problems (2.92) im Rahmen einer "effective medium approximation" für den Fall vor, daß die lokalen Dipolfelder klein gegen die äußeren Zeemanfelder sind. In einer weiterführenden Diskussion werden im Grenzfall schneller Diffusion und immobiler Spins Ausdrücke für die Relaxationsrate und die Spektraldichten hergeleitet. Bei entsprechender Zusatzannahme einer mittleren Sprungrate für das Gesamtspinsystem sind diese z.B. konsistent mit den Ergebnissen aus der BPP-Theorie. Ein Vergleich mit der transversalen Kubo-Tomita-Theorie (siehe S. 29) verdeutlicht, daß beide Modelle im Grenzfall langsamer Diffusion (2.68) übereinstimmen. Bei einer schnellen Diffusion ist die Gleichung (2.69) nur gültig, solange das Zeemanfeld größer als die mittlere Sprungrate bleibt¹⁸. Die Ursache liegt in der nur qualitativen Behandlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in der Kubo-Tomita-Theorie.

2.3 Darstellung des generellen Modellansatzes

Wie in der Einleitung angedeutet, soll in dieser Arbeit das von der Standard-NMR-Theorie abweichende Verhalten der Spin-Gitter-Relaxation in ungeordneten und glasartigen Systemen (siehe S. 16) diskutiert werden. Im Rahmen der klassischen NMR-Theorie wurde in verschiedenen Ansätzen versucht, diesen Anomalien auf die Spur zu kommen. Eine umfassende Lösung des Problems, die allen Fragestellungen gerecht wird, konnte aber nicht gefunden werden. Doch nicht nur wegen dieser unbefriedigenden Ergebnisse liegt es nahe, die Spin-Gitter-Relaxation in den ungeordneten Systemen im komplementären Ansatz der stochastischen Theorie zu diskutieren. Die eigentliche Motivation besteht in den folgenden Punkten:

- Eine generelle Voraussetzung für die Anwendung der Redfield-Theorie auf das Relaxationsproblem ist die Annahme kleiner Wechselwirkungen im Vergleich zu den statischen Feldern in der Störungsrechnung auf S. 11. Mit der β -NMR- und der μ SR-Methode können die Untersuchungen aber auch bei kleinen (oder verschwindenden) Zeemanfeldern durchgeführt werden (siehe S. 5). Aus diesem Grund müssen Modelle gefunden werden, die für beliebig schwache Magnetfelder ihre Gültigkeit behalten.
- In den interessierenden Systemen ist es nicht (unbedingt) zu erwarten, daß die auftretenden Wechselwirkungskorrelationen schnell zerfallen. U.a. durch Rückkehr-

¹⁸Auf die Notwendigkeit dieser Bedingung wurde schon von Hayano et al. hingewiesen [109].

effekte sollte der Korrelationszerfall langsam erfolgen, insbesondere bei der eingeschränkten Bewegung in niedrigdimensionalen Systemen. So kann die Voraussetzung (2.17) endlicher, kurzer Korrelationszeiten im Vergleich zu den Meß- und Relaxationszeiten nicht aufrechterhalten werden.

- Auch wenn die eigentliche lokale Bewegung der Sondenspins schnell ist, werden die unterschiedlichen Systembereiche in den ungeordneten Substanzen nicht oder nur sehr langsam durchlaufen; die für die BWR-Theorie der Spin-Gitter-Relaxation relevante Korrelationszeit τ_c des Diffusionsprozesses ist demnach als groß anzusehen. Hinsichtlich der im Abschnitt 2.1.5 diskutierten Mittelungsproblematik führen die in den Messungen verdünnt vorliegenden Sondenkerne auf den Fall der inhomogenen Ensemblemittelung.
- Die Diskussion soll sich (möglichst) nicht nur auf die (einfacheren) Grenzfälle extrem langsamer und schneller Diffusionsprozesse beschränken. Insbesondere interessiert der Übergangsbereich der Spin-Gitter-Relaxation, der entsprechend der Überlegungen von Peng und Ho [128] durch die störungstheoretischen Ansätze nicht erfaßt werden kann.
- Ein praktischer Grund ist sicherlich, daß der stochastische Zugang die Polarisation direkt im Zeitraum liefert. So ist ein unmittelbarer Vergleich mit den Polarisations-transienten aus den β -NMR-Messungen möglich.

Der expliziten Diskussion der longitudinalen Polarisationsfunktion in den interessierenden ungeordneten Systemen, einschließlich einer Spinbewegung in eingeschränkten Geometrien, liegt in dieser Arbeit der folgende generelle Modellansatz zugrunde.

1. Die Sondenspins können sich in einzelnen, beschränkten "Subsystemen" bewegen. Diese "Subsysteme" sind bezüglich ihrer speziellen Sondenkernumgebung etc. völlig "unkorreliert".
2. Die Wechselwirkungen, die auf einen Spin aufgrund der speziellen Umgebung einwirken, werden durch ein stochastisches, ortsabhängiges Magnetfeld beschrieben. Zusammen mit einem möglichen externen Feld resultiert ein effektives Gesamtfeld, in dem der einzelne Spin entsprechend dem in Kapitel 2.2 dargestellten klassischen Bild präzessiert. Aufgrund der niedrigen Sondenkernkonzentration in der β -NMR- und μ SR-Methode kann die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins unberücksichtigt bleiben.
3. Da sich die generelle Umgebung eines Spins nicht verändert (thermisches Gleichgewicht), sind die lokalen Magnetfelder statischer Natur. Die Zeitabhängigkeit, d.h. die Fluktuation der Wechselwirkungen geht ausschließlich über den Bewegungsprozeß der Spins ein; nach jedem Sprung wirkt ein verändertes Präzessionsfeld.
4. In den räumlich unterschiedlichen Bereichen der ungeordneten Materialien (Glassysteme, nanokristalline Strukturen) können die einzelnen Sondenspins verschiedene Umgebungen hinsichtlich der "magnetischen" Wechselwirkungen verspüren. Dieser

“Systemunordnung” in den “Subsystemen”, wie sie im folgenden bezeichnet wird, wird mittels der im obigen Sinne inhomogenen Ensemblemittelung über die stochastischen Felder Rechnung getragen.

5. Neben der Bewegung der Spins in den “Subsystemen” werden in einer Modellerweiterung auch Übergänge der Spins zwischen verschiedenen Bereichen der Substanzen berücksichtigt. Da diese gemäß Punkt 1. unkorreliert sind, folgt der zusätzliche Bewegungsprozeß allgemein dem “strong-collision” Ansatz (2.70) bzw. (2.81).

Die mittlere Polarisierung des gesamten Systems bestimmt sich dann über

- i) die Mittelung über den Bewegungsprozeß (“random walk”) der Spins innerhalb eines “Subsystems”,
- ii) und der anschließenden (inhomogenen) Mittelung über alle zufälligen Rotationsfrequenzen $\vec{\omega}(i;t)$, d.h. über das Ensemble der “Subsysteme” mit den jeweiligen Plätzen i , so daß

$$\vec{P}(t) = \left\{ \left\langle \vec{S}(r;t) \right\rangle_{\text{Bewegung}} \right\}_{\text{Subsysteme}} \cdot \vec{S}_0 \quad (2.93)$$

Hinsichtlich der Diskussion der longitudinalen Polarisierung wird die Anfangsbedingung durch $\vec{S}(t=0) = \vec{S}_0 = \vec{e}_z$ für alle Spins gegeben. Die Modellgleichung (2.93) liegt zwar auch dem “strong-collision” Modell zugrunde; entsprechend der obigen Diskussion wird die inhomogene Ensemblemittelung tatsächlich aber erst nach der Lösung des Bewegungsprozesses durchgeführt.

Im folgenden Kapitel werden im Rahmen dieses allgemeinen Modellansatzes verschiedene Bewegungsprozesse der Spins in den “Subsystemen” diskutiert; die Gauß-, Rechteck- und Exponentialverteilungen für die Felder bzw. Sprungraten sollen die “Systemunordnung” beschreiben. Des einfacheren Verständnisses wegen werden alle Modelle zuerst auf ihren Einfluß auf die transversale Relaxation untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse können die Erweiterung auf die allgemeinere Diskussion der Spin-Gitter-Relaxation in Kapitel 4 erleichtern. Der Vergleich mit den anomalen Ergebnissen aus den Messungen an den glasartigen Systemen, wie den Li-Ionenleitern [12], erfolgt abschließend in Kapitel 5 über die Bestimmung von Relaxationsraten in den experimentell wichtigen Zeitfenstern.

Kapitel 3

Modellanwendungen in der transversalen Relaxation

Im Rahmen des allgemeinen Modellansatzes (2.93) werden im weiteren Teil der Arbeit verschiedene Bewegungsprozesse in den einzelnen "Subsystemen" diskutiert. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Sondenkernelumgebungen in dem Ensemble der "Subsysteme" werden zudem verschiedene Verteilungsfunktionen für die eingehenden Larmorfrequenzen und Sprungraten herangezogen. Aufgrund der einfacheren Handhabung der relevanten Prozeßgleichungen ist es illustrativ, die diversen Ansätze auf das Problem der transversalen Relaxation anzuwenden. Die Erweiterung auf die longitudinale Spinpolarisation in Kapitel 4 und 5 kann dann unter anderem zeigen, ob die in diesem Kapitel gefundenen qualitativen Merkmale auf die transversale Spinrotation oder den jeweiligen speziellen Ansatz zurückzuführen sind.

3.1 Modell zweier Zufallsfrequenzen

Betrachtet wird ein Ensemble klassischer Spins in den "Subsystemen", die senkrecht zum Magnetfeld polarisiert sind. Wie in Abschnitt 2.2.1 ausgeführt wurde, führt ein in z -Richtung zeigendes magnetisches Feld $B(t)$ zu einer Rotation des Spins in der x - y -Ebene mit der Larmorfrequenz $\omega(t)$. $\omega(t)$ besteht aus einem statischen externen Anteil ω_0 und einem zusätzlichen lokalen Feld $\omega'(t)$, das durch den Zustand der Umgebung (lokale magnetische Felder) dem Spin aufgeprägt wird.

In der komplexen Darstellung $S = S_x + iS_y$ ($|S| = 1$) wird die Rotation eines einzelnen Spins durch die Bewegungsgleichung (2.60) beschrieben. Bei zeitlich konstanter Larmorfrequenz ergibt sich die Lösung mit der Anfangsbedingung $S(t = 0) = 1$ gemäß (2.62) zu

$$S(t) = \exp(i\omega t) = \exp(i(\omega_0 + \omega')t) \quad (3.1)$$

Den einfachsten Zugang hinsichtlich einer Spinbewegung bietet das Modell zweier Zufallsfrequenzen ("random-two-frequency" Modell, im folgenden kurz "RTF"-Modell bezeichnet). Hierbei wird angenommen, daß jeder klassische Spin zwischen zwei Plätzen springen kann, die durch verschiedene lokale Felder ω_1 und ω_2 charakterisiert sind. Der Frequenz-

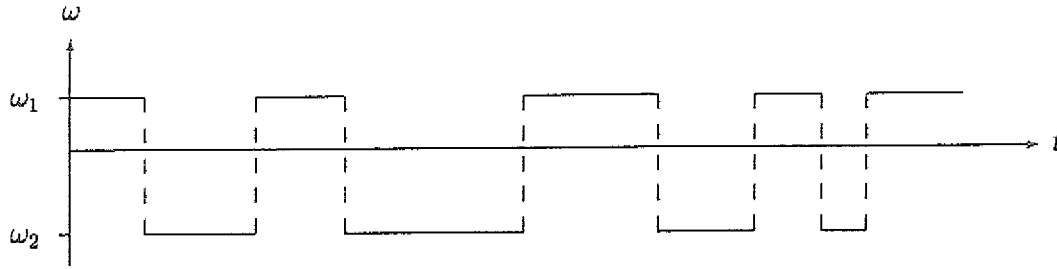


Abbildung 3.1: Zweizustandsmodulation: Sprungprozeß zwischen zwei Plätzen mit den Rotationsfrequenzen ω_1 und ω_2

wechsel erfolgt instantan entsprechend einem Poissonprozeß mit der Sprungrate $\gamma = 1/\tau$ (siehe Abb. 3.1).

In den klassischen Arbeiten [16, 17, 89] beschreiben Kubo und Tomita diesen Prozeß über eine stochastische Liouville-Gleichung (2.86), wie sie auch von Peng und Ho [128] angewandt wird (siehe die Diskussion auf S. 38). Die Polarisation ergibt sich dann aus einer Differentialgleichung für eine entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Abweichend von diesem Ansatz wird die mittlere Polarisation des Spinensembles mittels des von Kehr et al. [95] im Zusammenhang mit dem "strong-collision" Modell eingeführten Verfahrens diskutiert. Wie auf S. 30 dargestellt wird, kann die Polarisation in die Beiträge aus den Frequenzwechseln mit fester Zahl l aufgeteilt werden, d.h.

$$P(t) = \langle S(t) \rangle_{RTF-Modell} = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(t) \quad (3.2)$$

Zum Anteil $R_l(t)$ tragen alle Spins bei, die l Sprünge bis zur Zeit t durchgeführt haben (siehe Abb. 3.2), so daß die Polarisation im RTF-Modell durch

$$\begin{aligned} P(t) = & \frac{1}{2} (\exp \{ (i\omega_1 - \gamma)t \} + \int_0^t dt' \exp \{ (i\omega_1 - \gamma)t' \} \gamma \exp \{ (i\omega_2 - \gamma)(t - t') \} \\ & + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp \{ (i\omega_1 - \gamma)t'' \} \gamma \exp \{ (i\omega_2 - \gamma)(t' - t'') \} \\ & \cdot \gamma \exp \{ (i\omega_1 - \gamma)(t - t') \} + \dots) \\ & + \frac{1}{2} (\omega_1 \longleftrightarrow \omega_2) \end{aligned} \quad (3.3)$$

beschrieben wird. Die Anfangsbedingung, daß die Spins mit der Frequenz ω_1 oder ω_2 zu rotieren beginnen, geht durch den Vorfaktor $1/2$ ein.

Mit der Definition $A_{1,2} = \gamma/(s + \gamma - i\omega_{1,2})$ wird man mittels einer Laplace-Transformation auf

$$\tilde{P}(s) = \frac{1}{2\gamma} (A_1 + A_1 A_2 + A_1 A_2 A_1 + \dots + A_2 + A_2 A_1 + A_2 A_1 A_2 + \dots) \quad (3.4)$$

geführt. Da es sich bei den einzelnen Termen um Funktionen handelt, können die Faktoren

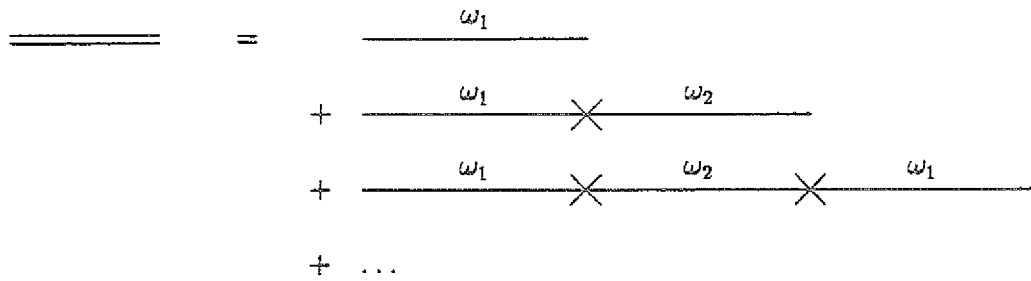


Abbildung 3.2: Diagrammatische Darstellung der Reihe (3.2). Die Doppellinie bezeichnet die Polarisation $P(t)$, während die einfachen Linien die Lösung (3.1) für eine konstante Larmorfrequenz wiedergeben. Die Kreuze markieren die Übergänge zwischen den Frequenzen ω_1 und ω_2 .

vertauscht werden. Man erhält eine geometrische Reihe mit der Reihensumme

$$\tilde{P}(s) = \frac{1}{2\gamma} \frac{A_1 + A_2 + 2A_1A_2}{1 - A_1A_2} \quad (3.5)$$

Mit der mittleren Frequenz $\bar{\omega} = (\omega_1 + \omega_2)/2$ und der Frequenzdifferenz $\Delta\omega = (\omega_2 - \omega_1)/2$ ergibt sich die Lösung des Zweisprungprozesses im Laplace-Raum zu

$$\tilde{P}(s) = \frac{(s - i\bar{\omega}) + 2\gamma}{(s - i\bar{\omega})^2 + 2\gamma(s - i\bar{\omega}) + \Delta\omega^2} \quad (3.6)$$

Einen ersten Eindruck der wesentlichen Merkmale dieses RTF-Prozesses gewinnt man aus der Fourier-Transformierten $P(\omega)$. Mit der Symmetrieannahme $P(t) = P(-t)$ ¹ bestimmt sich diese zu

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} [\tilde{P}(s = i\omega) + \tilde{P}(s = -i\omega)] \quad (3.7)$$

Mit der Einschränkung auf $\omega_2 = -\omega_1 \equiv \Delta\omega$ ($\bar{\omega} = 0$) folgt speziell das Ergebnis

$$P(\omega) = \frac{2\gamma}{\pi} \frac{\Delta\omega^2}{(\Delta\omega^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2}, \quad (3.8)$$

das in Abb. 3.3 für diverse Parameter $\gamma/\Delta\omega$ dargestellt wird. Deutlich wird das RTF-Modell für kleine Sprungraten durch zwei Linien bei $\omega = \pm\Delta\omega$ bestimmt. Mit wachsendem γ verschwinden diese Maxima, und es erscheint ein breites Plateau für $\gamma/\Delta\omega \approx 1/\sqrt{2}$ mit der Symmetrieachse bei $\omega = 0$. Für weiterzunehmende Sprungraten geht dieses in eine neue Resonanzlinie bei $\omega = 0$ über, die entsprechend einem "motional narrowing" immer schärfer wird.

Diese wohlbekannten Resultate [16, 17] im Frequenzraum spiegeln sich auch in der zeitlichen Polarisationsentwicklung wider. Diese ergibt sich aus der Laplace-Transformierten (3.6) zu

$$\begin{aligned} P(t) &= \exp(i\bar{\omega}t) \hat{P}(t) \\ \hat{P}(t) &= \frac{1}{2} (\exp\{s_2 t\} + \exp\{s_1 t\}) + \frac{\gamma}{s_2 - s_1} (\exp\{s_2 t\} - \exp\{s_1 t\}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

¹Die Polarisation wird für negatives t symmetrisch fortgesetzt.

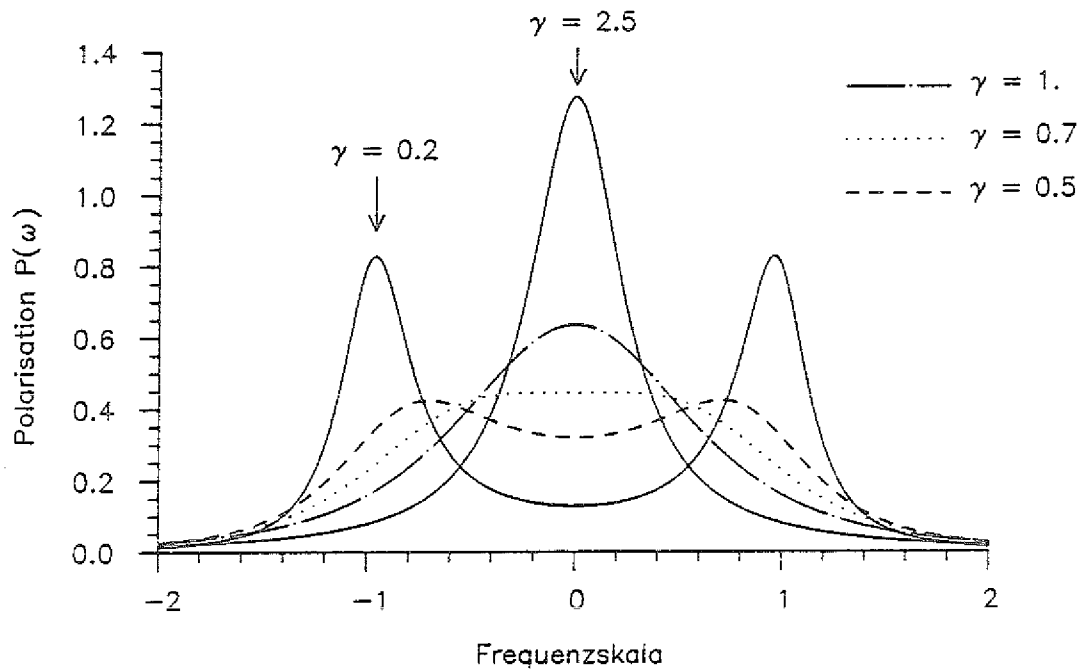


Abbildung 3.3: Darstellung der Polarisation im Fourier-Raum aus (3.8) für verschiedene Parameter $\gamma/\Delta\omega$. Die Frequenzdifferenz wurde mit $\Delta\omega = 1$ fest vorgegeben. Die Frequenzskala wird durch die Sprungrate $\gamma = 1/\tau$ gegeben.

mit den Polen ($\equiv$ Nullstellen des Nenners)

$$s_{1,2} = -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2} \quad (3.10)$$

aus (3.6). Der Term $i\omega$ führt aufgrund des Dämpfungsgesetzes (A.3) [87] unmittelbar auf eine generelle Larmorpräzession mit der mittleren Frequenz $\bar{\omega}$. Der zweite Faktor $\hat{P}(t)$ beschreibt den Sprungprozeß zwischen den Zuständen $\pm\Delta\omega$ mit der Sprungrate γ .

Mit der Annahme $\bar{\omega} = 0$ stellt Abb. 3.4 diesen Polarisationszerfall für diverse Parameterverhältnisse $\gamma/\Delta\omega$ dar. Die für kleine $\gamma/\Delta\omega$ auftretende schnell oszillierende, stark gedämpfte Polarisationskurve wird mit steigender Sprungrate zunehmend niederfrequenter. Für $\gamma/\Delta\omega > 1/\sqrt{2}$ ist die Oszillation (nahezu) verschwunden, und der Relaxationszerfall verlangsamt sich.

Die Grenzfälle kleiner und großer Sprungraten (im Vergleich zur Frequenzdifferenz $\Delta\omega$) können durch eine Diskussion der Pole (3.10) näher charakterisiert werden.

i) $\gamma \ll \Delta\omega$ (wenige Übergänge während einer Präzessionsperiode):

In dieser Näherung können die Pole in erster Ordnung in $(\gamma/\Delta\omega)$ zu

$$s_{1,2} = \pm i\Delta\omega - \gamma \quad (3.11)$$

bestimmt werden, so daß die Zeitentwicklung (3.9) auf eine gedämpfte Schwingung

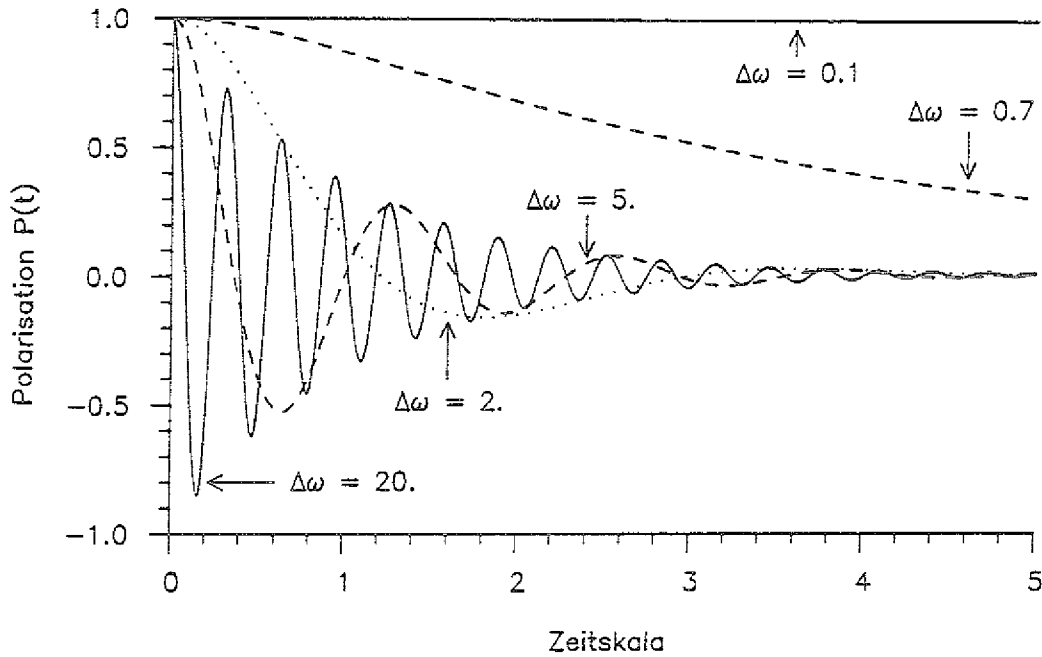


Abbildung 3.4: Zeitlicher Polarisationsverlauf aus dem RTF-Modell (3.9) für $\gamma = 1$, $\bar{\omega} = 0$ und verschiedene Frequenzen $\Delta\omega$. Die inverse Sprungrate $\tau = 1/\gamma$ bestimmt die Zeitskala.

mit

$$P(t) = \exp(-\gamma t) \cos \Delta\omega t = \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)] \quad (3.12)$$

in niedrigster Ordnung führt (beachte, daß $\bar{\omega} = 0$). In diesem statischen Grenzfall spielen die langsamen Sprünge nur eine geringere Rolle. Man erhält eine Überlagerung der einzelnen Rotationen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 . Im Fourier-Raum liefert dieser Grenzfall zwei Lorentzkurven bei $\omega = \Delta\omega$ bzw. $\omega = -\Delta\omega$ mit der Breite γ (Abb. 3.3), d.h.

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\gamma}{(\omega - \Delta\omega)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma}{(\omega + \Delta\omega)^2 + \gamma^2} \right) \quad (3.13)$$

ii) $\gamma \gg \Delta\omega$ (viele Übergänge während einer Präzessionsperiode):

Aus den beiden reellen Nullstellen

$$s_1 = -2\gamma \quad , \quad s_2 = -\frac{\Delta\omega^2}{2\gamma} \quad (3.14)$$

folgt die Polarisation näherungsweise in erster Ordnung in $(\Delta\omega/\gamma)$ (mit $\bar{\omega} = 0$) zu

$$P(t) = \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{2\gamma} t\right) \quad (3.15)$$

Gemäß einem "motional narrowing" führen die schnellen Fluktuationen zu einem verlangsamten einfach-exponentiellen Polarisationszerfall. Die zugehörige Relaxationsrate entspricht der Breite $\Delta\omega^2/(2\gamma)$ der entsprechenden Lorentzkurve im Frequenzraum.

$$P(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega^2}{2\gamma} \frac{1}{\omega^2 + (\Delta\omega^2/2\gamma)^2} \quad (3.16)$$

Diese Breite geht mit $\gamma \rightarrow \infty$ gegen Null (siehe Abb. 3.3).

3.2 Der Unordnungseinfluß in diversen Mittelungsprozessen

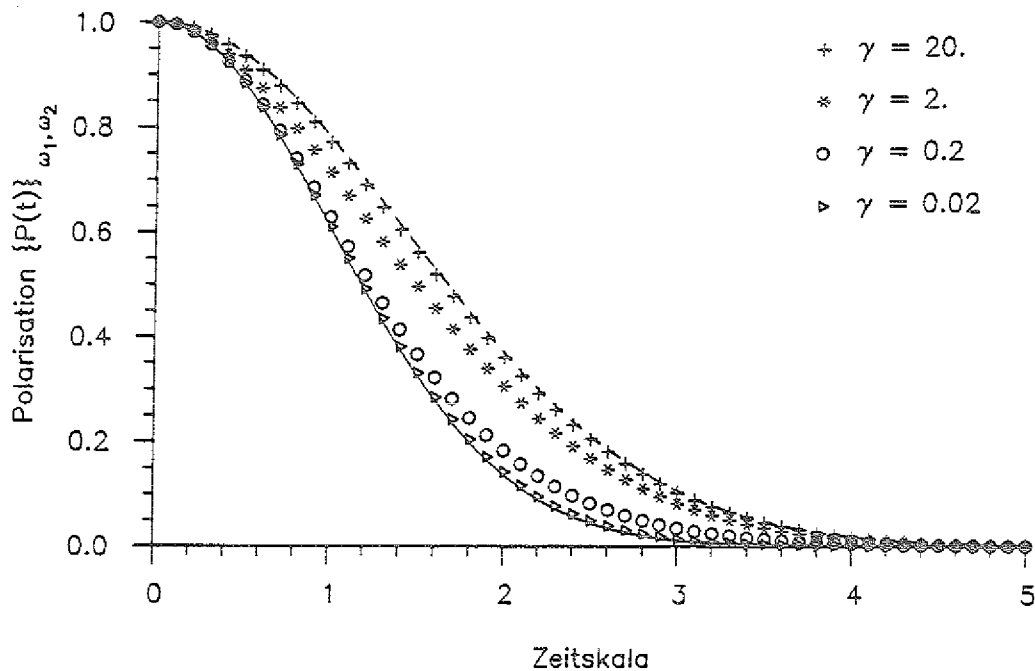
Gemäß dem allgemeinen Ansatz (2.93) wird nunmehr ein Ensemble von Subsystemen betrachtet, in denen die Spins jeweils einem RTF-Prozeß unterliegen. Die speziellen Sondenkernelngebungen in den Subsystemen führen einerseits auf verschiedene lokale Magnetfelder, können aber auch die Spinbeweglichkeit unterschiedlich beeinflussen. Diese "Systemunordnung" findet ihre Berücksichtigung in der Mittelung der Bewegungsgleichung (3.9) über die unabhängigen Frequenzen ω_1, ω_2 bzw. über die Sprungrate γ . Die Varianz σ der jeweiligen Verteilung dient als Maß für die Breite der Unordnung.

3.2.1 Gaußsche Frequenzmittelung

Typischerweise wird in den stochastischen Modellen auf eine Gaußverteilung für die Frequenzen zurückgegriffen, die den Bereich um den jeweiligen Mittelwert der Verteilung in den Rechnungen stark wichtet. Eine solcher Ansatz liefert im allgemeinen eine gute Beschreibung der tatsächlichen Verteilung der lokalen magnetischen Felder in Kristallen, wenn diese auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückgeführt werden können [5]. Obwohl die Abweichung von den kristallinen Eigenschaften in den betrachteten Systemen offensichtlich bestimmend ist, kann diese Betrachtung den generellen Effekt der Frequenzmittelung vermitteln. Der Frage, inwieweit das gefundene Verhalten von der berücksichtigten Verteilung abhängt, wird an späterer Stelle dieser Arbeit nachgegangen.

Wie in Anhang A.1 dargestellt wird, kann die betrachtete Mittelung des RTF-Prozesses (3.9) über Gaußverteilungen für ω_1 und ω_2 in eine analoge Integration über die in (3.6) eingeführten Größen $\bar{\omega}, \Delta\omega$ überführt werden.

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 P(t) \exp\left(-\frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2\sigma^2}\right) \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} d\Delta\omega P(t) \exp\left(-\frac{\bar{\omega}^2 + \Delta\omega^2}{\sigma^2}\right) = \{P(t)\}_{\bar{\omega}, \Delta\omega} \end{aligned} \quad (3.17)$$



Abbildungung 3.5: Gemittelte Polarisation aus der Beziehung (3.17) für diverse Sprungraten γ mit festem $\sigma = 1$. Die Zeitskala ist durch die inverse Sprungrate $\tau = 1/\gamma$ gegeben.

Entsprechend der Faktorisierung in (3.9) lassen sich die Mittelungen über $\bar{\omega}$ und $\Delta\omega$ getrennt ausführen. Die Lösung

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} &= \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \exp(-\gamma t) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} t^{2k} \gamma^{2k} \left(1 + \frac{t\gamma}{2k+1}\right) \\ &\quad \cdot \sum_{l=0}^k (-1)^l \frac{k!}{(k-l)! l!} \left(\frac{\sigma^2}{\gamma^2}\right)^l \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

wird in Anhang A.1 ausführlich hergeleitet.

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 3.5) ² ist ersichtlich, daß die Polarisation nicht einfach-exponentiell zerfällt. Vielmehr kann ein gaußscher Abfall der einzelnen Kurven vermutet werden. Diesen Sachverhalt verdeutlichen die beiden Grenzkurven, die sich aus den Limites $\gamma \rightarrow \infty$ bzw. $\gamma \rightarrow 0$ ergeben. Für diese erhält man aus (3.18) einfache Näherungslösungen, die in Anhang A.1 explizit berechnet werden.

1. Langsame Fluktuationen $\gamma \ll \sigma$:

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \exp(-\gamma t) \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma}{\sigma}\right) \quad (3.19)$$

²Die Daten stammen aus einer numerischen Mittelwertbildung von (3.9) über $\bar{\omega}$ und $\Delta\omega$, da sich die Auswertung der Reihensumme (3.18) als numerisch instabil erweist.

Da die Sprungprozesse nach (3.12) nur einen geringen Einfluß haben, ist die Polarisation für $\gamma \rightarrow 0$ durch die Lösung der reinen Unordnungsmittelung (2.64) gegeben. Ein Vergleich mit den ausführlichen Rechnungen in Anhang A.1³ verdeutlicht, daß beide Mittelungen über $\bar{\omega}$ und $\Delta\omega$ gleichermaßen mit dem Faktor $\exp(-\sigma^2 t^2/4)$ beitragen.

2. Schnelle Fluktuationen $\gamma \gg \sigma$:

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \left\{1 - \frac{t\sigma^2}{4\gamma} + \mathcal{O}\left(\frac{\sigma^2}{\gamma^2}\right)\right\} \quad (3.20)$$

Das "motional narrowing" führt im Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$ zu einem um den Faktor $\sqrt{2}$ verlangsamten Zerfall der anfänglichen Polarisierung. Dies entspricht einer um diesen Faktor eingeschnürten, gaußförmigen Resonanzkurve $\{P(\omega)\}$ im Frequenzraum.

Dieses Ergebnis ist eine unmittelbare Folge des schnellen Bewegungsprozesses, der zu einer einzigen Rotation mit der mittleren Frequenz $\bar{\omega}$ führt. Die entsprechende Gaußmittelung über $\bar{\omega}$ ist aber nach (3.17) bzw. (A.6) durch eine um den Faktor $\sqrt{2}$ verkleinerte Varianz gekennzeichnet. Die in (3.19) für den Grenzfall $\gamma \ll \sigma$ eingehenden Mittelungsbeiträge aus der Frequenzdifferenz $\Delta\omega$ werden vollständig ausgemittelt.

Zusammenfassend können die in Abb. 3.5 dargestellten Kurven durch die allgemeine Zerfallscharakteristik

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2k(\gamma)}\right) \quad (3.21)$$

beschrieben werden. Die sprungratenabhängige Funktion $k(\gamma)$ ist aber nur in den Grenzfällen $\gamma \rightarrow 0$ ($k(0) = 1$) und $\gamma \rightarrow \infty$ ($k \rightarrow 2$) näher bekannt.

3.2.2 Sprungratenmittelung

Wie angedeutet, können die jeweiligen Gitterstrukturen in den "Subsystemen" die Bewegung der Sondenspins in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Dies führt in einem alternativen Ansatz auf die Mittelung des Ensembles der "Subsysteme" über eine Sprungratenverteilung. Bei der Wahl einer Exponential- und einer Rechteckverteilung⁴ werden insbesondere kleine Sprungraten mit hoher Gewichtung in der Mittelung berücksichtigt. Natürlicherweise gilt $\gamma \geq 0$.

³Insbesondere wird auf die Gleichungen (A.8), (A.15) bzw. (A.16) hingewiesen.

⁴Auf eine Gaußverteilung wird verzichtet, da sie diesem Ansatz nur in der Einschränkung auf den Mittelwert $\bar{\gamma} = 0$ gerecht werden kann. Andererseits sind ähnliche Ergebnisse wie bei der Rechteckverteilung zu erwarten. Letzteres Problem ist jedoch einfacher zu handhaben.

Rechteckverteilung

Im Beispiel einer rechteckigen Sprungratenverteilung stellt sich der gemittelte Polarisationszerfall des RTF-Prozesses im Laplace-Raum über (3.6) wie folgt dar

$$\{\tilde{P}(s)\}_\gamma = \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \int_0^{2\sqrt{3}\sigma} d\gamma \frac{(s - i\bar{\omega}) + 2\gamma}{(s - i\bar{\omega})^2 + 2\gamma(s - i\bar{\omega}) + \Delta\omega^2} \quad (3.22)$$

Die feste Wahl der unteren Integrationsgrenze zu Null gewährleistet, daß auch bei ansteigender Varianz σ kleine γ -Werte in der Mittelung wichtig bleiben. Der Mittelwert der Verteilung bestimmt sich aus der Definition (B.2) zu $\bar{\gamma} = \sqrt{3}\sigma$.

Mit großem Rechenaufwand läßt sich eine analytische Lösung für $\{P(t)\}_\gamma$ finden (siehe die Gleichung (A.28) im Anhang A.2.1). Da die komplizierte Form der erhaltenen Beziehung einer numerischen Auswertung wenig zugänglich ist, wird an dieser Stelle auf eine nähere Darstellung verzichtet. In der weiteren Diskussion wird auf aussagekräftigere Näherungsausdrücke zurückgegriffen, die in Anhang A.2.1 für die Grenzfälle kleiner und großer Varianzen σ (im Vergleich zu $|\Delta\omega|$) berechnet werden.

Die allgemeine numerische Auswertung des Integrals (3.22) für feste Frequenzen $\omega_1 = 10$ und $\omega_2 = 20$ verdeutlicht, daß die Polarisation $\{P(t)\}_\gamma$ durch drei Parameterbereiche der Verteilungsbreite σ charakterisiert werden kann.

1) Kleine Varianzen $\sigma \leq |\Delta\omega| = |\omega_2 - \omega_1|/2$

Die komplizierten Zerfallskurven können als Überlagerung von Schwingungen mit den unabhängigen Frequenzen ω_1 und ω_2 charakterisiert werden (Abb. 3.6 a). Schon bei $\sigma \simeq |\Delta\omega|$ werden aber "Schwebungen" deutlich, die auf weitere zu berücksichtigende Frequenzen schließen lassen. Bei einer numerischen Auswertung des Ansatzes (3.7) mit der Laplace-Transformierten (3.22) kann die Polarisation entsprechend im Fourier-Raum untersucht werden. Die beiden auftretenden Resonanzen bei ω_1 und ω_2 (Abb. 3.7) bestimmen dann dieses Zeitverhalten.

Unter der Annahme, daß im Grenzfall $\sigma \ll |\Delta\omega|$ Sprungraten die Prozeßentwicklung bestimmen, die klein gegen die Frequenzdifferenz sind, wird in Anhang A.2.1 folgender Näherungsausdruck hergeleitet.

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_\gamma = & \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \exp(i\bar{\omega}t) \left[-\cos(|\Delta\omega|t) \frac{1}{t} \left\{ \exp(-2\sqrt{3}\sigma t) - 1 \right\} \right. \\ & \left. + \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \left\{ \frac{1}{t^2} (1 - \exp(-2\sqrt{3}\sigma t)) - \frac{2\sqrt{3}\sigma}{t} \exp(-2\sqrt{3}\sigma t) \right\} \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

Wie die vollständige Prozeßgleichung (A.28) ist dieser Näherungsausdruck hinsichtlich des charakteristischen Zerfallsverhaltens der Polarisation wenig aussagekräftig. Hilfreich in dieser Fragestellung ist die Zeitentwicklung der auftretenden Exponentialterme, die auf folgende Zerfallsgesetze führt.

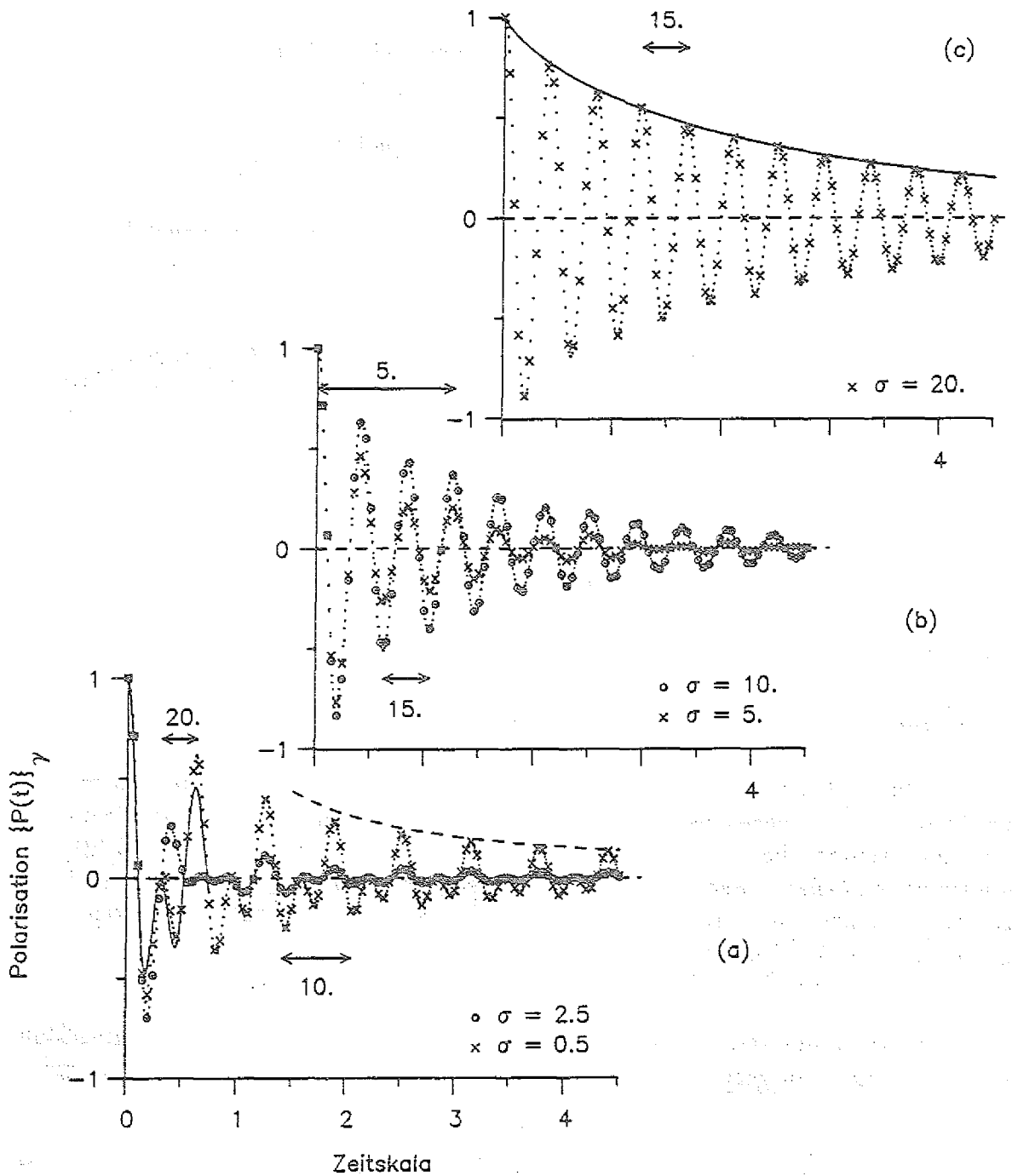


Abbildung 3.6: Gemittelte Polarisation $\{P(t)\}_\gamma$ aus der numerischen Laplace-Transformation der Gleichung (3.22) für verschiedene Varianzen σ der Rechteckverteilung. Die Frequenzen sind mit $\omega_1 = 10$ und $\omega_2 = 20$ fest gewählt, wobei die Zeitskala durch die inverse Sprungrate gegeben ist. Die punktierten Linien dienen der Augenführung, während die durchgezogenen bzw. gestrichelten Kurven die Näherungsausdrücke (3.25) und (3.26) in (a) und (3.28) in (c) für das jeweilige Zerfallsverhalten wiedergeben.

a) Kurzzeitentwicklung für $t \ll 1/(2\sqrt{3}\sigma)$:

In der Approximation

$$\exp(-2\sqrt{3}\sigma t) \simeq 1 - 2\sqrt{3}\sigma t + 6\sigma^2 t^2 - 4\sqrt{3}\sigma^3 t^3 + \mathcal{O}(t^4) \quad (3.24)$$

erhält man (in erster Ordnung) aus (3.23) für die Polarisierung

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_\gamma &= \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \exp(i\bar{\omega}t) [\cos(|\Delta\omega|t) \{2\sqrt{3}\sigma - 6\sigma^2 t + 4\sqrt{3}\sigma^3 t^2 + \mathcal{O}(t^3)\} \\ &\quad + \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \{6\sigma^2 - 8\sqrt{3}\sigma^3 t + \mathcal{O}(t^2)\}] \\ &\approx \exp(i\bar{\omega}t) [1 - 2\sigma^2 t^2 + \mathcal{O}(t^3)] \end{aligned} \quad (3.25)$$

Deutlich ist ein quadratischer Polarisationsabfall in der Anfangsentwicklung zu erkennen.

b) Langzeitentwicklung mit $t \gg 1/(2\sqrt{3}\sigma)$:

Alternativ können hier die Exponentialterme gegen Terme der Ordnung $\mathcal{O}(t^0)$ vernachlässigt werden, so daß man auf

$$\{P(t)\}_\gamma = \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \exp(i\bar{\omega}t) \left[\cos(|\Delta\omega|t) \frac{1}{t} + \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \frac{1}{t^2} \right] \quad (3.26)$$

geführt wird. Der quadratische Zerfall im anfänglichen Zeitverhalten geht in einen asymptotischen Abfall $\sim t^{-1}$ über.

Beide Zerfallsgesetze (3.25) und (3.26) sind mit den numerischen Ergebnissen konsistent, wie die entsprechenden Darstellungen in Abb. 3.6 a) verdeutlichen.

II) Mittlere Varianzen $\Delta\omega \leq \sigma \leq \bar{\omega}$

In diesem mittleren Bereich wird eine Oszillation mit der mittleren Frequenz $\bar{\omega}$ deutlich. Zusätzlich ist der Einfluß von ω_1 und ω_2 erkennbar, deren Überlagerung mit $\bar{\omega}$ zu "Schwebungen" führt. Diese deuten eine scheinbare Schwingungsfrequenz $\omega \equiv \Delta\omega$ an (siehe Abb. 3.6 b). Im Fourier-Raum wird dieses Resultat durch eine lorentzförmige Resonanzkurve bei $\bar{\omega}$ bestätigt (Abb. 3.7). Weiterhin treten die Linien bei ω_1 und ω_2 auf, werden aber zunehmend schmaler und niedriger.

III) Große Varianzen $\bar{\omega} \leq \sigma$

In diesem Parameterbereich ist nur die mittlere Frequenz $\bar{\omega}$ für den Polarisationszerfall von Bedeutung (Abb. 3.6 c). Im Fourier-Raum tritt ausschließlich eine Lorentzkurve bei $\bar{\omega}$ auf (Abb. 3.7). Diese wird mit ansteigender Breite σ immer schärfer ("motional narrowing"), da nun die großen Sprungraten $\gamma \gg |\Delta\omega|, \bar{\omega}$ prozeßbestimmend sind. In

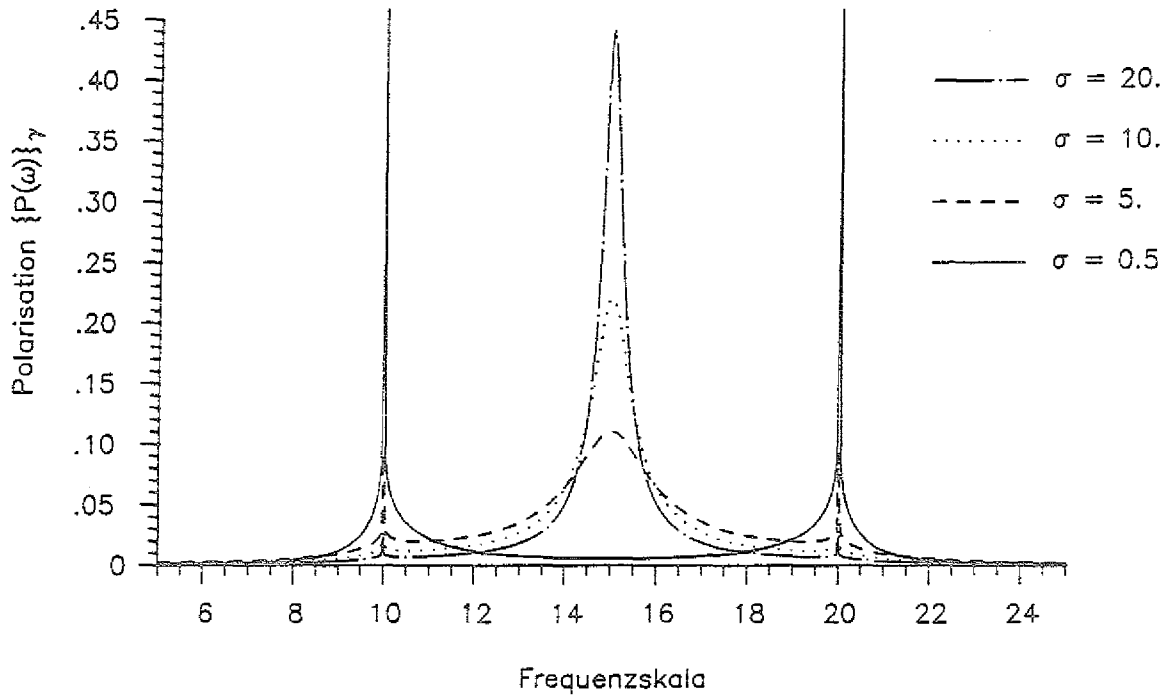


Abbildung 3.7: Gemittelte Polarisation $\{\tilde{P}(s)\}_\gamma$ (3.22) im Fourier-Raum für verschiedene Varianzen σ . Die Rotationsfrequenzen sind mit $\omega_1 = 10$ und $\omega_2 = 20$ fest gewählt. Die inverse Sprungrate $1/\gamma$ definiert die Zeitskala. Die Kurvenwerte für $\sigma = 0.5$ sind um den Faktor 2 reduziert.

diesem Ansatz folgt die transversale Polarisation unter der γ -Mittelung für eine breite Rechteckverteilung ($\sigma \gg |\Delta\omega|$) zu

$$\{P(t)\}_\gamma = \exp(i\bar{\omega}t) \left[\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} t \operatorname{Ei}\left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma}t\right) + \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma}t\right) \right] \quad (3.27)$$

Die Integralexponentialfunktion $\operatorname{Ei}(-x)$, $x \geq 0$ ist in (A.25) definiert.

Aussagen über den charakteristischen Zerfall liefern wiederum entsprechende Zeitentwicklungen.

a) $t \ll 4\sqrt{3}\sigma/\Delta\omega^2$:

Es ergibt sich ein in niedrigster Ordnung linearer Polarisationsabfall

$$\{P(t)\}_\gamma = \exp(i\bar{\omega}t) \left[\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} t \operatorname{Ei}\left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma}t\right) + 1 - \frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} t \right] \quad (3.28)$$

der in Abb. 3.6 c) dargestellt ist. Die größeren Sprungraten machen sich schon im Anfangsverhalten in einem langsameren Zerfall (im Vergleich zu (3.25)) bemerkbar (Abb. 3.6 c).

b) $t \gg 4\sqrt{3}\sigma/\Delta\omega^2$:

Mit dem Näherungsausdruck

$$\text{Ei}(-x) \approx -\frac{1}{x} \exp(-x) \left[1 - \frac{1}{x} + 2! \frac{1}{x^2} + \mathcal{O}(x^{-3}) \right] \quad (x \gg 1) \quad (3.29)$$

für die Integralexponentialfunktion erhält man

$$\{P(t)\}_\gamma = \exp(i\bar{\omega}t) \frac{4\sqrt{3}\sigma}{\Delta\omega^2} \frac{1}{t} \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma}t\right) \quad (3.30)$$

Auch diese asymptotische Entwicklung liefert keinen generell einfach-exponentiellen Polarisationszerfall. Die lineare Zeitabhängigkeit in der Exponentialfunktion wird über den Vorfaktor $1/t = \exp(-\log t)$ leicht modifiziert. Diese Zerfallskurve kann in der Abb. 3.6 c) wegen der gewählten Parameterwerte nicht dargestellt werden ($t \gg 4\sqrt{3}\sigma(\Delta\omega^2 \simeq 11)$). Nicht dargestellte Auswertungen der Mittelung (3.22) zu langen Zeiten bestätigen jedoch die Gültigkeit des obigen Näherungsausdruckes.

Exponentialverteilung

Bei der Mittelung der transversalen Polarisation über eine exponentielle Sprungratenverteilung gemäß

$$\{\bar{P}(s)\}_\gamma = \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty d\gamma \frac{(s - i\bar{\omega}) + 2\gamma}{(s - i\bar{\omega})^2 + 2\gamma(s - i\bar{\omega}) + \Delta\omega^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\sigma}\right) \quad (3.31)$$

sind im Vergleich zur Diskussion der Rechteckverteilung (3.22) keine qualitativen Unterschiede zu erwarten. Quantitativ sollte sich in den Resultaten auswirken, daß in diese Verteilung bei gleicher Breite σ kleine Sprungraten mit vergleichsweise stärkerem Gewicht in die Mittelung eingehen.

Diese generelle Vermutung kann in der numerischen Auswertung des Integrals (3.31) grundsätzlich bestätigt werden. Der quantitative Einfluß der höheren Gewichtung kleiner γ wird im Vergleich mit Abb. 3.6 vor allem in drei Punkten deutlich.

1. Für $\sigma \leq |\Delta\omega|$ sind die Schwingungsmaxima (Abb. 3.8 a) (leicht) erhöht.
2. Im mittleren Bereich $|\Delta\omega| \leq \sigma \leq \bar{\omega}$ werden in stärkerem Maße Schwebungen deutlich, die aus der Überlagerung mit den ursprünglichen Rotationsfrequenzen ω_1, ω_2 herrühren (Abb. 3.8 b). Die Einhüllende der Polarisation fällt bei gleicher Varianz σ bedeutend schneller auf Null ab als im Fall der Rechteckverteilung.
3. Der Übergang zur einzigen Schwingungsfrequenz $\bar{\omega}$ erfolgt erst bei größeren σ -Werten. Für $\sigma > \bar{\omega}$ ist der Polarisationsabfall stärker als bei der Rechteckverteilung (Abb. 3.8 c).

Aufgrund der exponentiellen "Gewichtsfunktion" im Integral (3.31) ist es nicht möglich gewesen, eine analytische Lösung für $\{P(t)\}_\gamma$ zu gewinnen. Jedoch lassen sich wieder Näherungslösungen in den Grenzfällen kleiner und großer Varianzen σ herleiten, wie in Anhang A.2.2 diskutiert wird. Die generellen Annahmen zur Prozeßentwicklung sind dabei den Überlegungen zur Rechteckverteilung zu entnehmen.

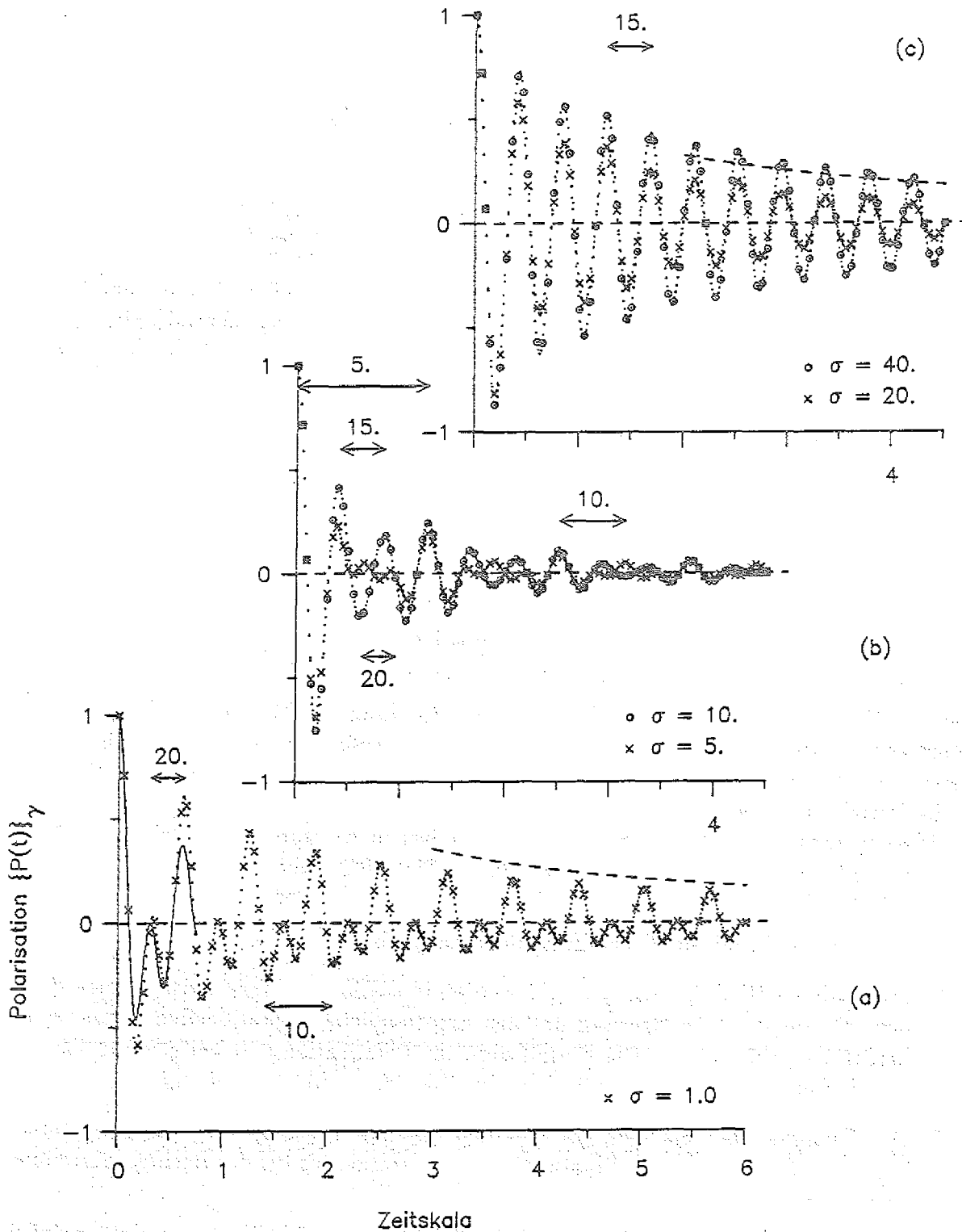


Abbildung 3.8: Gemittelte Polarisation $\{P(t)\}_\gamma$ aus (3.31) wie in Abb. 3.6 für verschiedene Varianzen σ der exponentiellen Verteilung. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Kurven spiegeln die Zerfallsgesetze (3.33) und (3.34) (a) und (3.37) (c) wider.

I) Kleine Varianzen $\sigma \ll \Delta\omega$

In dieser Näherung läßt sich die Polarisation einfach zu

$$\{P(t)\}_\gamma = \exp(i\bar{\omega}t) \left[\frac{1}{1+\sigma t} \cos(|\Delta\omega|t) + \frac{1}{|\Delta\omega|} \frac{\sigma}{(1+\sigma t)^2} \sin(|\Delta\omega|t) \right] \quad (3.32)$$

bestimmen. Die Zeitentwicklungen der Terme $\sim 1/(1+\sigma t)^i$ liefern das Zerfallsverhalten der Polarisation. Sowohl im Kurzzeitbereich ($t \ll 1/\sigma$)

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_\gamma &= \exp(i\bar{\omega}t) \left[\cos(|\Delta\omega|t) \{1 - \sigma t + \sigma^2 t^2 + \mathcal{O}(t^3)\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \{ \sigma - 2\sigma^2 t + 3\sigma^3 t^2 + \mathcal{O}(t^3) \} \right] \\ &\approx \exp(i\bar{\omega}t) [1 - \sigma^2 t^2] \end{aligned} \quad (3.33)$$

wie auch im asymptotischen Zerfall ($t \gg 1/\sigma$)

$$\{P(t)\}_\gamma = \exp(i\bar{\omega}t) \left[\frac{1}{\sigma t} \cos(|\Delta\omega|t) + \frac{1}{\sigma t^2} \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \right] \quad (3.34)$$

gewinnt man eine Polarisationsentwicklung, die — abgesehen von den abweichenden Koeffizienten — mit den Ergebnissen (3.25) und (3.26) übereinstimmt. Beide analytischen Näherungen geben die Zerfallscharakteristik im jeweiligen Zeitbereich vernünftig wieder (Abb. 3.8).

Diese quantitative Übereinstimmung der Ergebnisse für beide Verteilungen überrascht nicht, da die Prozeßentwicklung in diesem Grenzfall wesentlich durch die Sprungraten mit $\gamma \simeq \sigma \ll \Delta\omega$ beeinflusst wird. Erst für Zeiten $t \gg 1/\sigma$ wird die Polarisation durch Sprungraten $\gamma \simeq 0$ bestimmt. Die stärkere Gewichtung dieser Raten in der Exponentialverteilung führt dann auf etwas größere Koeffizienten, die den langsamen Zerfall mit dem Potenzgesetz t^{-1} liefern (Abb. 3.8 a).

II) Große Varianzen $\sigma \gg |\Delta\omega|$

Wie in der Diskussion zur Abb. 3.8 verdeutlicht, wird die unterschiedliche Gewichtung kleiner Sprungraten bei anwachsender Varianz zunehmend wichtig. Schließlich ergibt sich in diesem Grenzfall ein zu (3.27) vollkommen veränderter Polarisationszerfall, der mit der Bessel-Funktion 3. Art (1. Ordnung) [131] durch

$$\{P(t)\}_\gamma = \sqrt{\frac{2\Delta\omega^2 t}{\sigma}} K_1 \left(\sqrt{\frac{2\Delta\omega^2 t}{\sigma}} \right) \exp(i\bar{\omega}t) \quad (3.35)$$

gegeben ist. Mit dem Näherungsausdruck der Bessel-Funktion

$$K_1(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \exp(-z) \left\{ 1 + \frac{3}{8z} + \mathcal{O}(z^{-2}) \right\} \quad \left(|z| \gg 1, |\arg(z)| < \frac{3}{2}\pi \right) \quad (3.36)$$

folgt das asymptotische Zerfallsgesetz

$$\{P(t)\}_\gamma = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{2\Delta\omega^2 t}{\sigma} \right)^{1/4} \exp \left(-\sqrt{\frac{2\Delta\omega^2 t}{\sigma}} \right) \exp(i\bar{\omega}t) \quad , \quad t \gg \frac{\sigma}{2\Delta\omega^2} \quad (3.37)$$

Bei dieser Näherung darf nur die niedrigste Ordnung von K_1 mitgenommen werden, da höhere Ordnungen schon in den Approximationen zu (3.35) vernachlässigt werden (siehe Anhang A.2.2).

Prinzipiell wird der asymptotische Zerfall der Polarisation durch ein komplizierteres Zerfallsgesetz ($\sim \sqrt[4]{t} \exp(-\sqrt{t}) = \exp(-\sqrt{t} + (\ln t)/4)$) als die Mittelung über die Rechteckverteilung (3.30) charakterisiert. Die Näherung stimmt mit den numerischen Rechnungen ausreichend überein (Abb. 3.8).

Beide Sprungratenmittelungen führen generell auf wesentlich kompliziertere Zerfallsgesetze als der ursprüngliche Zweisprungprozeß (3.9). Tritt im ungemittelten RTF-Prozeß der Übergang zum "motional narrowing" für $\gamma > \Delta\omega/\sqrt{2}$ ein (Abb. 3.3), führt die "Unordnungsmittelung" über die Sprungraten zu einem veränderten Verhalten. Vor allem bei der Exponentialverteilung geht die mittlere Frequenz $\bar{\omega}$ erst für $\gamma \simeq \sigma \gg \Delta\omega$ merklich in die Prozeßentwicklung ein. Bei gleicher Varianz σ sind hierbei die Sprungraten mit $\gamma \leq \sigma$ bedeutender als die Raten $\gamma \geq \sigma$. Bei der Rechteckverteilung ist dieser Effekt nicht so stark, da die Beiträge hoher Sprungraten durch entsprechende Terme kleiner Raten aufgrund der gleichen Gewichtung aufgehoben werden.

3.3 Random walk Ansatz im "Subsystem"

Die Annahme eines Zweisprungprozesses in den Subsystemen stellt eine starke Idealisierung der experimentellen Realität dar. Wirklichkeitsnäher ist es, eine Spinbewegung zu betrachten, bei der Übergänge zwischen mehreren Plätzen, d.h. mehreren Frequenzen $\omega_1, \dots, \omega_r$, möglich sind. Wird die zeitliche Frequenzmodulation im Experiment durch Diffusionsprozesse auf einem Gitter hervorgerufen, ist es naheliegend, die Spinbewegung durch einen d-dimensionalen random walk zu beschreiben. Typisch für die dabei auftretenden stochastischen Modulationen ist ein langsamer Zerfall der Korrelationen aufgrund der möglichen Rücksprung- bzw. Rückkehr effekte. Dies wird umso bedeutsamer, je niedriger die Dimensionalität d des zugrundeliegenden Gitters ist. In Abschnitt 2.3 wird die Vermutung geäußert, daß gerade diese Effekte den Korrelationszerfall der Wechselwirkungen in den glasartigen Systemen etc. bestimmen.

Hinsichtlich der Anwendung auf das Problem der longitudinalen Polarisation in Kapitel 4 wird ein Modell von Czech und Kehr [98, 104] vorgestellt, bei dem die einzelnen Spinteilchen einen einfachen, in keiner Weise eingeschränkten random walk auf einem Gitter ausführen⁵. Die Gitterplätze sind durch zufällige, gaußverteilte Rotationsfrequenzen ω_i

⁵Bei realen Diffusionsprozessen liegt oft die Situation vor, daß die Bewegung der Teilchen miteinander korreliert ist. Als einfaches Modell für derartige Diffusionsprozesse diskutieren die Autoren die Diffusion im "Gittergas", auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

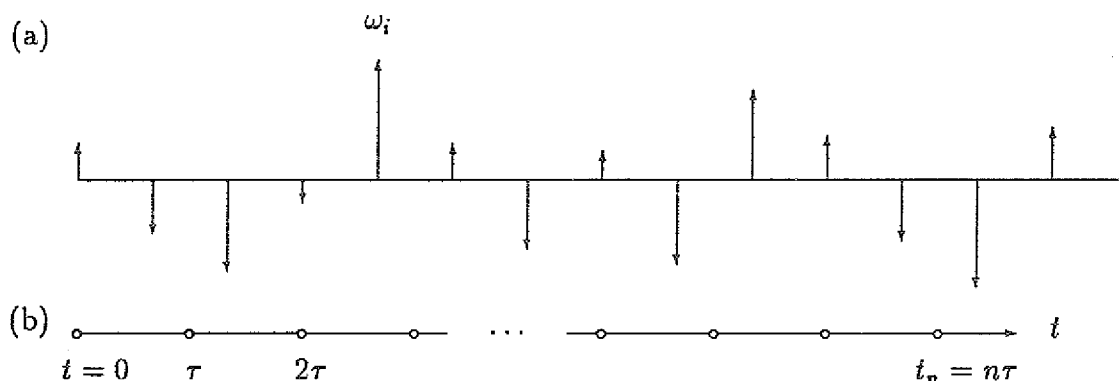


Abbildung 3.9: Darstellung einer linearen Kette (a) mit den zufälligen Rotationsfrequenzen ω_i und eines diskreten random walks (b), wobei die Kreise den Sprung zur nächsten Frequenz wiedergeben.

bestimmt, die die Wechselwirkung des betrachteten Spins mit dem Wirtsgitter repräsentieren [98, 104, 105].

Bei der Beschränkung auf den eindimensionalen Fall ist der Einfluß der durch den random walk bedingten Korrelationen aufgrund der größeren Rückkehreffekte am wichtigsten. Zudem bietet das Modell einer unendlichen linearen Kette ⁶ (Abb. 3.9) den Vorteil der einfacheren analytischen Zugänglichkeit. Jeder Platz i ist durch eine zufällige Rotationsfrequenz ω_i charakterisiert, die unabhängig von den anderen Gitterplätzen aus einer Verteilung $w(\omega_i)$ gezogen wird.

Wie beim RTF-Modell stellt die Annahme unkorrelierter Frequenzen ω_i auf den verschiedenen Plätzen eine gewisse Idealisierung dar. In der Realität sind Korrelationen zumindest zwischen benachbarten Plätzen durchaus zu erwarten, z.B. wenn die Dipolfelder der Kernspins eines Wirtsgitters durch die ω_i repräsentiert werden sollen. Derartige Korrelationen können in erster Näherung durch eine geeignete "Renormierung" der (mittleren) Aufenthaltsdauer der diffundierenden Teilchen auf den Gitterplätzen berücksichtigt werden. Bei dieser "Renormierung" geht eine Wartezeit τ in die Rechnungen ein, die größer als die tatsächliche Sprungzeit τ' ist. Nach dieser mittleren Wartezeit τ , während der die Spins schon mehrere Sprünge durchgeführt haben können, sollte die Korrelation zwischen alter und neuer Frequenz verschwunden sein. Abschätzungen im analogen Fall von Mößbauer-Linienbreiten führen in diesem Zusammenhang auf Sprungzeiten, die in der Theorie um den Faktor 10 höher anzusetzen sind als die Experimente vorgeben [95].

Das Spinteilchen, das zur Zeit $t=0$ auf einem zufällig gewählten Platz startet, vollführt danach einen symmetrischen random walk auf dem Gitter (Abb. 3.9). Mit jeweils gleicher Wahrscheinlichkeit (1/2) erfolgen nur Sprünge zu den beiden Nachbarplätzen. Im Hinblick auf eine einfachere Handhabung im vollständigen Prozeß (Kapitel 4) wird ein diskreter random walk betrachtet, bei dem die Sprünge in festen zeitlichen Abständen,

⁶ Die Bezeichnung "linear" beschreibt nicht nur eine geradlinige Bewegung, sondern jeden Diffusionsprozeß, der sich durch eine Laufvariable parametrisieren läßt, wie z.B. eine periodische Kreisbewegung um einen Wirtskern oder die Diffusion entlang eines Polymers etc.

d.h. mit konstanter Wartezeit τ erfolgen⁷. Da τ eine natürliche Zeitskala definiert, werden im folgenden die Zeiten (Frequenzen) in Einheiten von τ ($\gamma = \tau^{-1}$) gemessen.

Gemäß dem allgemeinen Ansatz in Kapitel 2.3 für diffundierende Spinteilchen und der Erläuterung zur transversalen Spinbewegung auf S. 28 bzw. S. 43 wird die Polarisation (mit der Anfangsbedingung $S(0) = 1$) als doppelter Mittelwert berechnet.

$$P(t) = \left\{ \left\langle \prod_{i=1}^n \exp[i\omega_i t_i(t)] \right\rangle_{RW} \right\}_{\omega_i} = \left\{ \left\langle \exp[i \sum_{i=1}^n \omega_i t_i(t)] \right\rangle_{RW} \right\}_{\omega_i} \quad (3.38)$$

Während ein Mittelwert alle Realisierungen des random walks berücksichtigt, erfolgt die zweite Mittelung über alle Frequenzkonfigurationen $\{\omega_i\}$, die die vielen Realisierungen des walks mit zufälligen Startplätzen beschreiben. Die gesamte Prozeßdauer t_n wird in die Zeiten $t_i(t)$ zerlegt, die das Teilchen bis t_n an den diversen Orten i zugebracht hat.

3.3.1 Gaußsche Frequenzverteilung

Da die Frequenzen auf den verschiedenen Plätzen unkorreliert sein sollen, kann die Mittelung über die Frequenzkonfigurationen exakt ausgeführt werden. Bezeichnet $h_n(i)$ die Anzahl der Besuche des Teilchens auf dem Gitterplatz i , ergibt sich in der Annahme einer gaußschen Frequenzverteilung mit (2.64)

$$P_n \equiv P(t_n) = \left\langle \exp \left(-\frac{\sigma^2}{2} \sum_{i=1}^r h_n^2(i) \right) \right\rangle_{RW} \quad (3.39)$$

Die Summe im Exponenten läuft über alle verschiedenen, besuchten Plätze r , die auch als "Span" des random walk bezeichnet werden [132]. Es muß in diesem Zusammenhang vermerkt werden, daß der n -te Sprung des Spinteilchens nicht mehr in den Prozeß (3.39) eingeht⁸.

Ein charakteristisches Merkmal der durch den random walk der Spins definierten Frequenzmodulation $\omega(t)$ besteht in der wiederholten Rotation mit derselben Frequenz. Im Vergleich zum "strong-collision"-Modell⁹ wird hier die Zahl der tatsächlich besuchten Frequenzen aufgrund der Rückkehreffekte gegenüber der Zahl der Sprünge herabgesetzt. Durch diesen "Mobilitätsverlust" der Spins kann qualitativ ein reduziertes "motional narrowing" erwartet werden. Dieser Effekt sollte bei dem betrachteten random walk besonders ausgeprägt sein, da mit abnehmender Dimensionalität Rücksprünge immer wahrscheinlicher werden. Das "strong-collision" Modell entspricht in diesem Zusammenhang dem Grenzfall " $d = \infty$ " bzw. " $n = r$ ".

In der weiteren Diskussion muß der Tatsache Rechnung getragen werden, daß mit zunehmender Schrittzahl n , d.h. mit wachsender Zeit immer mehr Plätze mehrfach besucht werden können. So reduziert sich das Problem (3.39) darauf, die Wahrscheinlichkeiten

⁷In [98] wird ebenfalls ein kontinuierlicher random walk untersucht, bei dem die Sprünge gemäß einem Poisson-Prozeß mit der Rate γ bzw. mittlerer Wartezeit $\tau = \gamma^{-1}$ erfolgen.

⁸In dieser Konvention hat der Spin zum Zeitpunkt t_n bei $n-1$ Sprüngen r verschiedene Plätze besucht.

⁹Vergleiche die Darstellung auf S. 30 bzw. S. 34.

$p_n(\{h(i)\})$ zu bestimmen, daß in einem n -Schritt random walk die Plätze i ($i = 1, \dots, r$) $h(i)$ -mal besucht werden.

Beschränkt man sich auf das asymptotische Verhalten der Polarisation für große Schrittzahlen, kann man vereinfachend annehmen, daß jeder der r verschiedenen Plätze gleich oft, d.h. n/r -mal besucht wird. Entsprechend bedarf es dann ausschließlich der Kenntnis der Spanverteilung $W_n(r)$, die im Anhang E kurz diskutiert wird. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Realisierung des n -Schritt walk r Plätze aufgesucht werden.

Da bei t_n nur $(n-1)$ Sprünge zu berücksichtigen sind, folgt die Polarisation im allgemeinen Fall von walks beliebiger Ausdehnung $2 \leq r \leq n$ aus (3.39) zu

$$P_n \approx \sum_{r=2}^n \underbrace{W_{n-1}(r) C_n(r)}_{= F_n(r)} \quad \text{mit} \quad C_n(r) \equiv \exp\left(-\frac{\sigma^2 n^2}{2 r}\right) \quad (3.40)$$

Einfachere Lösungen ergeben sich für die bei gegebenem n möglichen Extremfälle.

- a) Im Grenzfall eines "kontrahierten" walks ($r = 2$) entspricht die Polarisation dem gaußförmigen Zerfall $P_n \sim \exp(-\sigma^2 n^2/4)$.
- b) Wie angedeutet gleicht ein "ausgedehnter" walk ($r = n$) dem diskreten "strong-collision" Modell mit einem asymptotisch einfach-exponentiellen Polarisationszerfall $P_n \sim \exp(-\sigma^2 n/2)$.

In Abb. 3.10 sind $W_{n-1}(r)$ und $C_n(r)$ sowie das Produkt $F_n(r)$, das den effektiven Beitrag aller walks mit Span r zum Polarisationszerfall beschreibt, für typische Werte von n und σ dargestellt. Wie aus der Beziehung für $C_n(r)$ in (3.40) vermutet werden kann, liefern die ausgedehnten walks die größten, individuellen Beiträge zur Polarisation. So kann in der weiteren Analyse der Gleichung (3.40) auf den asymptotischen Ausdruck (E.5) für die Spanverteilung zurückgegriffen werden

$$W_n(r) = \frac{8}{\sqrt{2n\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} j^2 \exp\left(-\frac{z^2}{2} j^2\right) \quad , \quad z = \frac{r+1}{\sqrt{n}} \quad , \quad (3.41)$$

der auf der rechten Flanke der Verteilung schnell konvergiert. Bei hinreichend großem n genügt es, nur den ersten Summanden in $W_{n-1}(r)$ mitzunehmen, so daß sich die Summation über $F_n(r)$ mittels einer Sattelpunktsintegration ausführen läßt [98]. Mit dem Maximum von $F_n(r)$ bei $r_m = 2^{-1/3} \sigma^{2/3} n$ und der relativen Breite von $n^{-1/2}$ ergibt sich das asymptotische Verhalten der Polarisation zu

$$P_n \sim \frac{8}{\sqrt{3}} \exp\left(-3 \cdot 2^{-5/3} \sigma^{4/3} n\right) \equiv \exp(-\lambda n) \quad (3.42)$$

Es liegt ein einfach-exponentieller Polarisationszerfall vor, der durch eine anomale Abhängigkeit der Zerfallskonstanten λ von der Breite σ der Frequenzverteilung charakterisiert ist. Liefert die Standard-Theorie in (2.69) wie auch das "strong-collision"-Modell (vgl.

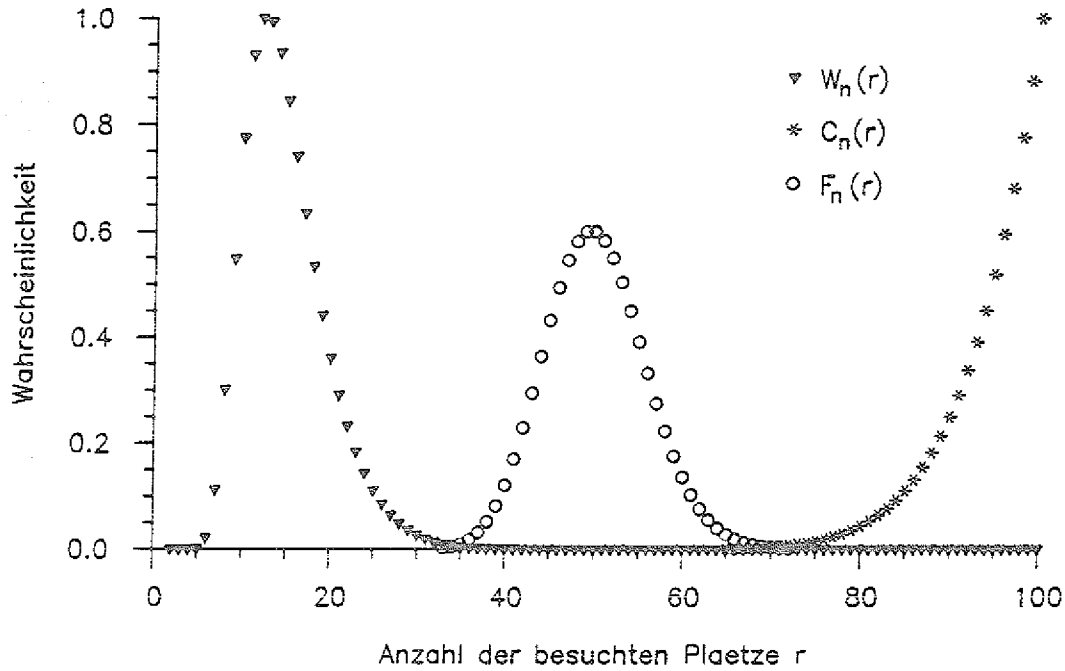


Abbildung 3.10: Spanverteilung $W_{n-1}(r)$ ($d=1$) nach (3.41), individueller Beitrag $C_n(r)$ eines Walks mit Span r aus (3.40) und effektiver Beitrag $F_n(r)$ für $n = 100$ bei Berücksichtigung einer Gaußverteilung mit der Varianz $\sigma = 0.5$. Die Maxima von $W_{n-1}(r)$ und $C_n(r)$ sind auf 1 normiert, das von $F_n(r)$ auf 0.6. Für $C_n(r)$ und $F_n(r)$ sind nur Beiträge größer 10^{-3} dargestellt.

die beiden Grenzlösungen zur Gleichung (3.40)) $\lambda \sim \sigma^2$ ergibt sich hier die Abhängigkeit $\lambda \sim \sigma^{4/3}$. Bedenkt man, daß alle Zeitgrößen und Frequenzen mit der Wartezeit τ skaliert sind (siehe S. 60), erhält man die Beziehung

$$\lambda \sim \sigma^{4/3} \tau^{1/3} \quad (3.43)$$

Die in diesem Abschnitt betrachtete, asymptotische Entwicklung großer Schrittzahlen impliziert den Grenzfall kleiner Wartezeiten τ (im Vergleich zur Verteilungsbreite σ). Über den Arrheniusansatz (2.32) $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ mit der Zerfallskonstanten τ_0 und der Aktivierungsenergie E_a beschreibt die Gleichung (3.43) die Temperaturabhängigkeit der Rate λ auf der Hochtemperaturflanke des Arrheniusplots. Man erhält somit ein anomales Verhalten mit einer um den Faktor 3 kleineren Steigung auf der Hoch- als auf der Tieftemperaturflanke.

Die Ursache dieses Ergebnisses ist in dem "konkurrierenden" Effekt zweier unterschiedlicher Einflüsse auf die Polarisierung zu suchen. Während die Spanverteilung $W_{n-1}(r)$ für walks der mittleren Spanlänge $\langle r \rangle \sim \sqrt{8n/\pi}$ [133] wichtig wird, liefern die ausgedehnten walks mit $r = n$ die größten Beiträge im zweiten Term von (3.40). Aus der Kombination beider Terme folgt dann die beschriebene anomale Abhängigkeit (3.43) der Relaxationsrate λ von der Verteilungsbreite σ und der Sprungzeit τ .

3.3.2 Einfluß der speziellen Frequenzverteilung

Die obigen Resultate sind unter der Annahme gaußverteilter, lokaler Felder ω_i hergeleitet worden. Wie zu Beginn des Abschnitts 3.2.1 angedeutet wird, kann dies eine gute Näherung der tatsächlichen Magnetfeldverteilung in Kristallen darstellen. Czech und Kehr untersuchten somit die Fragestellung, inwieweit das gefundene Verhalten (z.B. die Ratenabhängigkeit (3.43)) von dieser Annahme abhängt [98].

Hierzu betrachteten sie weitere Verteilungen, die bei gleichem Mittelwert $\langle \omega \rangle = 0$ und gleicher Varianz σ allesamt durch einen langsameren Zerfall der Polarisierung bei statischen Spins als bei der Gaußverteilung, siehe (2.64), gekennzeichnet sind. Im Zusammenhang mit den späteren Überlegungen zu den random walk Modellen in der longitudinalen Polarisierung wird im speziellen die Diskussion der symmetrischen Exponentialverteilung (B.4) näher vorgestellt.

In Analogie zur Herleitung von (3.40) ergibt sich der Beitrag $C_n(r)$ eines walks mit dem Span r durch die Mittelung der Exponentialfunktion (3.38) über die neue Verteilung zu

$$C_n(r) = \exp \left[-r \ln \left(1 + \frac{1}{2} \sigma^2 \frac{n^2}{r^2} \right) \right] \quad (3.44)$$

Diese Funktion hat bei $r_0 = k\sigma n$ ein einziges Minimum, wobei die Konstante k numerisch zu $k \approx 0.357$ bestimmt werden kann. Während $C_n(r)$ für $r > r_0$ wie im gaußschen Fall monoton wächst, fällt sie monoton für $r < r_0$. Welcher Bereich für das Verhalten von $P(t_n)$ relevant ist, hängt von den Parametern n und σ ab.

1.) $\sigma \gg 1$:

Da generell $r_0 \geq n$, fällt $C_n(r)$ monoton im ganzen Bereich möglicher r -Werte. Im Gegensatz zum Fall der gaußschen Verteilung liefern die "kontrahierten" walks ($r = 2$) die größten individuellen Beiträge. In der Berechnung des Polarisationszerfalls aus (3.40) mit (3.44) findet demnach der asymptotische Ausdruck (E.6) der Spanverteilung für $r < \sqrt{n}$ Anwendung. Bei der nachfolgenden Sattelpunktsintegration reicht es auch hier, den ersten Term der Summe

$$W_n(r) = \frac{8n}{(r+1)^3} \left(\frac{n\pi^2}{(r+1)^2} - 1 \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{n\pi^2}{(r+1)^2} \right) \quad (3.45)$$

mitzunehmen. Im asymptotischen Grenzfall $n \rightarrow \infty$ erhält man dann einen im Vergleich zum Verhalten der Form $P_n \sim \exp[-\lambda n]$ in (3.42) extrem langsamen Polarisationszerfall mit

$$P_n \sim \exp \left[-(6\pi^2)^{1/3} n^{1/3} \ln^{2/3}(\sigma^{3/2} n) \right] \quad (3.46)$$

2.) $\sigma \ll 1$:

In diesem Fall sind beide Flanken von $C_n(r)$ von Bedeutung, da das Minimum r_0 im Bereich möglicher Spanlängen $r \leq n$ liegt. In Abhängigkeit der Lage von r_0 relativ zum Maximum von $W_{n-1}(r)$ bei $\langle r \rangle \sim \sqrt{8n/\pi}$ lassen sich zwei verschiedene Fälle unterscheiden. Der entscheidende Parameter ist die Schrittzahl $n^* \approx 20\sigma^{-2}$, bei der $r_0 \approx \langle r \rangle$.

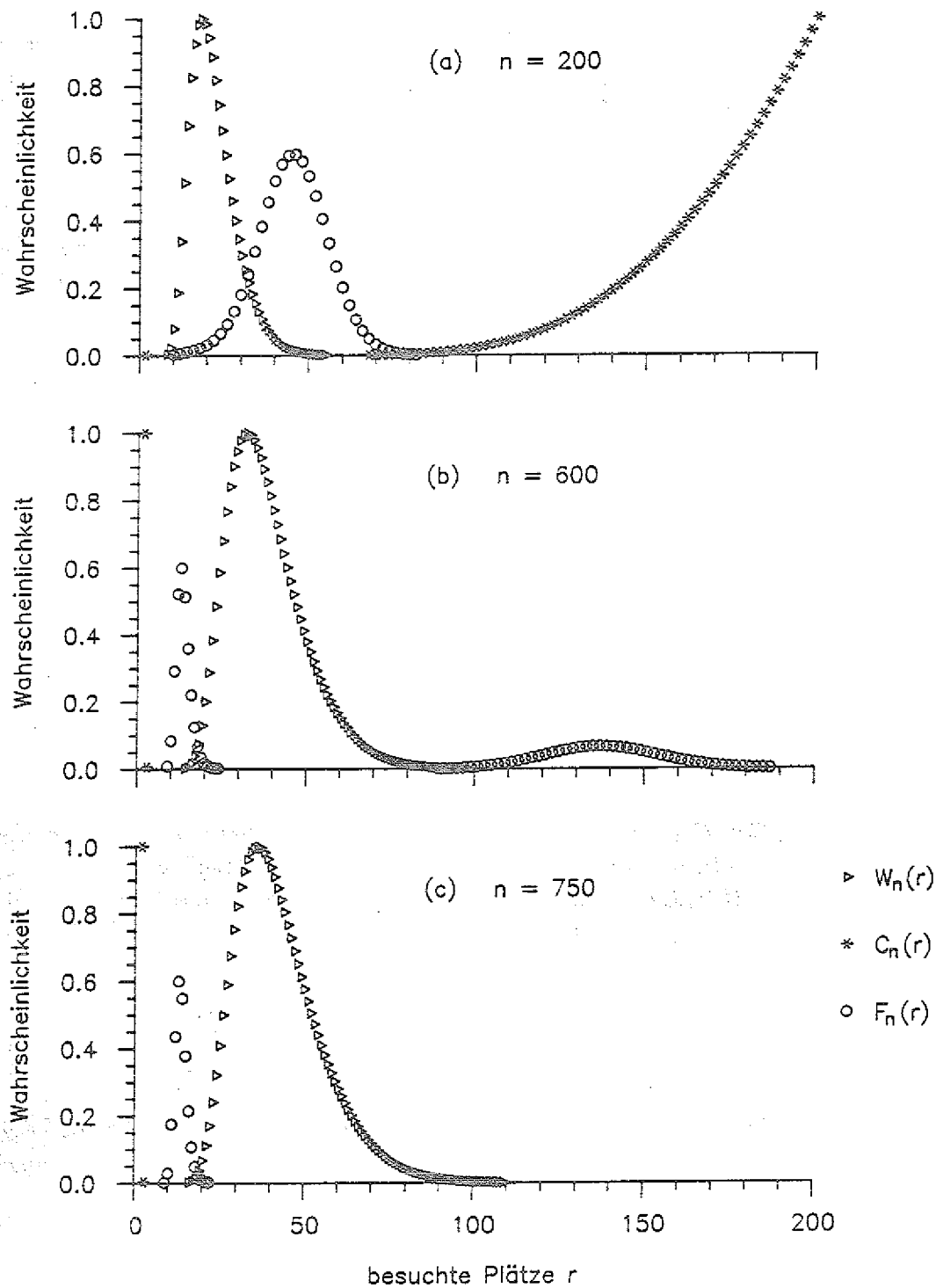


Abbildung 3.11: Darstellung der Spanverteilung $W_{n-1}(r)$, des individuellen Beitrages $C_n(r)$ aus (3.44) und des effektiven Beitrages $F_n(r)$ eines Walks für die symmetrische Exponentialverteilung ($\sigma = 0.2$) bei verschiedenen Schrittzahlen n wie in Abb. 3.10. Der Parameter n^* ergibt sich zu 500.

• $n \ll n^*$:

Mit $r_0 \ll \langle r \rangle$ dominiert die monoton steigende Flanke von $C_n(r)$ das Polarisationsverhalten P_n . Die Funktion $F_n(r)$ hat ein ausgeprägtes Maximum jenseits des Peaks der Spanverteilung (Abb. 3.11 a)).

In Analogie zum gaußschen Fall (S. 61) liefert die Sattelpunktsintegration einen einfach-exponentiellen Polarisationszerfall

$$P_n \sim \exp(-\lambda' n) \quad \text{mit} \quad \lambda' = \lambda \left(1 - \frac{1}{3} 2^{-1/3} \sigma^{2/3} \right) \quad (3.47)$$

mit der gaußschen Zerfallskonstanten λ aus (3.42). Während die niedrigste Näherung in σ ein dem gaußschen Fall entsprechenden Zerfall liefert, läßt die weitere Ordnung also einen etwas kleineren Wert erwarten.

• $n \gg n^*$:

Bei größeren Schrittzahlen $n > n^*$ bildet $F_n(r)$ ein zweites Maximum auf der linken Flanke von $W_{n-1}(r)$ aus. Mit wachsendem n wird dies immer ausgeprägter, während der ursprüngliche Peak langsam verschwindet (Abb. 3.11 b)). Somit werden die walks mit $r < \langle r \rangle$ wichtig.

Bei noch größerer Schrittzahl tragen letztlich nur die kontrahierten walks mit $r = 2$ zur Polarisation bei. Entsprechend der Situation für $\sigma \gg 1$ ist auch hier bei kleinen σ -Werten ein asymptotischer Polarisationszerfall gemäß (3.46) zu erwarten.

Zusammenfassend muß festgehalten werden, daß der asymptotisch einfach-exponentielle Zerfall für alle Varianzen σ eine spezielle Eigenschaft der gaußschen Frequenzverteilung ist. Alle anderen in [98] betrachteten Verteilungen¹⁰ zeigen ein vergleichbares Verhalten ausschließlich in einem bestimmten Schrittzahlbereich — vorausgesetzt, daß σ hinreichend klein ist. Das tatsächliche asymptotische Verhalten hängt also stets von der konkreten Form der jeweiligen Verteilung ab.

3.4 "Time-dependent" RTF-Modell

Die Ergebnisse aus dem random walk Modell waren durch zwei konkurrierende Einflüsse auf die Prozeßentwicklung verursacht. Auf der einen Seite ist es die Spanverteilung $W_n(r)$, die ihr Maximum bei $\langle r \rangle \sim \sqrt{8n/\pi}$ besitzt, während der zweite Beitrag durch die individuelle "Zerfallsfunktion" $C_n(r)$ gegeben ist. Deren Einfluß nimmt für wachsende Spanlänge $r \leq n$ (im Falle der Gaußverteilung) zu. Die Kombination beider Größen in (3.40) liefert z.B. den asymptotisch einfach-exponentiellen Polarisationsabfall mit der anomalen Ratenabhängigkeit (3.43) für kleine Wartezeiten.

Dieser starke Unterschied zum gaußschen Polarisationszerfall (3.20) im RTF-Modell motiviert die Erweiterung dieses einfachen Bewegungsprozesses auf das "time-dependent"

¹⁰Zusätzlich werden die Rechteckverteilung und die dichotomische Verteilung untersucht.

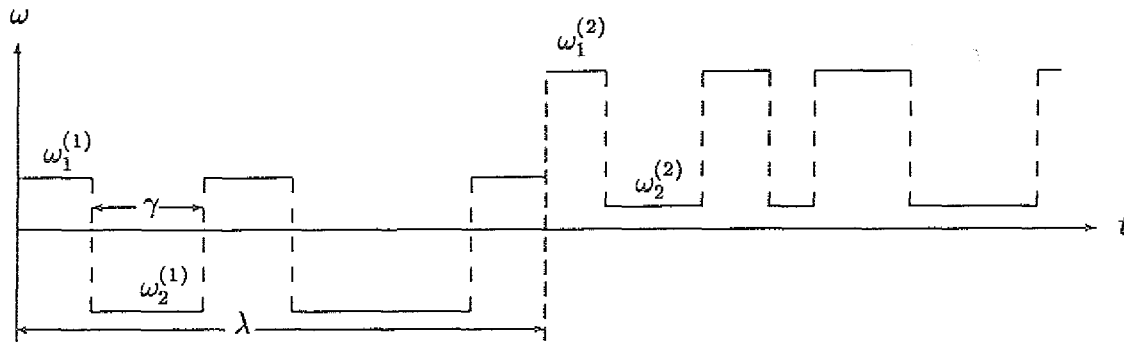


Abbildung 3.12: "Time-dependent" RTF-Modell. Mit der Übergangsrate λ findet ein Wechsel des Sprungprozesses zwischen zwei Plätzen mit den Rotationsfrequenzen $\omega_1^{(1)}$, $\omega_2^{(1)}$ zu einem neuen RTF-Prozess mit $\omega_1^{(2)}$, $\omega_2^{(2)}$ statt.

RTF-Modell. Diesem Modell, das die Spinbewegung zwischen den Plätzen in einem "Subsystem" durch einen zweiten, konkurrierenden Übergangsprozeß zwischen den Subsystemen modifiziert (Abb. 3.12), liegen die folgenden Annahmen zugrunde.

- In einem "Subsystem" (i) wird die Spinbewegung durch das RTF-Modell mit der Sprungrate γ und den Frequenzen $\omega_1^{(i)}$, $\omega_2^{(i)}$ beschrieben.
- Mit einer Übergangsrate λ kann der Spin in ein neues "Subsystem" (j) wechseln. Der dort stattfindende RTF-Prozeß ist durch die Frequenzen $\omega_1^{(j)}$, $\omega_2^{(j)}$ bei unveränderter Sprungrate γ bestimmt.
- Der in b) beschriebene Wechsel zu einem neuen Frequenzpaar erfolgt unabhängig von den alten Frequenzwerten ("strong collision" Ansatz). Wie im vorgestellten random walk Modell kann diese Idealisierung durch eine geeignete "Renormierung" der Wartezeit $\tilde{\tau} \equiv \lambda^{-1}$ motiviert werden (siehe S. 59).

Dieser veränderte Bewegungsprozeß kann der real auftretenden Situation gerecht werden, in der der Spin neben einer lokalen Bewegung (z.B. um eine "Haftstelle") auch einer Diffusion zwischen den "trapping center" unterliegt. Vor allem eine schnelle Diffusion ($\equiv$ große Übergangsrate λ) sollte die Polarisation aus der lokalen Bewegung im RTF-Modell stark beeinflussen. Generell sind die Raten γ und λ als miteinander gekoppelt zu betrachten. Das Spinteilchen kann das Subsystem nur oft wechseln (λ groß), wenn es schnell diffundiert (γ groß) und umgekehrt.

Bezeichnet man mit $P_\gamma^{(i)}(t)$ die ungemittelte Polarisation des Zweisprungprozesses (3.9) — Sprungrate γ , Frequenzen $\omega_1^{(i)}$, $\omega_2^{(i)}$ — zur Zeit t läßt sich der Übergangsprozeß zwischen den "Subsystemen" entsprechend dem allgemeinen Ansatz (3.2) über die Beiträge der "Subsystemwechsel" mit fester Zahl i analytisch darstellen.

$$\begin{aligned}
P_\lambda(t) = & P_\gamma^{(i)}(t) \exp(-\lambda t) \\
& + \int_0^t dt' P_\gamma^{(j)}(t-t') \exp(-\lambda(t-t')) \lambda P_\gamma^{(i)}(t') \exp(-\lambda t') \\
& + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' P_\gamma^{(k)}(t-t') \exp(-\lambda(t-t')) \lambda \\
& \cdot P_\gamma^{(j)}(t'-t'') \exp(-\lambda(t'-t'')) \lambda P_\gamma^{(i)}(t'') \exp(-\lambda t'') + \dots
\end{aligned} \tag{3.48}$$

Die nicht aufgeführten Summenterme enthalten neben den Beiträgen häufigerer "Subsystemwechsel" auch die jeweiligen Prozesse, die in einem "Subsystem" $(l) \neq (i)$ starten. Da die Frequenzpaare eines "Subsystems" aber unabhängig von den früheren "Subsystemen" einer Verteilung entnommen werden, ergibt sich in einfacher Weise

$$\begin{aligned}
\{P_\lambda(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = & \{P_\gamma\}_{\omega_1, \omega_2}(t) \exp(-\lambda t) \\
& + \int_0^t dt' \{P_\gamma\}_{\omega_1, \omega_2}(t-t') \exp(-\lambda(t-t')) \lambda \{P_\gamma\}_{\omega_1, \omega_2}(t') \exp(-\lambda t') \\
& + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \{P_\gamma\}_{\omega_1, \omega_2}(t-t') \exp(-\lambda(t-t')) \lambda \\
& \cdot \{P_\gamma\}_{\omega_1, \omega_2}(t'-t'') \exp(-\lambda(t'-t'')) \lambda \{P_\gamma\}_{\omega_1, \omega_2}(t'') \exp(-\lambda t'')
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Analog zur Herleitung des RTF-Modelles auf S. 44 berechnet sich die Prozeßgleichung im Laplace-Raum zu

$$\{\tilde{P}_\lambda(s)\}_{\omega_1, \omega_2} = \{\tilde{P}_\gamma(s + \lambda)\}_{\omega_1, \omega_2} \left(1 - \lambda \{\tilde{P}_\gamma(s + \lambda)\}_{\omega_1, \omega_2}\right)^{-1} \tag{3.50}$$

In der Diskussion einer Gaußverteilung bezeichnet $\{\tilde{P}_\gamma(s)\}_{\omega_1, \omega_2}$ die Mittelung der Laplace-Transformierten (3.6) aus dem RTF-Modell über die Gaußverteilung (3.17). Obwohl diese Frequenzmittelung im Zeitraum ausgeführt werden kann (siehe Gleichung (3.18) im Abschnitt 3.2.1), ist es nicht trivial, eine entsprechende Darstellung für $\{\tilde{P}_\gamma(s + \lambda)\}_{\omega_1, \omega_2}$ zu finden.

Einen Eindruck von der generellen Polarisationsentwicklung gewinnt man aus der numerischen Auswertung der Beziehung (3.50). Entsprechende Rechnungen für festes $\sigma = 1$ der Gaußverteilungen für ω_1, ω_2 und vorgegebenem λ sind in Abb. 3.13 wiedergegeben. Deutlich wird die Polarisation $\{P_\lambda(t)\}_{\omega_1, \omega_2}$ für kleine Übergangsraten λ durch die Sprungrate γ des RTF-Prozesses bestimmt (Abb. 3.13 a). Insbesondere für kleine Zeiten, wo die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges in ein neues "Subsystem" verschwindend klein ist, ergibt sich der gaußsche Polarisationszerfall mit $\{P_\lambda(t)\}_{\omega_1, \omega_2} \approx \exp\{-\sigma^2 t^2 / [2k(\gamma)]\}$ aus (3.21) (Abb. 3.5). Obwohl der λ -Einfluß für größere Zeiten zunimmt, ist der ursprüngliche Kurvenverlauf des RTF-Modells weiterhin erkennbar. Dies können die Grenzkurven für kleines γ (3.19) mit $k = 1$ und großes γ (3.20) mit $k = 2$ verdeutlichen.

Wie Kehr et al. [95] darstellen, führt das "strong-collision" Modell einen gaußschen Polarisationszerfall $\sim \exp\{-\sigma^2 t^2 / 2\}$ (für kleine Raten λ) in einen einfach-exponentiellen

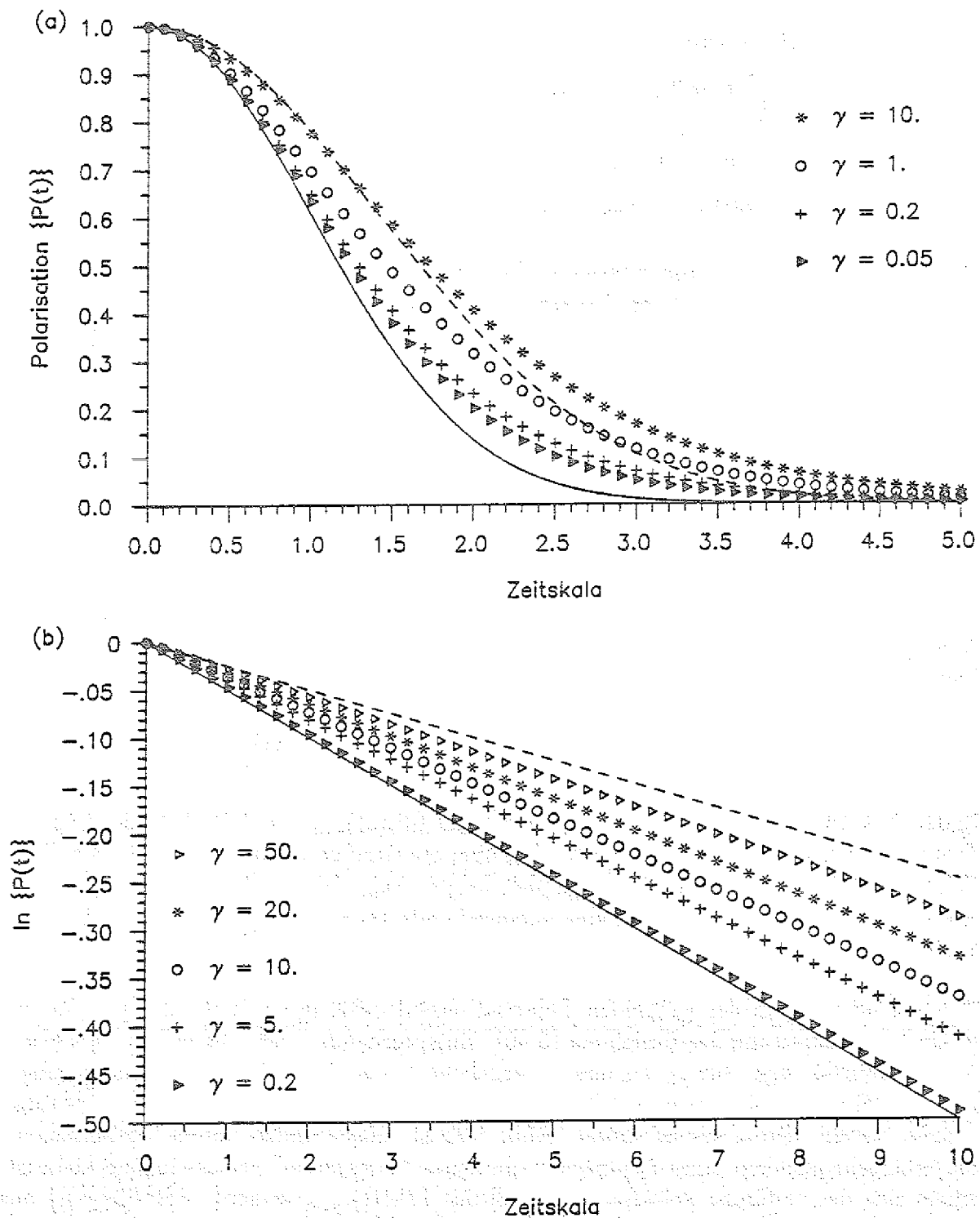


Abbildung 3.13: Auswertung des "Time-dependent" RTF-Prozesses (3.50) für ein festes $\sigma = 1$ und verschiedene Sprungraten γ mit: (a) $\lambda = 0.2$, (b) $\lambda = 20$. Die Linien geben die Ergebnisse aus den Grenzkurven (3.19) und (3.20) des RTF-Modells wieder.

Abfall mit der Relaxationsrate $T_1^{-1} = \sigma^2/\lambda$ (für große Raten λ) über. Vor diesem Hintergrund ist es nicht verwunderlich, daß auch das "time-dependent" RTF-Modell eine einfach-exponentielle Polarisationsentwicklung für große λ liefert (Abb. 3.13 b). Entsprechend der allgemeinen Definition (3.21) für den sprungratenabhängigen gaußschen Zerfall des RTF-Prozesses ergibt sich die Relaxationsrate zu

$$T_1^{-1} = \frac{\sigma^2}{k(\gamma)} \frac{1}{\lambda} \quad (3.51)$$

Deutlich ist in der Abb. 3.13 b) die Annäherung an die "Grenzkurven" mit $T_1^{-1} = \sigma^2/\lambda$ für kleines $\gamma \simeq 0$ ($k(\gamma) \approx 1$) und $T_1^{-1} = \sigma^2/(2\lambda)$ für großes γ mit $k(\gamma) \approx 2$ zu erkennen.

Wie beim random walk im Abschnitt 3.3.1 sind im "time-dependent" RTF-Modell zwei konkurrierende Effekte in der Polarisation maßgebend. Beide führen auf ihre Art zu einem "motional narrowing", d.h. zu einer Linienverschmälerung in der Resonanzkurve im Fourier-Raum bei Erhöhung der jeweiligen Rate.

1. Die Erhöhung der Sprungrate γ führt zu einer Abnahme der Verteilungsbreite σ um den Faktor $\sqrt{2}$ (Resultat des RTF-Modells).
2. Der Anstieg der Übergangsrate λ liefert einen Wechsel zum verlangsamten, einfach-exponentiellen Zerfall gemäß dem "strong-collision" Modell.

3.5 Zusammenfassung

Hinsichtlich einer Diskussion der longitudinalen Polarisation in ungeordneten Systemen wird in Kapitel 2.3 ein allgemeiner Modellansatz vorgestellt. Die Prozeßgleichung (2.93) berücksichtigt neben den Bewegungsprozessen der Spins in "Subsystemen" eine Mittelung über das Ensemble solcher "Subsysteme". Im Rahmen der einfacher handhabbaren transversalen Relaxation werden in diesem Kapitel diverse Ansätze für die Spinbewegung und die Ensemblemittelung vorgestellt, die auch in der Betrachtung der Spin-Gitter-Relaxation Anwendung finden sollen.

Den einfachsten Bewegungsprozeß bildet das bekannte Zweisprungmodell, das für große Sprungraten γ auf eine Rotation in einem resultierenden Summenfeld führt. Die in dieser Arbeit zusätzlich ausgeführte Frequenzmittelung liefert für kleine Sprungraten einen gaußschen Zerfall mit der Varianz σ , der in eine analoge Polarisationsentwicklung mit der verkleinerten Varianz $\sigma/\sqrt{2}$ für große Sprungraten übergeht. Zu komplizierteren, asymptotischen Polarisationszerfällen führt die betrachtete Sprungratenmittelung, die ebenfalls einer möglichen Systemunordnung Rechnung tragen soll.

Die alternativ vorgestellten Bewegungsprozesse (random walk Prozeß und das "time-dependent" RTF-Modell) verdeutlichen, wie die Kombination zweier konkurrierender Effekte Einfluß auf das Polarisationsverhalten ausüben kann. Obwohl man in beiden Fällen einen einfach-exponentiellen Zerfall für große Sprungraten erhält, ist die entsprechende Relaxationsrate im ersten Fall durch ein anomales Temperaturverhalten (3.43) und im

zweiten Beispiel durch ein zweifaches "motional narrowing" (3.51) bestimmt. Nähere Untersuchungen verschiedener Verteilungskurven für die Frequenzen im random walk Modell verdeutlichen zudem, wie verschiedene Sondenkernumgebungen den Polarisationszerfall beeinflussen.

Sicherlich lassen sich weitere Möglichkeiten finden, die die Systemunordnung bzw. die Spinbewegung beschreiben können. Z.B. wurde noch eine Erweiterung des RTF-Modells betrachtet, bei der die beiden Plätze durch unterschiedliche Frequenzen ω_1, ω_2 und Sprungraten γ_1, γ_2 charakterisiert sind; sowohl der Aufenthalt an einem Platz als auch die spezielle Frequenz hängen von der lokalen Umgebung ab.

Die Lösung läßt sich wie im allgemeinen Prozeß (3.2) herleiten¹¹, indem man neben den Größen $\bar{\omega}, \Delta\omega$ (siehe S. 45) die mittlere Sprungrate $\bar{\gamma} = \frac{1}{2}(\gamma_2 + \gamma_1)$ und die Ratendifferenz $\Delta\gamma = \frac{1}{2}(\gamma_2 - \gamma_1)$ einführt.

$$\begin{aligned} P(t) &= \exp(i\bar{\omega}t) \hat{P}(t) \\ \hat{P}(t) &= \frac{1}{2} \exp(-\bar{\gamma}t) \int_0^t d\tau (\delta(t-\tau) + \bar{\gamma}) \\ &\quad \left\{ \exp \left[-\sqrt{\bar{\gamma}^2 - (\Delta\omega^2 + 2i\Delta\omega\Delta\gamma)} \tau \right] + \exp \left[\sqrt{\bar{\gamma}^2 - (\Delta\omega^2 + 2i\Delta\omega\Delta\gamma)} \tau \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.52)$$

Im Spezialfall $\gamma_1 = \gamma_2$ führt die Integration mit $\Delta\gamma = 0$ auf den RTF-Prozeß (3.9). Alternativ liefert der Grenzfall $\gamma_1 \gg \gamma_2$ in niedrigster Ordnung die Beziehung ($\bar{\gamma} \simeq \gamma_1/2$)

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{1}{2} \exp(i\bar{\omega}t) \left\{ \left(1 - \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\gamma} + i\Delta\omega} \right) \exp(-[2\bar{\gamma} + i\Delta\omega]t) \right. \\ &\quad \left. + \left(1 + \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\gamma} + i\Delta\omega} \right) \exp(i\Delta\omega t) \right\} \end{aligned} \quad (3.53)$$

Mit steigender Sprungzeit $1/\gamma_2$ überlebt (mit festem γ_1) nur der Beitrag der Rotation mit der Frequenz ω_2 .

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\gamma} + i\Delta\omega} \right) \exp(i\omega_2 t) \quad (3.54)$$

Die Ergebnisse dieser Modellerweiterung konnten generell erwartet werden. Auch die Kombination bisheriger Prozesse (z.B. die gleichzeitige Mittelung über die Frequenzen und die Sprungraten etc.) zur Beschreibung der Systemunordnung führt vermutlich nicht zu vollkommen neuen Resultaten. Im Rahmen dieser ersten Einschätzungen wird somit die weitere Anwendung auf die Spin-Gitter-Relaxation im wesentlichen auf die in diesem Kapitel vorgestellten Modelle beschränkt bleiben.

¹¹Vergleiche auch die Diskussion im longitudinalen Fall auf S. 109

Kapitel 4

Überlegungen zur longitudinalen Relaxation

Die in Kapitel 3 vorgestellten Bewegungsmodelle und Mittelungsprozesse werden im folgenden auf das allgemeinere Problem der Spin-Gitter-Relaxation erweitert. In der Betrachtung eines Ensembles klassischer Spins $\vec{S}$ ($|\vec{S}| = 1$) in den einzelnen Subsystemen wird die Spinrelaxation unter dem Aspekt beliebig starker und beliebig orientierter Magnetfelder $\vec{B}$ untersucht. Die Spinrotation eines einzelnen Spins wird durch die Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}\vec{S}(t) = \vec{\omega}(t) \times \vec{S}(t) \equiv \underline{\underline{\Omega}}(t) \cdot \vec{S}(t) \quad (4.1)$$

beschrieben. Wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, bezeichnet $\vec{\omega}(t)$ die Larmorfrequenz, die das totale Magnetfeld $\vec{B}(t)$ dem Spin zur Zeit t aufprägt. Dieses besteht im allgemeinen aus einem externen statischen Anteil $\vec{\omega}_0$ und dem stochastischen lokalen Feld $\vec{\omega}'(t)$. $\underline{\underline{\Omega}}(t)$ definiert die zugehörige Rotationsmatrix, die in (2.76) dargestellt ist.

Wie im transversalen Fall ergibt sich bei zeitlich konstanter Larmorfrequenz die Lösung der Bewegungsgleichung (4.1) einfach zu

$$\vec{S}(t) = \exp(\underline{\underline{\Omega}}t) \cdot \vec{S}_0 \quad (4.2)$$

Hinsichtlich einer allgemeingültigeren Diskussion der einzelnen Modellansätze soll die Anfangspolarisation $\vec{S}_0 = \vec{S}(t=0)$ an dieser Stelle nicht näher spezifiziert werden.

Aufgrund der beliebig orientierten Spinrichtungen und Magnetfelder stellt sich die Untersuchung der einzelnen Probleme im folgenden ungleich komplizierter dar, da die in (4.1) und (4.2) auftretenden Matrizen i.a. nicht vertauschen. Dies wird z.B. bei den Mittelungsprozessen bedeutend, wenn es darauf ankommt, ob zuerst der Bewegungsprozeß mit anschließender Mittelung betrachtet wird (RTF-Modell), oder die Mittelung vor der Diskussion des Bewegungsprozesses durchgeführt wird ("strong-collision" Modell). Dennoch können die einzelnen Modellprozesse analytisch gelöst oder grundsätzlich vereinfacht werden.

4.1 Die Spinbewegung im longitudinalen RTF-Modell

4.1.1 Herleitung der allgemeinen Bewegungsgleichung

Unter der Annahme bezüglich der Anfangspolarisation $\vec{S}_0$ beliebig orientierter Frequenzen ω_1 und ω_2 (mit den zugehörigen Rotationsmatrizen $^1 \underline{\underline{\Omega}}_1$ und $\underline{\underline{\Omega}}_2$) in einem Subsystem folgt die Bewegungsgleichung des RTF-Modells unter der Berücksichtigung aller Raumdimensionen zu

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) = & \frac{1}{2} [\exp\{(\underline{\underline{\Omega}}_1 - \gamma \underline{1})t\} \\ & + \int_0^t dt' \exp\{(\underline{\underline{\Omega}}_2 - \gamma \underline{1})(t - t')\} \gamma \exp\{(\underline{\underline{\Omega}}_1 - \gamma \underline{1})t'\} \\ & + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\{(\underline{\underline{\Omega}}_1 - \gamma \underline{1})(t - t')\} \\ & \quad \cdot \gamma \exp\{(\underline{\underline{\Omega}}_2 - \gamma \underline{1})(t' - t'')\} \gamma \exp\{(\underline{\underline{\Omega}}_1 - \gamma \underline{1})t''\} + \dots] \cdot \vec{S}_0 \\ & + \frac{1}{2} [\underline{\underline{\Omega}}_1 \longleftrightarrow \underline{\underline{\Omega}}_2] \cdot \vec{S}_0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Entsprechend der Modelldarstellung in Kapitel 3.1 findet der Frequenzwechsel gemäß einem Poisson-Prozeß mit der Sprungrate $\gamma = 1/\tau$ statt. Der Vorfaktor $1/2$ berücksichtigt die anfängliche Rotation der Spins mit der Frequenz ω_1 oder ω_2 .

Auch in diesem allgemeinen Problem (4.3) führt die Laplace-Transformation auf die geometrische Reihe

$$\begin{aligned} \tilde{P}(s) = & \frac{1}{2} \left([\underline{\underline{D}}_1^{-1} + \underline{\underline{D}}_2^{-1} \gamma \underline{\underline{D}}_1^{-1} + \underline{\underline{D}}_1^{-1} \gamma \underline{\underline{D}}_2^{-1} \gamma \underline{\underline{D}}_1^{-1} + \dots] \right. \\ & \left. + [\underline{\underline{D}}_1^{-1} \longleftrightarrow \underline{\underline{D}}_2^{-1}] \right) \cdot \vec{S}_0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Mit der Definition $\underline{\underline{D}}_{1,2} \equiv (s + \gamma) \underline{1} - \underline{\underline{\Omega}}_{1,2}$ folgt die Polarisation zu

$$\tilde{P}(s) = \frac{1}{2} \left[(\underline{\underline{D}}_2 + \gamma \underline{1}) \frac{1}{\underline{\underline{D}}_1 \underline{\underline{D}}_2 - \gamma^2 \underline{1}} + (\underline{\underline{D}}_1 + \gamma \underline{1}) \frac{1}{\underline{\underline{D}}_2 \underline{\underline{D}}_1 - \gamma^2 \underline{1}} \right] \cdot \vec{S}_0 \quad (4.5)$$

Eine weitere Vereinfachung der Gleichung ist nicht mehr möglich, da die Operatoren $\underline{\underline{\Omega}}_1$ und $\underline{\underline{\Omega}}_2$ und somit auch $\underline{\underline{D}}_1$ und $\underline{\underline{D}}_2$ nicht vertauschbar sind.

4.1.2 Diskussion der Prozeßgleichung (4.5)

Vor einer analytischen Auswertung der vollständigen Prozeßgleichung (4.5) ist es aufschlußreich, das qualitative Verhalten der Spindynamik anhand einfacher Beispiele näher zu untersuchen. Erste Schlußfolgerungen lassen sich aus der Betrachtung zweier spezieller Magnetfeldanordnungen gewinnen, die Beispiele für ein verschwindendes äußeres Feld darstellen ($\omega_0 \equiv 0$).

¹Siehe hierzu die Gleichungen (2.75) und (2.76).

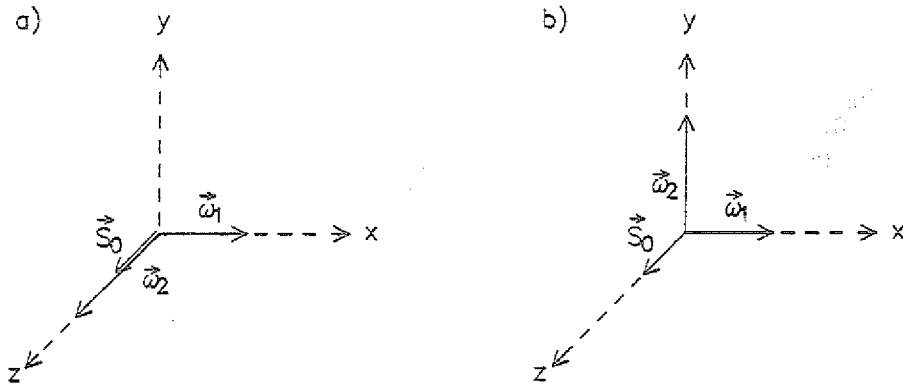


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung der Beispiele 1 (a) und 2 (b) auf dieser Seite für verschwindendes äußeres Magnetfeld.

i) Beispiel 1: $\vec{\omega}_1 = \omega_x \vec{e}_x$, $\vec{\omega}_2 = \omega_z \vec{e}_z$ (Abb. 4.1 a)

ii) Beispiel 2: $\vec{\omega}_1 = \omega_x \vec{e}_x$, $\vec{\omega}_2 = \omega_y \vec{e}_y$ (Abb. 4.1 b)

Im Hinblick auf die Diskussion der longitudinalen Polarisation, für die das erste Beispiel den interessanteren Fall darstellt, wird die Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ gewählt.

Für die erste Frequenzkombination kann die Prozeßgleichung (4.5) durch Einsetzen der relevanten Rotationsmatrizen aus (2.76)

$$\underline{\underline{\Omega}}_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_x \\ 0 & \omega_x & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\Omega}}_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & 0 \\ \omega_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

mittels algebraischer Umformungen mit dem Programmpaket "REDUCE" ausgewertet werden. Mit den Variablen $a \equiv s(s + 2\gamma)$ und $b \equiv s + \gamma$ erhält man speziell für die Laplace-Transformierte $\tilde{P}_z(s)$

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{2} \frac{2(a^2 + b^2\omega_z^2)(b + \gamma) + ab\omega_x^2 + b\omega_x^2\omega_z^2}{a^3 + ab^2(\omega_x^2 + \omega_z^2) + b^2\omega_x^2\omega_z^2} \quad (4.7)$$

Einen Eindruck von der generellen Polarisationsentwicklung liefert die numerische Rücktransformation [110] der Beziehung (4.7) in den Zeitraum. Die für die Wahl gleich großer Frequenzen ($\omega_x = \omega_z \equiv \omega$) durchgeführten Rechnungen sind in Abb. 4.2 a) für drei Werte der Sprungrate γ graphisch dargestellt. Im Vergleich zum Grenzfall kleiner Sprungraten, wo die Polarisation nahezu unverändert mit der Periode $2\pi/\omega$ oszilliert, stellt man ein Anwachsen dieser Periode um den Faktor $\sqrt{2}$ beim Übergang zu großen γ -Werten fest.

Dieses Resultat findet sich auch in den analytischen Näherungslösungen wieder, die in Anhang C.1 für die Grenzfälle langsamer bzw. schneller Hüpfprozesse für diese spezielle Frequenzwahl hergeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Terme bis zur zweiten Ordnung in γ/ω bzw. ω/γ erhält man approximativ

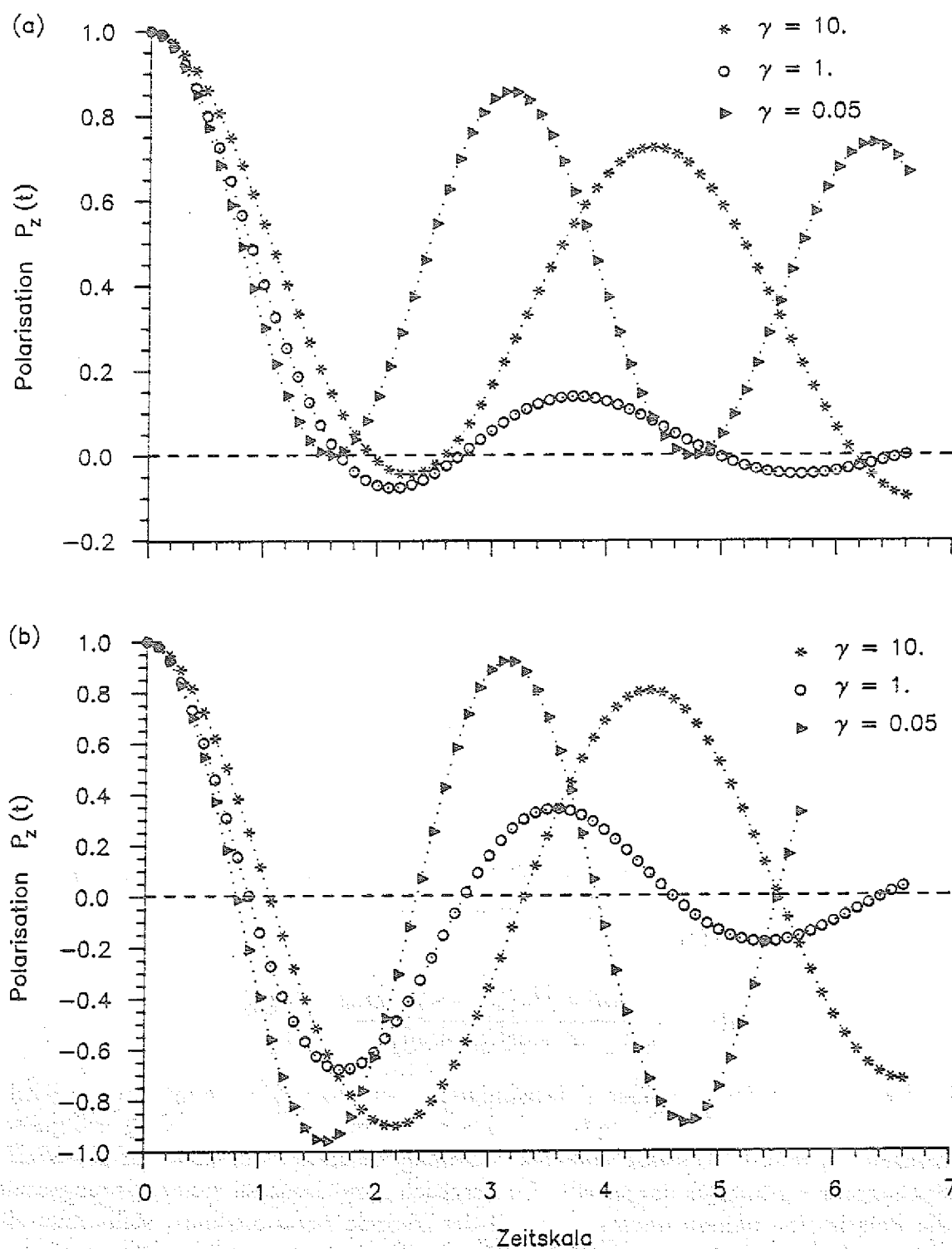


Abbildung 4.2: Polarisationsfunktion $P_z(t)$ im Modell zweier Zufallsfrequenzen (Beispiele 1 (a) und 2 (b) auf S. 73) für den festen Parameter $\omega = 2$ und drei Werte der Sprungrate γ . Die Zeitskala ist in Einheiten der inversen Rate $1/\gamma = \tau$ gegeben.

i) $\gamma \ll \omega$ (wenige Übergänge während einer Präzessionsperiode):

$$P_z(t) = \frac{1}{2} \exp\{-\gamma t\} \left\{ \cosh\left(\frac{\gamma^3}{\omega^2} t\right) + \cos\left(\left[1 - \frac{5}{8} \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right] \omega t\right) \cosh\left(\left[1 + \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right] \gamma \frac{t}{2}\right) \right\} \quad (4.8)$$

ii) $\gamma \gg \omega$ (viele Übergänge während einer Präzessionsperiode):

$$P_z(t) = \frac{1}{2} \exp\left\{-\left(1 + \frac{\sqrt{12} - \sqrt{6}}{32} \frac{\omega}{\gamma}\right) \frac{\omega^2 t}{\gamma}\right\} + \frac{1}{2} \cos\left(\left[1 + \frac{153}{8192} \frac{\omega^2}{\gamma^2}\right] \frac{\omega t}{\sqrt{2}}\right) \exp\left\{-\frac{1}{8} \frac{\omega^2}{\gamma} t\right\} \quad (4.9)$$

Gleichung (4.9) verdeutlicht, daß mit wachsender Sprungrate γ der Polarisationszerfall zunehmend verlangsamt wird ("motional narrowing"). Im Vergleich mit (4.8) bestätigt sie das Anwachsen der Periode um den Faktor $\sqrt{2}$. Auf ähnliche Resultate führt auch eine Diskussion der x - bzw. y -Komponente der Polarisation im Beispiel 1.

Aufgrund der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ liefert das zweite Beispiel eine ähnliche Modellkonfiguration wie der transversale RTF-Prozeß auf S. 44. Dennoch sollte sich eine abweichende Polarisationsentwicklung ergeben, da beide Rotationsfrequenzen ebenfalls senkrecht zueinander stehen.

Analog zur Herleitung im Beispiel 1 ergibt sich die Polarisation im Laplace-Raum explizit zu

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{2} \frac{a\{2a(b + \gamma) + b(\omega_x^2 + \omega_y^2)\}}{a^3 + ab^2(\omega_x^2 + \omega_y^2) + b^2\omega_x^2\omega_y^2}, \quad (4.10)$$

wobei a und b wie in Gleichung (4.7) definiert sind.

Abb. 4.2 b) stellt eine numerische Auswertung von (4.10) für $\omega_x = \omega_y \equiv \omega$ und verschiedene Werte der Sprungrate γ dar. Abgesehen von der Dämpfung, oszilliert die Polarisation symmetrisch um die Zeitachse. Diese Symmetrie ist eine Folge der vorliegenden Orientierung der Magnetfelder senkrecht zur z -Achse ($\equiv$ Anfangspolarisation). Darüberhinaus werden ähnliche Effekte wie in Beispiel 1 beobachtet.

In Analogie zum Beispiel 1 lassen sich approximative Lösungen für die Spinpolarisation im Zeitraum finden. In erster Ordnung ergibt sich:

$$P_z(t) = \cos\left(\left[1 - \frac{5}{8} \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right] \omega t\right) \exp\left\{-\left(1 - \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right) \gamma \frac{t}{2}\right\} \quad (\gamma \ll \omega) \quad (4.11)$$

$$P_z(t) = \cos\left(\left[1 + \frac{153}{8192} \frac{\omega^2}{\gamma^2}\right] \frac{\omega t}{\sqrt{2}}\right) \exp\left\{-\frac{1}{8} \frac{\omega^2}{\gamma} t\right\} \quad (\gamma \gg \omega) \quad (4.12)$$

Vergleicht man die Polarisation (4.12) mit der transversalen Spinrelaxation im Bereich des "motional narrowings" aus (3.15) [16], beobachtet man neben der periodischen Bewegung mit der Frequenz $\omega/\sqrt{2}$ eine kleinere Zerfallsrate $\omega^2/8\gamma$. Beide Merkmale sind auf

die Verringerung der Frequenz ω um den Faktor $\sqrt{2}$ in diesem dreidimensionalen RTF-Prozeß zurückzuführen.

Aus den Ergebnissen dieser einfachen Nullfeldbeispiele lassen sich zwei qualitative Merkmale der longitudinalen Polarisation im Modell zweier Zufallsfrequenzen folgern, die ihre Bestätigung in den späteren analytischen Lösungen der Grenzfälle langsamer bzw. schneller Fluktuationen finden (siehe Abschnitt 4.1.3).

- Aufgrund des Bewegungsprozesses (4.3) und der Lösungen (4.8) und (4.11) ist es plausibel, daß, im Grenzfall langsamer Frequenzwechsel ($\gamma \ll |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$), die einzelnen Spins nahezu unabhängig voneinander mit ihrer jeweiligen Startfrequenz präzessieren.
- Im Grenzfall schneller Übergänge ($\gamma \gg |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$) zwischen den einzelnen Plätzen kann in (noch) heuristischer Weise die Trotter-Formel [119] auf das Problem (4.5) Anwendung finden; diese beschreibt die Gesetzmäßigkeit

$$\exp\{t(\underline{A} + \underline{B})\} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\exp\{t\underline{A}/n\} \exp\{t\underline{B}/n\} \right)^n \quad (4.13)$$

Diese Trotter-Formel kann als Verallgemeinerung der aus der Quantenmechanik bekannten Baker-Campbell-Hausdorff- (BCH-) Formel [14] verstanden werden. Mit der Voraussetzung $[\underline{A}, [\underline{A}, \underline{B}]] = [\underline{B}, [\underline{A}, \underline{B}]] = 0$ erweitert diese die Produktregel zweier klassischer Exponentialfunktionen auf nichtkommutierbare Operatoren $\underline{A}$ und $\underline{B}$ gemäß

$$\exp(\underline{A} + \underline{B}) = \exp(\underline{A}) \cdot \exp(\underline{B}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}[\underline{A}, \underline{B}]\right) \quad (4.14)$$

Bei der Trotter-Formel ist die obige Bedingung an die Kommutatoren zweiter Ordnung für große n (näherungsweise) erfüllt, so daß der Term $\exp\{t(\underline{A} + \underline{B})/n\}$ entsprechend durch das Produkt $\exp\{t\underline{A}/n\} \cdot \exp\{t\underline{B}/n\}$ ersetzt werden kann, und umgekehrt. Der Fehler ist nach (4.14) von der Größenordnung $t^2[\underline{A}, \underline{B}]/n^2$.

Mit den umgeformten Termen $\exp\{(\underline{\Omega}_1/\gamma - \underline{1})\}^\gamma$ bzw. $\exp\{(\underline{\Omega}_2/\gamma - \underline{1})\}^\gamma$ lassen sich die Formeln (4.13) bzw. (4.14) auf das vorliegende Problem für große γ anwenden. Dann können die Kommutatoren zwischen den Operatoren $\underline{\Omega}_1$, $\underline{\Omega}_2$ bzw. $\underline{D}_1$, $\underline{D}_2$ aber vernachlässigt werden. Aus diesem Grund läßt sich die Prozeßgleichung (4.5) in folgender Weise vereinfacht darstellen

$$\begin{aligned} \tilde{P}(s) = & \left([s + 2\gamma]\underline{1} - \frac{1}{2}(\underline{\Omega}_1 + \underline{\Omega}_2) \right) \\ & \cdot \left([(s + \gamma)^2 - \gamma^2]\underline{1} - (s + \gamma)(\underline{\Omega}_1 + \underline{\Omega}_2) \right)^{-1} \cdot \vec{S}_0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Dieses Ergebnis entspricht dem Resultat der transversalen Spinrelaxation in der zugehörigen Operator Darstellung für eine Spinrotation mit der "Summenfrequenz" $(\underline{\Omega}_1 + \underline{\Omega}_2)/2$. Da dies für die obigen Beispiele 1 und 2 auf $|(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)/2| = \omega/\sqrt{2}$ führt, erklärt dieser "Vertauschungsansatz" für große Sprungraten die Vergrößerung der Schwingungsperiode um den Faktor $\sqrt{2}$.

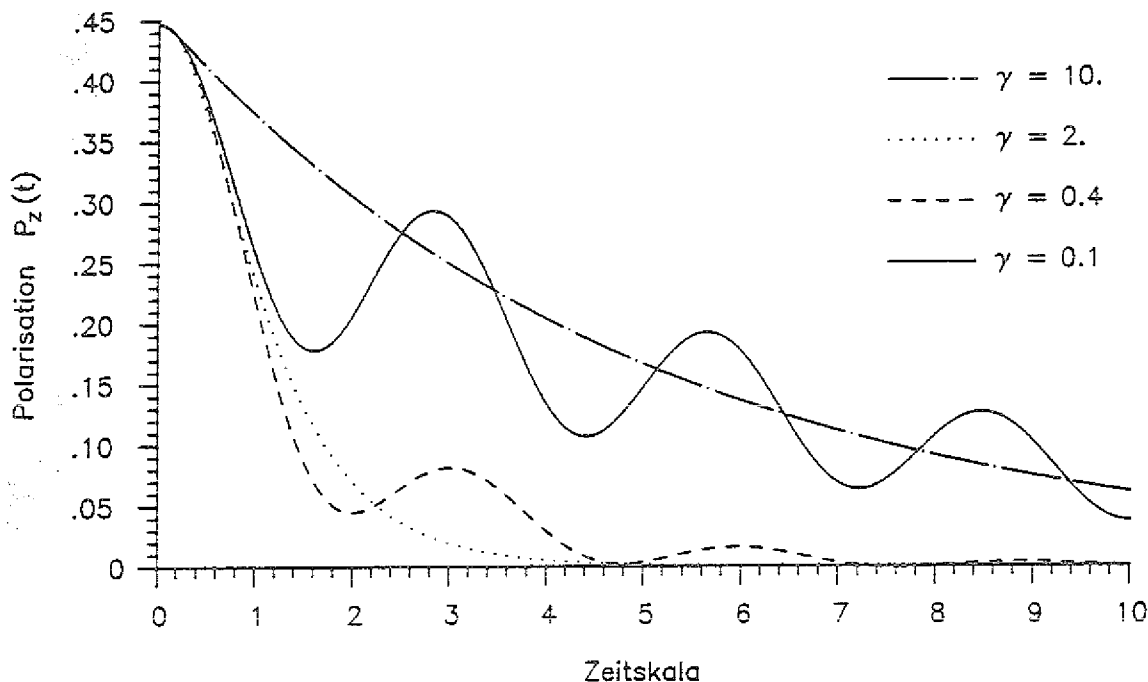


Abbildung 4.3: Darstellung der Polarisation $P_z(t)$ aus (4.17) für verschiedene Sprungraten γ . Die weiteren Parameter sind aus [128] mit $\omega_0 = 1$ und $\omega_x = 2$ fest gewählt. Die Zeitskala wird durch die inverse Sprungrate $1/\gamma$ definiert.

Zum Abschluß dieser ersten Überlegungen wird die Konsistenz des RTF-Modells mit dem auf S. 38 vorgestellten "Two-Site Jump Model" von Peng und Ho [128] dargestellt. In diesem vereinfachten Zweisprungmodell werden die beiden Plätze durch lokale Felder ($\pm\omega_x$) und einem externen Feld ω_0 in z -Richtung bestimmt. Da der Sprungprozeß im thermischen Gleichgewicht abläuft, werden die beiden Plätze mit gleicher Wahrscheinlichkeit $1/2$ besetzt. Die Anfangspolarisation der einzelnen Spins ist parallel zum effektiven Feld $\vec{\omega}_{eff} \equiv \omega_0 \vec{e}_z \pm \omega_x \vec{e}_x$ an den Plätzen 1 und 2 gewählt.

$$\vec{S}_{1,2}(t=0) = \frac{1}{\sqrt{1+2s_z^2}} (\vec{e}_z \pm s_z \vec{e}_x) \quad \text{mit} \quad s_z = \frac{\omega_x}{\sqrt{2}\omega_0} \quad (4.16)$$

Berücksichtigt man, daß die Anfangspolarisation $\vec{S}_1(0)$ ($\vec{S}_2(0)$) auf den ersten (zweiten) Term in (4.5) wirkt, kann diese Beziehung mit "REDUCE" algebraisch umgeformt werden. Man erhält die longitudinale Polarisation (im Laplace-Raum) mit den Koeffizienten a und b aus (4.7) zu

$$\begin{aligned} \tilde{P}_z(s) = & \left(\left\{ a^3 s^{-1} + a^2 s^{-1} \omega_x^2 + \omega_0^2 (2a^2 s^{-1} + a s^{-1} \omega_0^2 + s \omega_x^2 + 4\gamma^2 s^{-1} a) \right\} \right. \\ & + s_x \left\{ a s \omega_x \omega_0 + a s^{-1} \omega_0^3 \omega_x + \omega_0 \omega_x^3 s \right\} \cdot \sqrt{1+2s_z^2}^{-1} \\ & \cdot \left[a^3 + 2a^2 \omega_x^2 - \gamma^2 (\omega_x^2 - \omega_0^2)^2 + b^2 (\omega_x^2 + \omega_0^2)^2 + 2\omega_0^2 a (b^2 + \gamma^2) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Die Polarisationsanteile in x - und y -Richtung sind beide identisch Null.

Entsprechend der Angaben in [128] wurde die Beziehung (4.17) für vier Werte der Sprungrate $\gamma \equiv 1/\tau_c$ ausgewertet. Die gefundenen Resultate entsprechen grundsätzlich dem in [128] dargestellten Polarisationsverhalten. Wie Abb. 4.3 zeigt, ist der Zerfall im Bereich langsamer Fluktuationen ($\gamma \ll \sqrt{\omega_0^2 + \omega_z^2}$) einfach-exponentiell mit der Relaxationsrate aus (2.91) und wird durch eine gedämpfte Oszillation moduliert. Dieses Verhalten geht in eine multiexponentielle Zeitabhängigkeit im "Übergangsbereich" $\gamma \approx \sqrt{\omega_0^2 + \omega_z^2}$ über. Erst im Bereich des "motional narrowings" für $\gamma \gg \omega_0 + \omega_z^2/\omega_0$ nach [128] wird der Zerfall wieder einfach-exponentiell mit der Rate (2.90).

4.1.3 Analytische Lösung des allgemeinen RTF-Prozesses (4.5)

Um die in der qualitativen Analyse dargestellten Merkmale des RTF-Modells quantitativ fassen zu können, wird die Bewegungsgleichung (4.5) näher ausgewertet. Mit der Anfangsbedingung $\tilde{S}_0 = \tilde{e}_z$ wird ausschließlich die longitudinale Polarisation $P_z(t)$ untersucht, alle vorgenommenen Schritte sind aber jederzeit auf andere Betrachtungen mit abweichenden Randbedingungen anwendbar.

Ohne weitere Annahmen über die Frequenzgrößen $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ wird die Beziehung (4.5) mit den allgemeinen Rotationsoperatoren $\underline{\Omega}_1$ und $\underline{\Omega}_2$ aus (2.76) mit "REDUCE" algebraisch umgeformt. Die diversen Matrizenumformungen (Inversion, Produkt- und Summenbildung) führen dann auf die allgemeine Darstellung der longitudinalen Polarisation im Laplace-Raum

$$P_z(t) = \frac{1}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{g(s + \gamma)}{h(s + \gamma)} \right\} = \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) \cdot \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{g(s)}{h(s)} \right\} \quad (4.18)$$

mit den Polynomen $g(s) = \sum_{i=0}^5 g_i(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) s^i$ und $h(s) = \sum_{j=0}^3 h_{2j}(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) s^{2j}$. Die in (C.13) explizit aufgeführten Koeffizienten hängen von der Sprungrate γ und den Frequenzen $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ ab.

Wie Anhang C.2 ausführlich aufzeigt, läßt sich die inverse Laplace-Transformation in (4.18) mit der Kenntnis der einfachen Nullstellen s_n ($n = 1, \dots, 6$) des Polynoms $h(s)$ ausführen. Wie bei den Beispielen 1 und 2 in Kap. 4.1.2 muß man sich aber auf die Grenzfälle schneller und langsamer Fluktuationen beschränken. Einer möglichen Entartung der Nullstellen wird in Anhang C.2 durch Betrachtung diverser Sonderfälle Rechnung getragen.

Viele Übergänge während einer Präzessionsperiode ($\gamma \gg |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$)

In diesem Grenzfall schneller Fluktuationen kann die longitudinale Polarisation in niedrigster Ordnung in $1/\gamma$ allgemein zu

$$P_z(t) = \frac{\omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} \exp \left\{ -\frac{t}{\gamma} f_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \right\} + \left[\cos(|\vec{\omega}_{res}|t) \frac{\vec{\omega}_{res}^2 - \omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} + \sin(|\vec{\omega}_{res}|t) \cdot \mathcal{O} \left(\frac{1}{\gamma} \right) \right] \exp \left\{ -\mathcal{O} \left(\frac{1}{\gamma} \right) \right\} \quad (4.19)$$

bestimmt werden. Eingeführt sind $f_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = (\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2) / (8\vec{\omega}_{res}^2)$ und die mittlere Summenfrequenz $\vec{\omega}_{res} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)/2$.

Diese allgemeine Lösung ist nur für nichtentartete Nullstellen gültig. Eine (mehrfache) Entartung der jeweiligen Nullstellen tritt aber dann auf, wenn

$$|\vec{\omega}_{res}| + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^3}\right) = 0 \quad (4.20)$$

Die auftretenden Nullstellen sind dann reell, und man erhält einfachere Lösungen, die auf S. 154 im Anhang C.2 aufgeführt sind.

Eine generelle Bedeutung für die weiteren Betrachtungen hat der Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$. Für diesen erhält man aus (4.19) die Spindynamik (2.78) bzw. (D.30) der statischen Kubo-Toyabe-Theorie [109] für das resultierende Magnetfeld $\vec{\omega}_{res}$. Dies bestätigt aber die qualitative Diskussion im Zusammenhang mit der Trotter-Formel auf S. 76.

Wenige Übergänge während einer Präzessionsperiode ($\gamma \ll |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$)

Die Herleitung einer Näherungslösung des Problems (4.18) ist für den Grenzfall langsamer Fluktuationen ($\gamma \ll |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$) mit erheblichen analytischen Schwierigkeiten verbunden. U.a. treten bei den Rechnungen Terme $\sim |\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2|$ etc. auf, die dem obigen Näherungsansatz nicht gerecht werden. Hinsichtlich einer Vielzahl von Entartungsfällen in der Nullstellenberechnung mit der Cardanischen Lösungsformel (vergleiche S. 149 bzw. 152) treten zusätzliche Probleme auf, deren Ursache häufig im Auftreten komplizierter, komplexwertiger Wurzel ausdrücke liegt. Alternative Vorgehensweisen zur Nullstellenbestimmung sind dieser Näherungsrechnung aber ebensowenig zuträglich.

Diese grundsätzliche Problematik führt in numerischen, nicht dargestellten Proberechnungen zum Ensemblemittelwert (Kapitel 4.2) auf verfälschte bzw. unsinnige Resultate, wie z.B. $\{P_z(t=0)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \neq 1$. Gerade da für Parametergrößen mit $\gamma \sim |\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2|$ die typischen Probleme in der begrenzten Rechen- und Quadraturgenauigkeit² Bedeutung erlangen, sind genauere Näherungsbetrachtungen für $P_z(t)$ in diesen Parameterbereichen zwingend notwendig.

In einem alternativen Ansatz wird die folgende Prozeßgleichung zur Beschreibung der Spindynamik für kleine Sprungraten herangezogen.

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{2} \left(2\gamma + \{\underline{D}_1\}_{33}(s) + \{\underline{D}_2\}_{33}(s) \right) \left(\{\underline{D}_1\}_{33}(s) \{\underline{D}_2\}_{33}(s) - \gamma^2 \right)^{-1} \quad (4.21)$$

Ihren Ursprung findet diese Gleichung in der geometrischen Reihe (4.4), die auf die allgemeine Prozeßdarstellung (4.5) führt. In diesem "heuristischen" Ansatz wird aber angenommen, daß sich die z -Komponente unabhängig vom x - y -Unterraum entwickelt³.

²siehe die Bemerkung 3 auf S. 147 im Anhang B.2

³Dieses Modellprinzip wird auch in späteren Überlegungen eine Rolle spielen. Generell wird angenommen, daß die einzelnen Matrizen der Gestalt (D.6) entsprechen, die die Entkopplung der Komponenten ermöglicht.

Berücksichtigt man so ausschließlich die z -Komponente der Drehmatrizen $\underline{D}_{1,2}$ in der geometrischen Reihe (4.4), wird man unmittelbar auf (4.21) geführt.

Die Beziehung (4.21) kann mittels algebraischer Umformungen ebenfalls auf die Gestalt (4.18) gebracht werden. Die Koeffizienten der Polynome $g(s)$ und $h(s)$ werden zu

$$\begin{aligned}
 g_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2\gamma \omega_{1z}^2 \omega_{2z}^2 \\
 g_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= \omega_1^2 \omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2 \omega_2^2 \\
 g_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2\gamma[\omega_{1z}^2 + \omega_{2z}^2] \\
 g_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= \omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}^2 \\
 g_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2\gamma \\
 g_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2 \\
 h_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -\gamma^2 \omega_{1z}^2 \omega_{2z}^2 \\
 h_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -\gamma^2(\omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2) + \omega_1^2 \omega_2^2 \\
 h_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -\gamma^2 + \omega_1^2 + \omega_2^2 \\
 h_6(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 1
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

bestimmt. Deutlich ist zu erkennen, daß der Sprungprozeß nur von den Beträgen und den z -Komponenten der Rotationsfrequenzen abhängt.

Leider wirft dieser Ansatz in der Nullstellenberechnung ähnliche Probleme auf, wie für das RTF-Modell in diesem Grenzfall kleiner Sprungraten geschildert wurde. Dennoch wird im folgenden Kapitel 4.2 dieser Ansatz weiter diskutiert, um die generelle Anwendbarkeit zur Beschreibung des RTF-Prozesses bei kleinen Sprungraten zu illustrieren.

Einen grundsätzlichen Eindruck von der Spindynamik in diesem Grenzfall erhält man, wenn ausschließlich die ersten Terme des Sprungprozesses (4.3) bzw. (4.4) berücksichtigt werden. Ein entsprechender Ansatz erster Ordnung (im Laplace-Raum) mit der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{2} \left[\{\underline{D}_1^{-1}\}_{33}(s) + \{\underline{D}_2^{-1}\}_{33}(s) + \gamma \{\underline{D}_1^{-1} \underline{D}_2^{-1} + \underline{D}_2^{-1} \underline{D}_1^{-1}\}_{33}(s) + \mathcal{O}(\gamma^2) \right] \tag{4.23}$$

kann vor allem die anfängliche Polarisation approximativ wiedergeben. Die einzelnen Summanden lassen sich ohne weitere Näherungen transformieren (siehe Anhang C.2.2) und man erhält die allgemeine Lösung

$$\begin{aligned}
 P_z(t) &= \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) \left[\frac{\omega_{1z}^2}{\omega_1^2} + \frac{\omega_1^2 - \omega_{1z}^2}{\omega_1^2} \cdot \cos(|\vec{\omega}_1|t) + \frac{\omega_{2z}^2}{\omega_2^2} + \frac{\omega_2^2 - \omega_{2z}^2}{\omega_2^2} \cdot \cos(|\vec{\omega}_2|t) \right. \\
 &\quad \left. + 2 \frac{\omega_{1z} \omega_{2z} \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2}{\omega_1^2 \omega_2^2} \gamma t + 2B_1 \frac{\gamma}{|\vec{\omega}_1|} \sin(|\vec{\omega}_1|t) + 2B_2 \frac{\gamma}{|\vec{\omega}_2|} \sin(|\vec{\omega}_2|t) \right]
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Bezüglich der Koeffizienten B_1, B_2 und der Spezialfälle, die sich hier aus der Nullstellenentartung ergeben, wird auf die Darstellungen (C.24) - (C.27) verwiesen. Eine Diskussion der Genauigkeit dieser Approximation erfolgt im Kapitel 4.2.

4.2 Die Mittelung über ein Subsystemensemble

Entsprechend dem Ansatz (2.93) wird im zweiten Schritt ein Ensemble obiger Zweisprungsysteme betrachtet. Mit dem Ansatz, daß die Rotationsfrequenzen $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2$ Zufallsvariablen darstellen, wird die Ensembleunordnung, wie in der transversalen Relaxation (Kapitel 3.2.1), durch die Mittelung der Polarisationsentwicklung (4.18) über gaußverteilte Frequenzen mit der Varianz σ und dem Mittelwert $\bar{\omega}_0$ berücksichtigt.

$$\{P_z(t)\}_{\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2} = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega}_1 d\bar{\omega}_2 P_z(t) \exp \left\{ -\frac{(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_0)^2 + (\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_0)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (4.25)$$

Wie auf S. 48 bemerkt, kann dies in erster Näherung die tatsächliche Verteilung der lokalen Magnetfelder wiedergeben. Im Kapitel 5 werden zusätzlich alternative Frequenzverteilungen hinsichtlich ihres Einflusses auf die dort ermittelten Relaxationsraten diskutiert. Unter Annahme zufälliger Sprungraten γ in den einzelnen "Subsystemen" werden aber auch zusätzliche Sprungratenverteilungen mit in die Betrachtungen einbezogen.

Neben der Untersuchung genereller Effekte aus der Mittelung (4.25) interessiert im vorliegenden Kapitel vornehmlich die Fragestellung, inwieweit die nichtkommutierbaren Operatoren aber auch eine Korrelation zwischen den Frequenzen $\bar{\omega}_1$ und $\bar{\omega}_2$ die Ergebnisse beeinflussen.

4.2.1 Ergebnisse aus der gaußschen Frequenzmittelung

Einen vollständigen Eindruck von der Polarisationsentwicklung $\{P_z(t)\}_{\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2}$ gewinnt man aus der numerischen Auswertung von (4.25) mit der Laplace-Transformierten $\tilde{P}_z(s)$ aus (4.18) [110]. Die Frequenzmittelung erfolgt mittels der Gaußquadratur über (B.12) im magnetischen Nullfeld ($\bar{\omega}_0 = 0$) mit der Varianz σ . In den Rechnungen wird die Quadraturordnung von $n = 6$ (bei großen γ und kleinen Zeiten) bis $n = 11$ (für kleine Sprungraten und größeren Zeiten) variiert. Aufgrund der im Anhang B.2 dargestellten Problematik (Bemerkung 1 auf S. 146) wird so ein geeigneter Kompromiß zwischen vernünftigen Ergebnissen und akzeptablen Rechenzeiten gefunden werden.

Wie zu erwarten ist, wird die Polarisation für $\gamma \rightarrow 0$ durch die statische Kubo-Toyabe-Funktion gemäß (2.79) bestimmt (Abb. 4.4).

$$\{P_z(t)\}_{\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \sigma^2 t^2) \exp \left(-\frac{1}{2} \sigma^2 t^2 \right) \quad (4.26)$$

Die Minimalstelle dieser Funktion ergibt sich zu

$$t_{\min} = \sqrt{3}/\sigma \quad (4.27)$$

Ein Anwachsen der Sprungrate wirkt sich in einer Verschiebung dieses Minimums zu längeren Zeiten aus. Zusätzlich wird die Rückkehr der Polarisation zum asymptotischen Wert $1/3$ verhindert. Während dies qualitativ mit den Resultaten aus dem "strong-collision" Modell nach Hayano et al. [109] im Einklang steht (siehe das in Abb. 4.4 eingesetzte Bild), tritt für $\gamma \simeq \sigma$ ein vollkommen abweichendes Polarisationsverhalten auf.

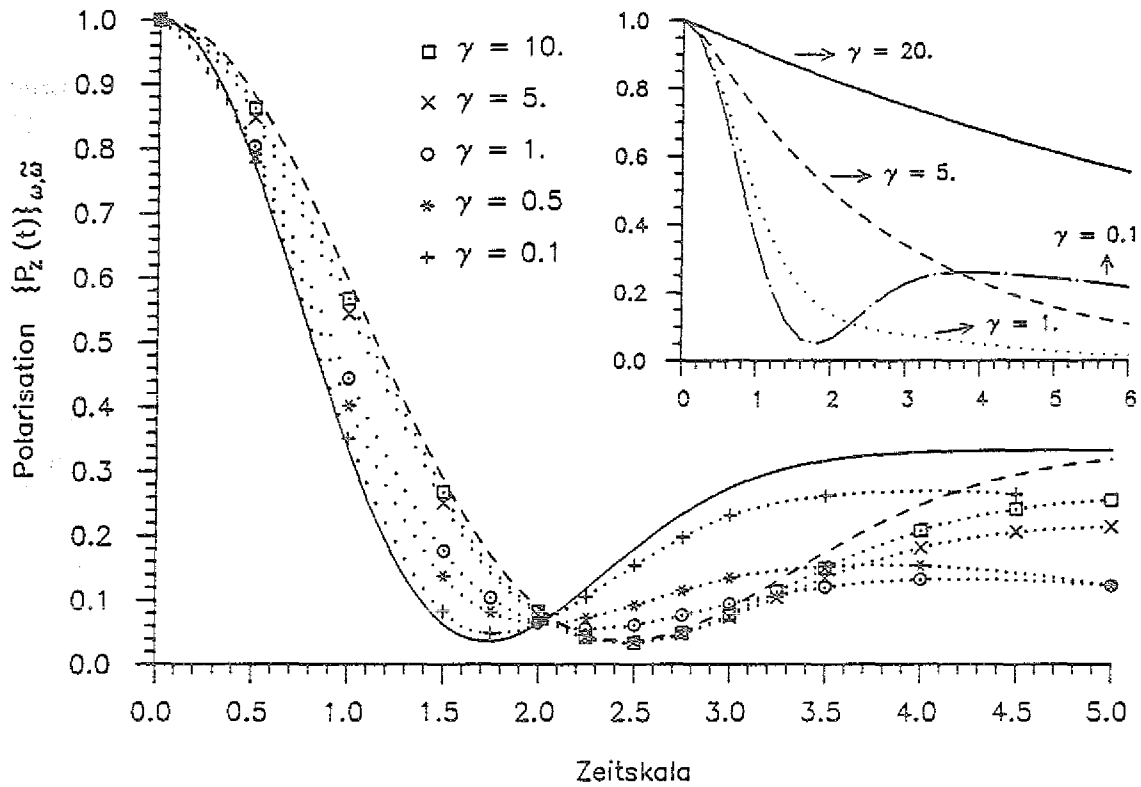


Abbildung 4.4: Darstellung von $\{P_z(t)\}_{\omega_1, \omega_2}$ aus (4.25) mit der Laplace-Transformierten aus (4.18) für festes $\sigma = 1$, $\vec{\omega}_0 = 0$ und ansteigende Sprungraten γ . Die Zeitskala wird durch die inverse Sprungrate bestimmt. Die punktierten Kurven dienen der Augenführung, die anderen Linien stellen die Kubo-Toyabe-Funktion (4.26) für $\sigma = 1$ (durchgezogen) bzw. $\sigma = 1/\sqrt{2}$ (gestrichelt) dar. Das Insert gibt zum Vergleich die Ergebnisse des "strong-collision" Modells aus Abb. 2.5 für die entsprechenden Parameter wieder.

Die longitudinale Relaxation steigt nach Durchlaufen des Minimums wieder an, und für $\gamma \rightarrow \infty$ wird wieder eine Grenzkurve erreicht, die der statischen Kubo-Toyabe-Funktion für eine um den Faktor $\sqrt{2}$ reduzierte Varianz σ entspricht.

Alle Polarisationskurven (außer die Grenzkurven für $\gamma = 0$ und $\gamma \rightarrow \infty$) fallen zu späteren Zeiten wieder auf null ab. Dieses generelle Zerfallsverhalten wird in Kapitel 5 näher diskutiert.

Diese generelle Rückkehr zum statischen Kubo-Toyabe-Verhalten für große Raten γ zeigt sich auch, wenn ein äußeres Feld $\vec{\omega}_0 = \omega_0 \vec{e}_z$ in die Rechnungen einbezogen wird (Abb. 4.5). Das Minimum der entsprechenden Grenzlösung für $\omega_0 > 0$ [109]

$$\begin{aligned} \{P_z(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = & 1 - \frac{2\sigma^2}{\omega_0^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\sigma^2 t^2\right) \cos(\omega_0 t) \right] \\ & + \frac{2\sigma^4}{\omega_0^3} \int_0^t d\tau \exp\left(-\frac{1}{2}\sigma^2 \tau^2\right) \sin(\omega_0 \tau) \end{aligned} \quad (4.28)$$

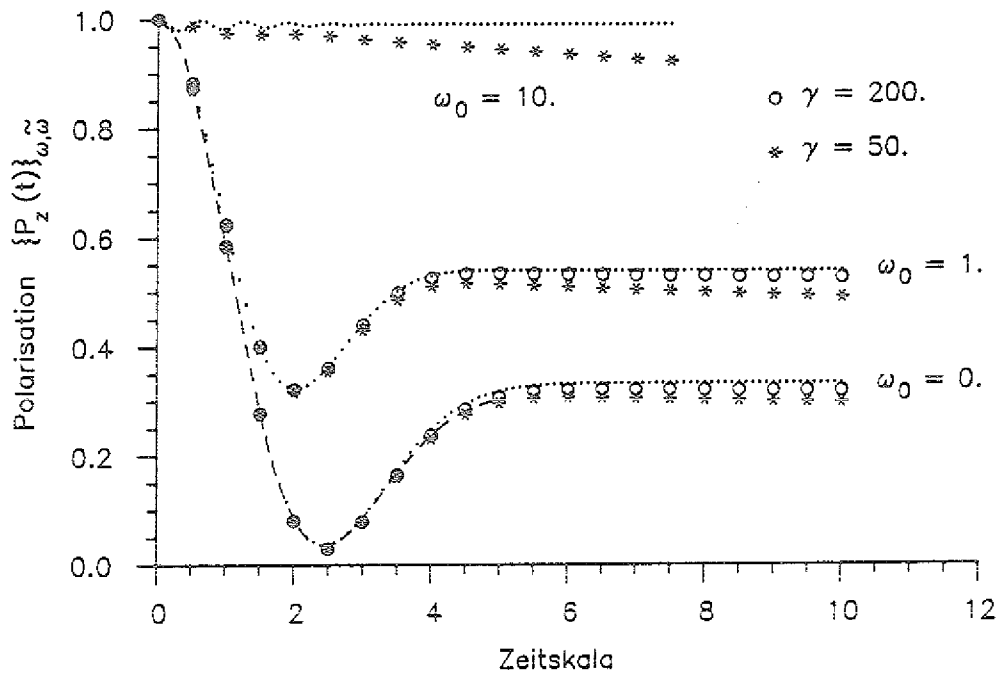


Abbildung 4.5: Darstellung von $\{P_z(t)\}_{\omega_1, \omega_2}$ mit $P_z(t)$ aus der Näherungslösung (4.19) für diverse Werte der Sprungrate $\gamma \gg \sigma (\equiv 1)$ und des externen Magnetfeldes ω_0 . Die gepunkteten Linien geben die Kubo-Toyabe-Lösung (4.28) [109] mit der reduzierten Varianz $\sigma = 1/\sqrt{2}$ wieder. Die gestrichelte Kurve entstammt dem in Abb. 4.4 beschriebenen Rechenweg mit der vollständigen Polarisation (4.18). γ^{-1} bestimmt die Zeitskala.

wird durch die Bedingung

$$\frac{\sigma^2}{\sigma^2 - \omega_0^2}(\omega_0 t_{\min}) = \tan(\omega_0 t_{\min}) \quad (4.29)$$

bestimmt. Abb. 4.5 verdeutlicht, daß die analytische Näherungslösung (4.19) den Polarisationszerfall für große Sprungraten auch nach der Frequenzmittelung wiedergeben kann.

Abschließend kann festgehalten werden, daß das RTF-Modell auch in der "longitudinalen Anwendung" eine Superposition der beiden Frequenzen in jedem "Subsystem" für große Sprungraten liefert (Kapitel 4.1). Entsprechend der Diskussion auf S. 50 im transversalen Fall führt dies bei der Ensembelmittelung auf den Polarisationszerfall statischer Spins, der aber durch eine um den Faktor $\sqrt{2}$ verkleinerte Verteilungsbreite bestimmt ist ("motional narrowing"). Die erhaltenen Resultate sind somit charakteristisch für den RTF-Prozeß; das transversale Problem ist als einfacher Spezialfall zu verstehen, der im Gegensatz zu späteren Diskussionen zu keinem veränderten Zerfallsverhalten führt.

4.2.2 Einfluß des generellen Mittelungsansatzes

In der Abweichung vom "strong-collision" Modell macht sich der veränderte Mittelungsprozeß des RTF-Modells bemerkbar. Wie in der Motivation zum "heuristischen Ansatz"

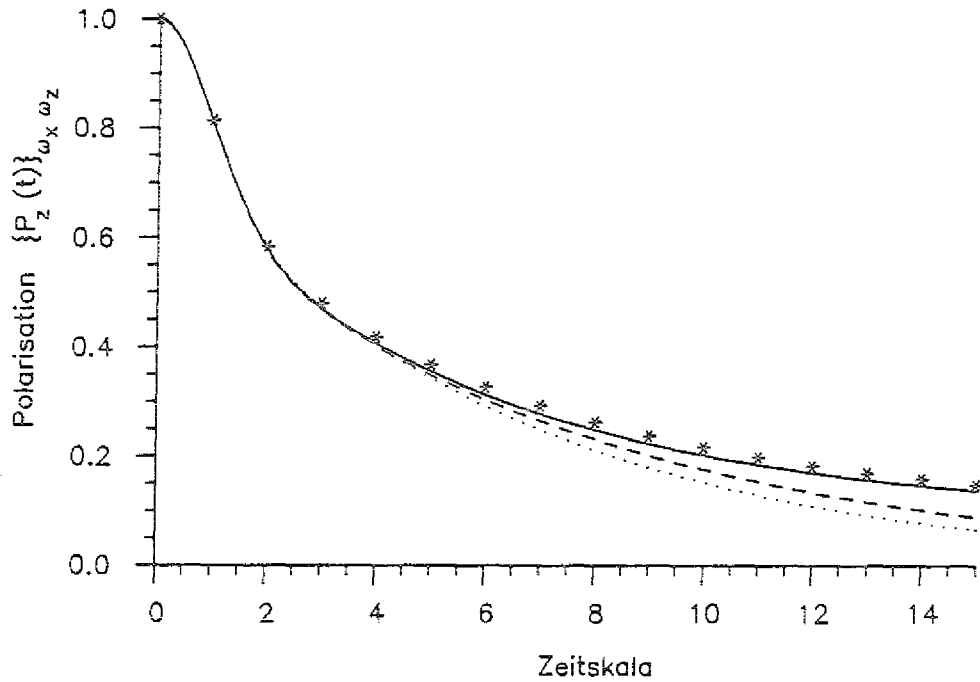


Abbildung 4.6: Darstellung von $\{P_z(t)\}_{\omega_x, \omega_z}$ aus dem Nullfeldbeispiel 1 (S. 73) für: (i) die Mittelung der Beziehung (4.7) (durchgezogene Linie), (ii) den "strong-collision" Ansatz (4.31) (gestrichelte Kurve), (iii) die Näherungslösung (4.32) aus dem RTF-Modell (gestrichelte Linie), (iv) den entsprechenden "heuristischen" Ansatz (4.21) (Sterne). Jeweils sind $\gamma = 0.2$ und $\sigma = 1$ fest gewählt. γ^{-1} definiert die Zeitskala.

für kleine γ (4.21) erläutert wurde, wird im "strong-collision" Modell jeder Term $\underline{D}_1, \underline{D}_2$ über die Frequenzverteilung gemittelt, bevor der Sprungprozeß näher behandelt wird. Im einfachen Ansatz für kleine γ , der nur die ersten Beiträge der Reihe (4.4) berücksichtigt, ist die Polarisation dann durch die Laplace-Transformierte

$$\begin{aligned} \{\tilde{P}_z(s)\}_{\omega_1, \omega_2} = & \frac{1}{2} \left[\{\underline{D}_1\}_{\omega_1} + \{\underline{D}_2\}_{\omega_2} + 2\gamma \{\underline{D}_1\}_{\omega_1} \{\underline{D}_2\}_{\omega_2} \right. \\ & \left. + \gamma^2 \left([\{\underline{D}_1\}_{\omega_1}]^2 \{\underline{D}_2\}_{\omega_2} + \{\underline{D}_1\}_{\omega_1} [\{\underline{D}_2\}_{\omega_2}]^2 \right) + \mathcal{O}(\gamma^3) \right] \cdot \vec{e}_z \end{aligned} \quad (4.30)$$

bestimmt. Gemäß der Überlegungen auf S. 169 besitzen die einzelnen Operatoren die generelle Gestalt (E.10), so daß die Entwicklung in der longitudinalen z-Richtung vom x-y-Unterraum entkoppelt ist. Im Gegensatz hierzu wird das Problem im RTF-Ansatz durch die Beziehung (4.23) beschrieben.

Daß sich dieser Modellunterschied schon für kleine Sprungraten in der Polarisationsentwicklung auswirkt, wird für das einfache Nullfeldbeispiel 1 (siehe S. 73) dargestellt. Für die spezielle Magnetfeldanordnung lassen sich aus (4.30) bzw. (4.23) unter Heranziehen einer Integraltafel (z.B. [134, 135]) analytische Lösungen bis zur vierten Ordnung in γ herleiten.

“strong-collision” Ansatz

$$\begin{aligned}
\{P_z(t)\}_{\omega_x, \omega_z}^{(SC)} &= \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{\sigma^2} + \left(1 + \frac{\gamma^2}{\sigma^2} \right) \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \right. \\
&\quad + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\gamma}{\sigma} (2 + \gamma t) \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma t}{\sqrt{2}}\right) \\
&\quad \left. + \sqrt{\pi} \frac{\gamma^2}{\sigma} \int_0^t d\tau \exp\left(-\frac{\sigma^2 \tau^2}{4}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma \tau}{2}\right) (1 + 2\gamma[t - \tau]) \right\}
\end{aligned} \quad (4.31)$$

Die Error-Funktion $\operatorname{erf}(x)$ ist in (A.17) definiert.

RTF-Ansatz

$$\begin{aligned}
\{P_z(t)\}_{\omega_x, \omega_z}^{(RTF)} &= \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{\sigma^2} + \left(1 + \frac{\gamma^2}{\sigma^2} + \frac{t\gamma^3}{2\sigma^2} \right) \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \right. \\
&\quad + \left(2 + \frac{3}{2}\gamma t + \frac{\gamma^2 t^2}{2} + \frac{\gamma^2}{2\sigma^2} \right) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\gamma}{\sigma} \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma t}{\sqrt{2}}\right) \\
&\quad + \left(\frac{t}{4} - \frac{\gamma}{\sigma^2} \right) \sqrt{\pi} \frac{\gamma^2}{\sigma} \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma t}{2}\right) \\
&\quad \left. - \sqrt{\pi} \frac{\gamma^2}{2\sigma} \int_0^t d\tau \exp\left(-\frac{\sigma^2 \tau^2}{4}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma \tau}{2}\right) (1 + 2\gamma[t - \tau]) \right\}
\end{aligned} \quad (4.32)$$

In Abb. 4.6 werden diese Näherungen für $\gamma = 0.2$ und $\sigma = 1$ mit der gaußschen Mittelung des vollständigen Prozesses (4.7) über ω_x und ω_z verglichen. Während die Kurzzeitentwicklung für beide “Mittelungsarten” übereinstimmt, fällt die “strong-collision” Lösung für größere Zeiten immer weiter ab. Der Grund liegt in der generellen Vernachlässigung der “ausmittelnden” Bewegung im x - y -Unterraum. Wie Abb. 4.4 verdeutlicht, ist dieser Effekt bei der Betrachtung des dreidimensionalen Falles noch verstärkt zu beobachten.

4.2.3 Näherungen für kleine Sprungraten in der (gaußschen) Mittelung

Wie im Abschnitt 4.1.3. angedeutet, ist die analytische Auswertung des Originalprozesses (4.18) in der Näherung $\gamma \ll |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$ und des heuristischen Ansatzes (4.21) mit großen Schwierigkeiten verbunden, die eine weitere Anwendung in der Diskussion der Ensemblemittelung momentan ausschließen. Um dennoch einen Einblick über die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Näherungsansätze bei kleinen Sprungraten zu erhalten, werden diese für die Mittelung über Gaußverteilungen für ω_x und ω_z im einfachen Nullfeldbeispiel 1 (siehe S. 73) verglichen. Die in 4.1.3 angesprochenen Schwierigkeiten lassen sich für diese spezielle Parameterwahl mittels einiger Fallunterscheidungen unterdrücken.

Wie Abb. 4.6 erkennen läßt, kann der “heuristische” Ansatz (4.21) durchaus zur Beschreibung des RTF-Prozesses genutzt werden — auch wenn die Anwendung auf den

vollständigen Prozeß (4.5) mit erheblichen, momentan ungelösten Schwierigkeiten verbunden ist. Auch die einfache Entwicklung (4.32) gibt den Kurvenverlauf, insbesondere im Kurzzeitbereich (bis $t \simeq 4$), recht gut wieder. Eine ähnliche Genauigkeit im Anfangsverhalten weist die erweiterte Näherung (4.23) unter Mitnahme aller Spin- und Feldrichtungen im Vergleich mit den Ergebnissen aus Abb. 4.4 auf.

Abschließend sollte festgehalten werden, daß alle vorgestellten analytischen Lösungen des RTF-Modells zur Wiedergabe der allgemeinen Prozeßgleichung (4.3) zu nutzen sind. Da die zusätzliche numerische Transformation der Laplace-Transformierten in den Zeitraum entfällt, zeichnen sie sich durch eine erhebliche Zeitersparnis bei den numerischen Mittelungsrechnungen gemäß (4.25) aus. Bei der Vermeidung dieser "Fehlerquelle" ist zudem eine ausreichende Rechengenauigkeit, schon für kleine Quadraturordnungen, zu erreichen.

Während die Lösung (4.19) für alle Sprungraten $\gamma \gg |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$ uneingeschränkt eingesetzt werden kann, ist im anderen Grenzfall noch einige Vorarbeit zu leisten, um eine befriedigende Näherung zu gewinnen. Wie die obige Diskussion verdeutlicht, kann aber je nach der vorliegenden Problemstellung durchaus auf den "heuristischen" Ansatz (4.21) (bei spezieller Parameterwahl) oder die Kurzzeitentwicklung (4.23) zurückgegriffen werden.

4.3 Experimentelle Bestätigung des Modellansatzes

Wie in der Einleitung angedeutet wurde, kann durch Anwendung der Myonenspinresonanz die Anfangsentwicklung des Polarisationszerfalls aufgelöst werden. Auf der entsprechend kurzen Zeitskala wirken sich die für die Wechselwirkungsfluktuationen verantwortlichen Bewegungsprozesse unmittelbar im Polarisationszerfall aus. Demgegenüber können diese Prozesse in den typischen NMR-Methoden als abgeschlossen gelten, so daß die Beobachtung auf das asymptotische Zerfallsverhalten beschränkt bleibt. Vor diesem Hintergrund konnten die in Kapitel 2.2 vorgestellten stochastischen Modelle bei der Auswertung von μ SR-Messungen beachtliche Erfolge erzielen, da sie keine Annahmen über kurze Korrelationszeiten etc. einbeziehen.

So wird ein erster qualitativer Vergleich des Polarisationsverlaufs aus dem RTF-Modell durch μ SR-Messungen möglich, die von Fell, Hempelmann et al. [136] in mit Titan dotiertem Niob durchgeführt wurden. In Nullfeldmessungen untersuchten sie die longitudinale Polarisation für verschiedene Temperaturen. Eine Auswahl der ermittelten Transienten in Abb. 4.7 läßt folgende Merkmale erkennen.

- Für sehr niedrige Temperaturen ($T = 13\text{K}$) ergibt sich ein Kubo-Toyabe-Verhalten der Polarisation. Dieses läßt auf statische Myonen schließen, die an den tetraedrischen Nb_4 -Plätzen im Gitter lokalisiert sind.
- Mit zunehmender Temperatur ($T = 22\text{K}$) beginnen die Myonen langsam zu diffundieren. Ähnlich wie in Abb. 4.4 steigt die Polarisation für $\gamma \approx \sigma$ nach dem Minimum nicht wieder an.

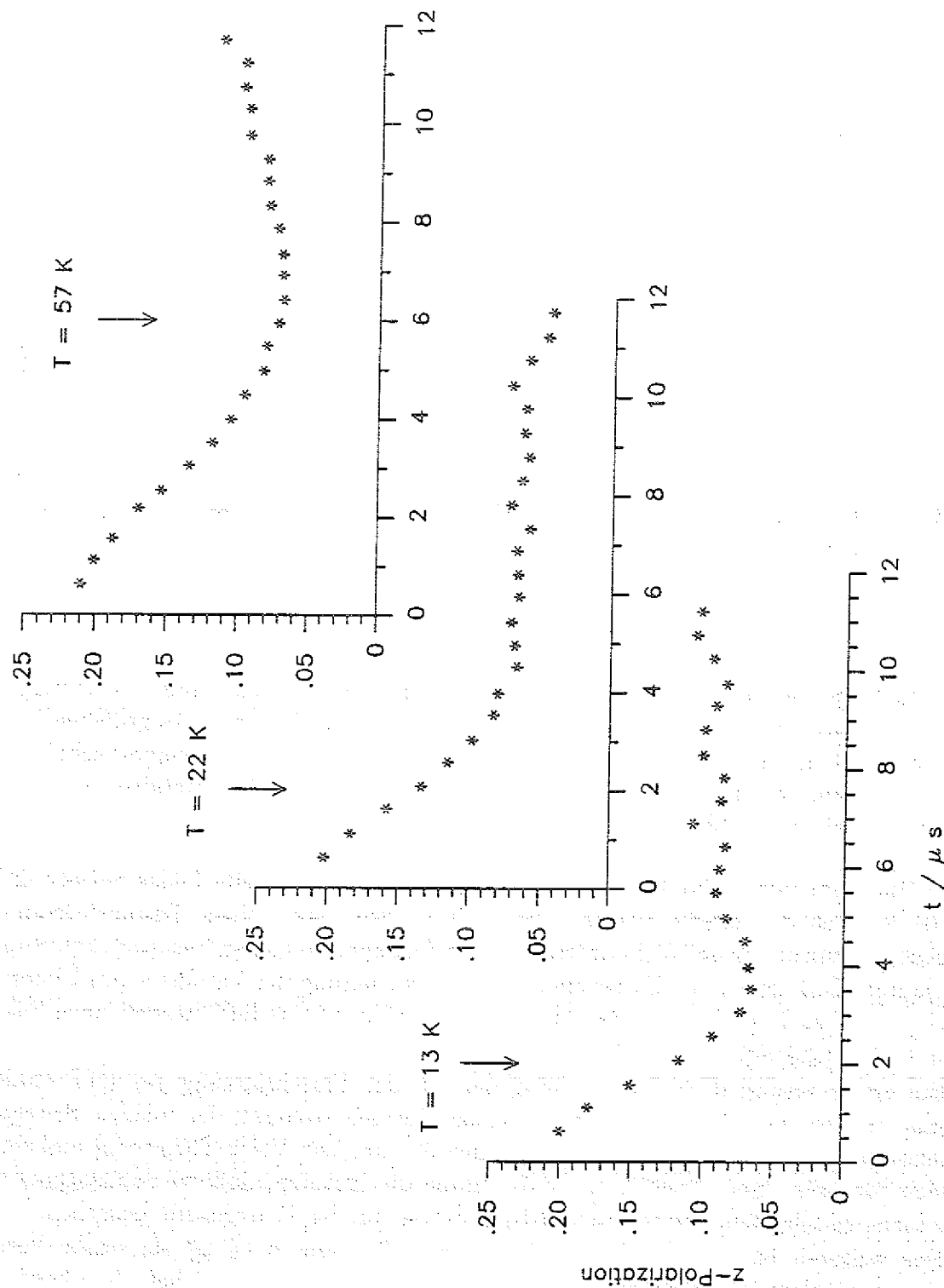


Abbildung 4.7: Zeitabhängigkeit des Polarisationszerfalls in $\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}$ für drei verschiedene Temperaturen aus [136].

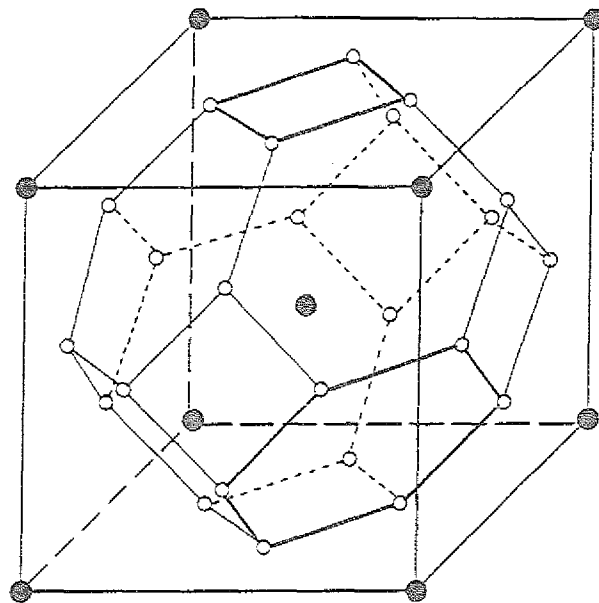


Abbildung 4.8: Darstellung der Einheitszelle eines kubisch-raumzentrierten Gitters mit allen Zwischengitterplätzen aus [137]. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Nb-Plätze, die weißen die 24 tetraedrischen Zwischengitterplätze der Ti-Störstellen. Die dickeren "Bonds" geben die mögliche lokale Diffusion über 4 oder 6 Plätze wieder.

- Nach einer weiteren Erhöhung der Temperatur ($T = 57\text{ K}$) ist wieder ein Anstieg der Polarisation zu erkennen, wobei sich das durchlaufende Minimum zu größeren Zeiten verschoben hat. Es ist eine Rückkehr zum statischen Kubo-Toyabe-Verhalten zu vermuten, das durch eine schnelle, lokale Bewegung in einem Untergitter verursacht wird, wie es in Abb. 4.8 dargestellt ist.

In der Rückkehr zum Kubo-Toyabe-Verhalten (4.26) für eine schnelle, lokale Bewegung der Sondenkerne ist eine starke Analogie zum RTF-Modell festzustellen. Dennoch kann der einfache Zweisprungprozeß nicht ausreichen, um die experimentellen Resultate quantitativ zu erklären. Z.B. liefern die Experimente eine Verkleinerung der Varianz σ (im Übergang von $T = 13\text{ K}$ zu $T = 57\text{ K}$) um den Faktor 1.85^4 , während das RTF-Modell einen Faktor $\sqrt{2} = 1.41$ voraussagt.

Ein erster Grund dieser Abweichung liegt in der Einschränkung des RTF-Modells auf zwei unterschiedliche Plätze, die von den Myonen während der lokalen Bewegung eingenommen werden können. Aus Vergleichen mit der Van Vleck-Theorie [5] und einem eigenen "trapping model" [136, 138] ⁵ vermuten die Autoren, daß die Sondenspins vier oder sechs verschiedene tetraedrische Nb₃Ti-Plätze um die Ti-Haftstelle besuchen.

Des weiteren ist die Annahme unkorrelierter Frequenzen $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2$ als starke Vereinfachung anzusehen. Die Frequenzen benachbarter Gitterplätze sind sicherlich in bestimm-

⁴Dieser kann berechnet werden, wenn man aus den jeweiligen Kurvenminima, mittels der Beziehung (4.27), die Varianz der Gaußverteilung berechnet.

⁵in Erweiterung eines Zweizustandsmodells von Borghini et al. [139]

ter Weise zueinander korreliert. In dieser Hinsicht wurde in Abänderung des Ansatzes (4.25) folgende korrelierte Mittelung untersucht.

1. Die Frequenz $\vec{\omega}_1$ wird einer Gaußverteilung mit der Varianz σ_1 und dem Mittelwert $\vec{\omega}_0$ ($\equiv$ externes Feld $\|\vec{e}_z$) entnommen.
2. Die zweite Frequenz $\vec{\omega}_2$ entstammt einer Gaußverteilung mit der Varianz σ_2 und der Frequenz $\vec{\omega}_1$ als Mittelwert.
3. Die Polarisation $P_z(t)$ wird weiterhin durch den Zweisprungprozeß (4.5) bzw. (4.18) bestimmt.

Das zu lösende Integral über die Frequenzen $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$

$$\begin{aligned} \{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}^{korr} &= \frac{1}{(2\pi\sigma_1\sigma_2)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{\omega}_1 d\vec{\omega}_2 P_z(t) \exp\left\{-\frac{(\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_0)^2}{2\sigma_1^2}\right\} \exp\left\{-\frac{(\vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_1)^2}{2\sigma_2^2}\right\} \end{aligned} \quad (4.33)$$

kann mit der Variablensubstitution

$$\vec{\omega}_{res} = \frac{\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2}{2}, \quad \Delta\vec{\omega}' = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_1 d} \left(\frac{\vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_1}{2} - d^2 \left[\frac{\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2}{2} - \vec{\omega}_0 \right] \right), \quad (4.34)$$

der Definition $d = \sqrt{\sigma_2^2/(4\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}$ und der Jacobideterminanten $\det \underline{J} = (\sqrt{2}\sigma_1 d)^3$ (siehe Gleichung (E.26)) in die Mittelung

$$\begin{aligned} \{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}^{korr} &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi\tilde{\sigma}} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{\omega}_{res} d\Delta\vec{\omega}' P_z(t; \vec{\omega}_{res}, \Delta\vec{\omega}') \\ &\quad \exp\left\{-\frac{(\vec{\omega}_{res} - \vec{\omega}_0)^2}{2\tilde{\sigma}^2}\right\} \exp\left\{-\Delta\vec{\omega}'^2\right\} \end{aligned} \quad (4.35)$$

überführt werden. Abkürzend wurde die resultierende Varianz $\tilde{\sigma} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2/4}$ eingeführt.

An dieser Stelle soll nur qualitativ der Einfluß der berücksichtigten Korrelation auf die RTF-Ergebnisse betrachtet werden. Vor diesem Hintergrund wird die Untersuchung auf die Grenzfälle großer und kleiner Sprungraten beschränkt. Im ersten Fall hängt die Polarisation gemäß der Näherungslösung (4.19) nur noch von der resultierenden Frequenz $\vec{\omega}_{res}$ ab. Da die Integration über $\Delta\vec{\omega}'$ damit einer unnormierten Normalverteilung (Varianz $\sigma = 1/\sqrt{2}$, Mittelwert $\langle \Delta\vec{\omega}' \rangle = 0$) entspricht, liefert diese einfach den Normierungsfaktor $\sqrt{\pi^3}$. Die zweite Mittelung führt dann auf die Lösung der statischen Kubo-Toyabe-Theorie

$$\{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}^{korr} = g_{KT}(t; \tilde{\sigma}, \omega_0) \quad (4.36)$$

für die resultierende Varianz $\tilde{\sigma}$. Je nach Magnetfeld ω_0 ist g_{KT} durch die Gleichungen (2.79) bzw. (2.80) gegeben.

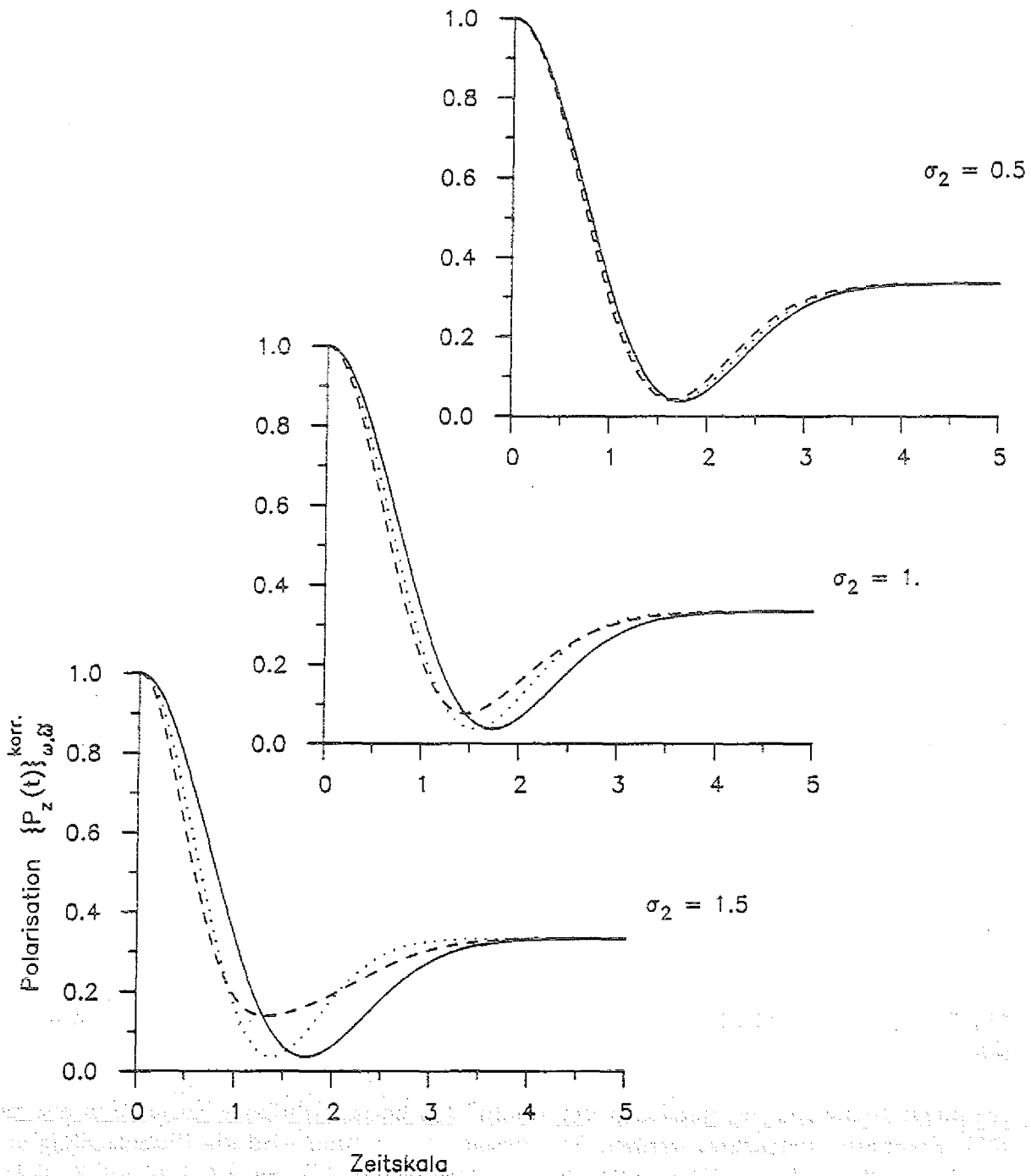


Abbildung 4.9: Darstellung der Lösungen für die korrelierte Mittelung (4.33) bei Variation der Breite σ_2 der "Frequenzabweichung" $\tilde{\omega}_2$ und festen Werten $\sigma_1 = 1$ und $\tilde{\omega}_0 = 0$. Die Zeitskala ist durch die inverse Varianz σ_1 bestimmt. Für große Sprungraten wird die Polarisation durch (4.36) mit der Varianz $\tilde{\sigma}$ gegeben (punktierte Linien). Die gestrichelten Kurven entsprechen der Lösung für $\gamma = 0$ (4.37). Zum Vergleich stellen die durchgezogenen Linien die statische Polarisation im RTF-Modell bei der unkorrelierten Mittelung (4.25) für $\sigma_1 = \sigma_2$ dar.

Im alternativen Grenzfall ist es sinnvoller, unmittelbar den Ansatz (4.33) zu lösen, da die Polarisierung nunmehr durch die Summe zweier Kubo-Toyabe-Funktionen (2.78) mit den Frequenzen $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ bestimmt ist. Die korreliert gemittelte Polarisierung ergibt sich dann als Summe zweier Kubo-Toyabe-Lösungen gemäß

$$\{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}^{corr} = \frac{1}{2} \{g_{KT}(t; \sigma_1, \omega_0) + g_{KT}(t; \hat{\sigma}, \omega_0)\} \quad (4.37)$$

mit der resultierenden Verteilungsbreite $\hat{\sigma} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ im zweiten Summanden.

Abb. 4.9 stellt die Polarisierung $\{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}^{corr}$ für verschiedene Varianzen σ_2 bei festen $\sigma_1 = 1$ und $\omega_0 = 0$ dar. Dabei werden die Grenzlösungen für $\gamma = 0$ und $\gamma \rightarrow \infty$ mit der Polarisierung statischer Sondenkerne aus dem RTF-Modell verglichen, die gemäß der Mittelungsdefinition (4.33) der Parameterwahl $\sigma_2 = 0$ entspricht. Da die korrelierte Mittelung in beiden Fällen zu größeren Varianzen führt, sind die Polarisierungstransienten zu kleineren Zeiten verschoben. Ergibt sich im normalen RTF-Modell (siehe Abb. 4.4) eine Minimumsshift mit den Faktor $\sqrt{2}$ beim Übergang von $\gamma = 0$ zu $\gamma \rightarrow \infty$, so ist dieser Effekt in der korrelierten Mittelung wesentlich kleiner und unauffälliger⁶. Auffälliger ist der Unterschied im Polarisationsabfall im Bereich der Minimalstelle. Die Überlagerung der Kubo-Toyabe-Funktionen mit den Varianzen σ_1 und $\hat{\sigma}$ in (4.37) im Grenzfall $\gamma = 0$ führt auf breite und weniger tief ausgeprägte "Mulden" als der Polarisationszerfall (4.36) für $\gamma \rightarrow \infty$ mit $\hat{\sigma}$. Dieser Effekt vergrößert sich mit zunehmender Varianz σ_2 .

Es muß also festgehalten werden, daß die korrelierte Mittelung die in Abb. 4.7 festgestellte Minimumsshift nicht erklären kann. Ob die alternative Möglichkeit der Erweiterung des RTF-Prozesses auf mehrere Plätze eine größere Verschiebung der Kubo-Toyabe-Kurve als um den Faktor $\sqrt{2}$ bewirkt, kann möglicherweise die folgende Diskussion der Spinbewegung auf einer linearen Kette zeigen.

4.4 Linearer random walk

Bei der Erweiterung auf kompliziertere Bewegungsprozesse in den einzelnen "Subsystemen" soll eine starke Korrelation zwischen den Rotationsfrequenzen auf den einzelnen Plätzen in der Polarisationsentwicklung bestimmend bleiben. Entsprechend der Diskussion im transversalen Fall im Kapitel 3.3 trägt die Betrachtung eines eindimensionalen random walk der Spinteilchen diesem Ansatz Rechnung. Gerade für diese Bewegung ist der langsame Zerfall der Wechselwirkungskorrelationen aufgrund der verstärkten Rücksprungeffekte typisch.

Bei der Verallgemeinerung des transversalen random walk Modells wird jeder Platz der linearen Kette (Abb. 3.9) durch einen Rotationsoperator $\underline{\Omega}_i$ charakterisiert. Aufgrund der vereinfachten Handhabung wird die Betrachtung auf den diskreten random walk mit

⁶Die Bestimmung der Minimumsstelle für die Lösung (4.37) erweist sich, aufgrund der Überlagerung zweier Kubo-Toyabe-Lösungen, als kompliziert. Die generelle Lage des Minimums für $\gamma \rightarrow \infty$ aus (4.36) läßt sich über die Bedingung (4.27) mit der Varianz $\hat{\sigma}$ berechnen.

der konstanten Wartezeit τ beschränkt, so daß $t_n = n\tau$. Gemäß der Konvention auf S. 60 geht auch hier der n -te Sprung nicht mehr in die zu diskutierende Prozeßgleichung

$$\vec{P}(t_n) = \left\{ \left\langle \prod_{i=1}^n \exp(\underline{\Omega}_i \tau) \right\rangle_{1-\text{dim. RW}} \right\}_{\text{Subsysteme}} \cdot \vec{S}_0 \quad (4.38)$$

ein. In anschaulicher Weise ermöglicht dieser diskrete Bewegungsprozeß ein grundsätzliches Verständnis der charakteristischen Eigenschaften des durch den random walk der Spins bedingten Polarisationszerfalls. Ein entsprechender Ansatz für einen kontinuierlichen random walk ist aber gleichwohl lösbar — wenn auch bedeutend zeit- und rechenintensiver —, indem man die auftretende Integralgleichung, in Anlehnung an die Umformung des RTF-Prozesses auf S. 72, in den Laplace-Raum überführt. Dabei ist aber die naheliegende Annahme nicht gerechtfertigt, daß die Polarisationen $P(t_n)$ und $P(t)$ unter der Umrechnung $t \leftrightarrow n\tau$ übereinstimmen. Dies macht ein Vergleich der jeweiligen Größen im "strong-collision" Modell deutlich, den Czech für das transversale Modell durchgeführt hat [98]. Der Grund liegt darin, daß das Polarisationsverhalten nicht nur davon beeinflußt wird, ob die Frequenzen mehrfach besucht werden; wichtig ist auch, wie lange jeder einzelne Besuch dauert. So wird für das "strong collision" Modell einsichtig dargestellt, daß größer werdende Fluktuationen in den Wartezeiten, also die Zunahme an kontinuierlichem Verhalten, zu einem immer schnelleren Polarisationszerfall führen [104, 105]. Dieser Effekt vermindert sich mit kleiner werdender Varianz σ .

Die weitere Umformung der Gleichung (4.38) wird durch die Nichtkommutierbarkeit der einzelnen Operatoren $\underline{\Omega}_i$ ($i = 1, \dots, n$) stark erschwert. In Anwendung der speziellen Ergebnisse aus den früheren Überlegungen sind aber einfachere Näherungsbetrachtungen in den Grenzfällen großer Wartezeiten $\tau \equiv 1/\gamma$ mittels des heuristischen Ansatzes (4.21) und kleiner Wartezeiten unter Ausnutzung der Trotter-Formel (4.13) möglich. Beide Ansätze sowie das ebenfalls betrachtete Modell der "unabhängigen Mittelung" motivieren die bedingte Kommutierbarkeit der einzelnen Operatoren.

Überträgt man den "heuristischen Ansatz" (4.21) auf die Prozeßentwicklung (4.38), wird ausschließlich die (zz)-Komponente der jeweiligen Exponentialoperatoren wichtig. Aus den Überlegungen in Anhang E.1 folgt, daß diese durch die ungemittelte Kubo-Toyabe-Funktion $f_z(\tau, \bar{\omega}_i)$ (2.78) bzw. (E.11) mit der Frequenz $\bar{\omega}_i$ gegeben ist ⁷ [109]. Der Ansatz, die Mittelung erst nach der vollständigen Diskussion des Bewegungsprozesses durchzuführen, führt aus (4.38) auf die folgende Prozeßentwicklung im Grenzfall kleiner Sprungraten $1/\tau$ (im Vergleich zu den typischen Frequenzen) ⁸.

$$\vec{P}(t_n) = \sum_{r=2}^n \left\{ \prod_{i=1}^r (f_z(\tau, \bar{\omega}_i))^{h_r(i)} \right\}_{\text{Subsysteme}} W_{n-1}(r) \quad (4.39)$$

Die Berücksichtigung großer Sprungzeiten führt implizit auf die Auswertung dieser Gleichung für kleine Sprungzahlen n in den experimentellen Zeitfenstern. Für diese Diskus-

⁷Vergleiche die Diskussion zur Beziehung (E.10).

⁸Die Herleitung dieser Beziehung entspricht der Darstellung im Anhang E.1 für die Gleichungen (E.13) bzw. (4.40), wenn man die Mittelung über $f_z(\tau, \bar{\omega}_i)$ nicht ausführt.

sion muß die Wahrscheinlichkeit $p_n(\{h_n(r)\})$ bekannt sein, daß in einem n -Schritt random walk die Plätze r jeweils $h_n(r)$ -mal besucht werden. Rubin und Weiss [140] liefern z.B. eine formale Rechenvorschrift für die erzeugende Funktion der Wahrscheinlichkeiten $p_n(\{h_n(r_1), h_n(r_2), \dots, h_n(r_m)\})$ einer endlichen Menge von Gitterplätzen $\{r_1, \dots, r_m\}$, die für das Kurzzeitverhalten des Polarisationsproblems geeignet ist. In Anlehnung an Arbeiten von Beijeren und Spohn [141] ist es auch möglich, alle walks mit vorgegebenen Besuchszahlen $\{h_n(r)\}$ abzuzählen. Obwohl die analytische Summation über alle möglichen Konfigurationen $\{h_n(r)\}$ wegen der komplizierteren Ausdrücke in der Polarisation nur schwer durchzuführen ist, kann diese Methode für die numerische Berechnung bei kleinen Schrittzahlen n Anwendung finden [142].

Im Rahmen der Motivation dieser Arbeit wird auf eine weitere Diskussion der Prozeßgleichung (4.39) verzichtet. Ein Grund ist darin zu finden, daß dieser Grenzfall mit den typischen NMR-Methoden experimentell nicht erreicht wird. Andererseits ist auch keine deutliche Abweichung vom Polarisationsverhalten aus dem RTF-Prozeß zu erwarten, da die mittlere Zahl der besuchten Plätze eines n -Schritt walks nach (E.23) $\sim \sqrt{n}$ ist.

Statt dessen werden zwei Modelle näher vorgestellt, mit denen die Prozeßentwicklung (4.38) für kleine Sprungzeiten untersucht wird. Diese unterscheiden sich generell in der Auswahl der Rotationsmatrizen $\underline{\Omega}_i$ des Platzes i auf der linearen Kette.

4.4.1 Unabhängige Mittelung

Im einfachsten Modell werden die einzelnen Frequenzen $\underline{\Omega}_i (i = 1, \dots, n)$ unabhängig voneinander aus einer Gaußverteilung (mit longitudinalem Larmorfeld) gezogen. In Anlehnung an das random walk Modell von Czech [98] in Kapitel 3.3.1 werden die Matrizen $\exp(\underline{\Omega}_i \tau)$ aufgrund der allgemeinen Gestalt (E.10) schon vor der Mittelung als kommutierbar angesehen. Die Entwicklung der z -Komponente von $\vec{P}(t_n)$ ist dann mit der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ losgelöst vom x - y -Unterraum zu betrachten. Werden somit zuerst Mehrfachbesuche an den einzelnen Plätzen zusammengefaßt, und anschließend die unabhängige Frequenzmittelung ausgeführt, reduziert sich die Prozeßgleichung auf

$$P_z(t_n) = \sum_{r=2}^n \underbrace{\left(g_{KT}\left(\frac{n}{r}\tau\right) \right)^r}_{\equiv C_n(r)} W_{n-1}(r) \quad (4.40)$$

entsprechend der Darstellung in Anhang E.1. Wie im transversalen Fall erstreckt sich die random walk Mittelung über alle möglichen Werte von r , also der Anzahl der während der $(n-1)$ Schritte besuchten Plätze. Mit der Annahme, daß alle Plätze gleich oft, d.h. n/r -mal aufgesucht werden, entspricht dies der dargestellten Summation über r mit der in (E.3) definierten "Spanverteilung" $W_n(r)$. $g_{KT}(t)$ bezeichnet die statische Kubo-Toyabe-Funktion, die je nach Größe des externen Feldes durch (2.79) bzw. (2.80) gegeben ist.

Die Gleichung (4.40) wurde mit dem Ziel hergeleitet, die Polarisation im Grenzfall kleiner Wartezeiten zu diskutieren. Da die einzelnen Operatoren aber aufgrund der unabhängigen Mittelung als kommutierbar angesehen werden, ist die Prozeßentwicklung

gleichwohl für alle Wartezeiten gültig. Die spezielle Wahl von τ wirkt sich bei gegebener Schrittzahl n nur auf das zu betrachtende Zeitfenster aus.

Abb. 4.10 stellt das Verhalten der Spanverteilung $W_{n-1}(r)$, des individuellen Beitrages $C_n(r)$ und des effektiven Polarisationsbeitrages $F_n(r) = W_{n-1}(r)C_n(r)$ für verschiedene Varianzen σ der Gaußverteilung dar. Das generelle Verhalten der einzelnen Größen erinnert an die transversale Polarisationsentwicklung für die symmetrische Exponentialverteilung in der Frequenzmittelung (Abb. 3.11).

Ausschlaggebend für den quantitativen Kurvenverlauf von $C_n(r)$ bei der Wahl eines verschwindenden Feldes ω_0 ist die explizite Lage des Minimums (4.27) in der Kubo-Toyabe-Funktion $g_{KT}(t)$ aus (2.79). Entsprechende Überlegungen können aber auch für ein nichtverschwindendes Larmorfeld mit der Kubo-Toyabe-Lösung (2.80) durchgeführt werden. In Abhängigkeit von der Zahl der besuchten Plätze r sind folgende Bereiche unterscheidbar.

1. $r \ll n\tau\sigma/\sqrt{3}$: $C_n(r)$ wird durch den asymptotischen Wert $1/3$ der Kubo-Toyabe-Funktion bestimmt, d.h.

$$C_n(r) \sim \left(\frac{1}{3}\right)^r \quad (4.41)$$

2. $r \simeq n\tau\sigma/\sqrt{3}$: $C_n(r)$ liegt im Minimumsbereich der Kubo-Toyabe-Funktion, so daß die entsprechenden Beiträge vernachlässigbar sind.

3. $r \gg n\tau\sigma/\sqrt{3}$: Hier ist das Kurzzeitverhalten von $g_{KT}(t)$ im individuellen Beitrag $C_n(r)$ maßgebend, d.h. in niedrigster Näherung

$$C_n(r) = \left(g_{KT}\left(\frac{n\tau}{r}\right)\right)^r \approx \left(1 - \frac{3}{2} \frac{n^2 \sigma^2 \tau^2}{r^2} + \dots\right)^r \approx 1 - \frac{3}{2} \frac{n^2 \sigma^2 \tau^2}{r} + \dots \quad (4.42)$$

Mit diesen Hinweisen lassen sich die Merkmale des effektiven Beitrages $F_n(r)$ in Abb. 4.10 diskutieren, wobei die Randbedingung $r \leq n$ zu beachten ist.

- Für $\sigma = 0.5$ ist $C_n(r)$ durch die Parameterbereiche 1 und 2 charakterisiert, so daß das Polarisationsverhalten durch die kontrahierten walks mit $r < \langle r \rangle$ ($\equiv$ mittlere Spanlänge) dominiert wird. Die Funktion $F_n(r)$ hat ein ausgeprägtes Maximum auf der linken Flanke der Spanverteilung (Abb. 4.10).
- Mit $\sigma = 0.15$ durchläuft $C_n(r)$ bei Variation von r alle aufgeführten Bereiche. Sowohl die kontrahierten, aber auch die ausgedehnten walks leisten einen wesentlichen Beitrag zum generellen Polarisationszerfall. Dies zeigt sich in zwei Maxima für $F_n(r)$ auf beiden Flanken von $W_{n-1}(r)$. Das Maximum auf der rechten Seite wird umso stärker, je mehr das Verhalten von $C_n(r)$ bei fallendem σ durch den Parameterbereich 3 bestimmt ist; gleichzeitig verschiebt es sich zu kleineren r -Werten.
- Schließlich wird $C_n(r)$ für $\sigma = .05$ schon für kleinere r -Werte durch den Bereich 3 bestimmt. $F_n(r)$ besitzt nur noch ein Maximum, das mit der Spanverteilung (nahezu) zusammenfällt. Dies entspricht dem Bereich des "motional narrowing" im Polarisationszerfall.

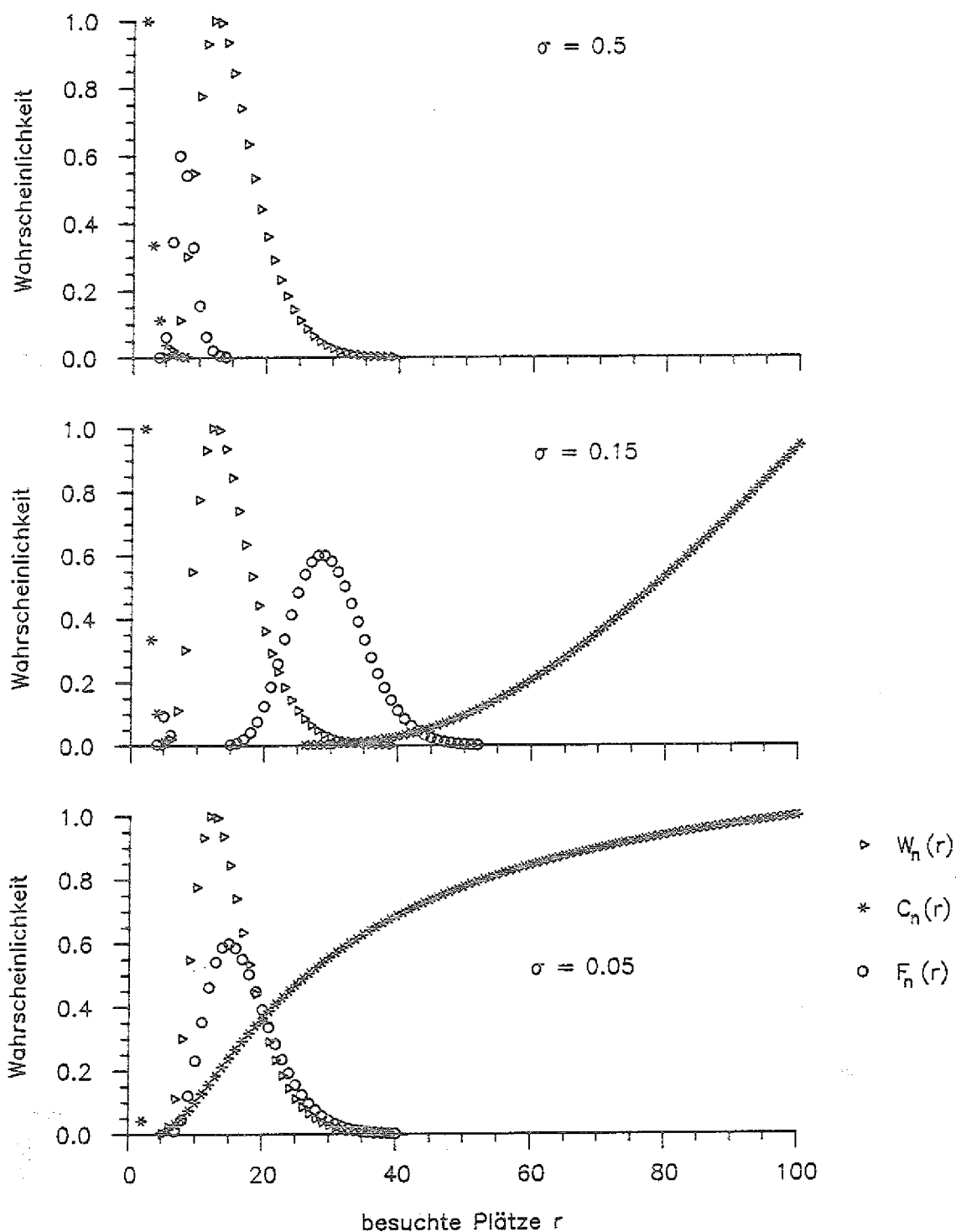


Abbildung 4.10: Darstellung der Spanverteilung $W_{n-1}(r)$, des individuellen Beitrages eines Walks $C_n(r)$ aus (4.40) und des effektiven Beitrages $F_n(r)$. τ ist auf 1 normiert. Die Schrittzahl n ist zu 100 und das Larmorfeld ω_0 zu null gesetzt. Die einzelnen Größen sind wie in Abb. 3.10 normiert und nur dargestellt, wenn sie größer als 10^{-3} sind.

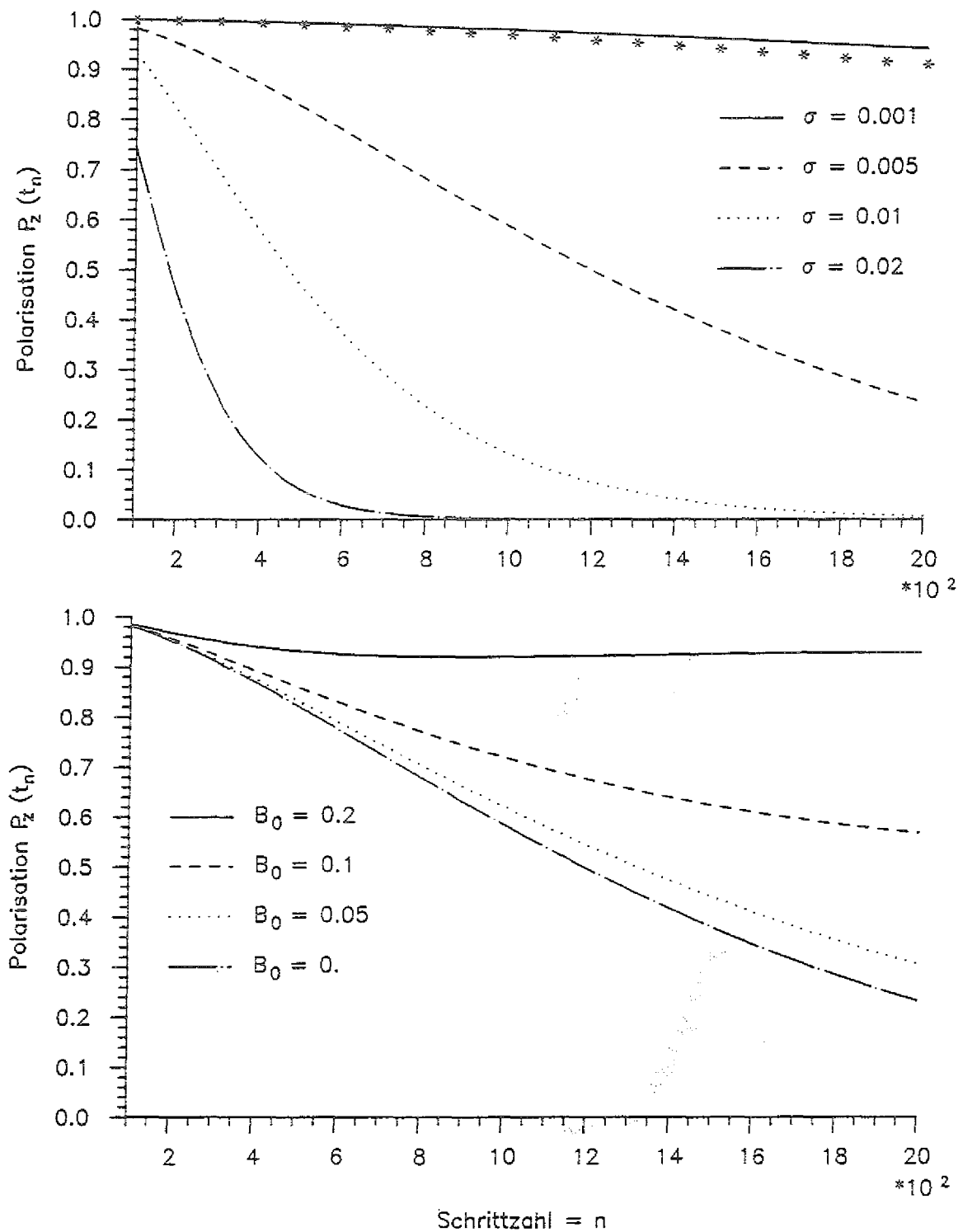


Abbildung 4.11: Polarisation $P_z(t_n)$ aus (4.40) bei Variation der Schrittzahl n für:
 (a) verschiedene Werte von σ bei festem $B_0 = 0$; (b) verschiedene Felder B_0 bei fester Varianz $\sigma = 0.005$. Die Sterne in (a) geben die Näherung (4.43) wieder. τ ist zu 1 gewählt.

Entsprechende Ergebnisse sind zu erzielen, wenn bei konstanter Varianz σ die Schrittzahl n verändert wird. Dies zeigt sich im "zeitlichen" Polarisationsverhalten $P_z(t_n)$ aus (4.40) in Abb. 4.11. Deutlich ist der Übergang in einen verzögerten Zerfall bei Abnahme der Varianz σ (Abb. 4.11 a) oder Erhöhung des Larmorfeldes B_0 (Abb. 4.11 b) gemäß dem "motional narrowing" zu erkennen. Aufgrund der eingeschränkten Skala kann Abb. 4.11 leider nicht verdeutlichen, daß die Polarisationsentwicklung durch drei unterschiedliche Zerfallsgesetze charakterisierbar ist. Diese bestimmen sich aus der expliziten Lage der mittleren Zahl der besuchten Plätze $\langle r \rangle$, relativ zu den oben angegebenen Parameterbereichen für $C_n(r)$ (im Nullfeldfall). Mit einer ergänzenden Diskussion der individuellen Beiträge für $\omega_0 > 0$ lassen sich diese Betrachtungen auf nicht verschwindende Larmorfelder erweitern.

A) "Kurzzeitverhalten" für $n/\langle r \rangle < \sqrt{n} \ll \sqrt{3}/\sigma$

In diesem "motional narrowing"-Grenzfall läßt sich die Polarisation (4.40) mit der Näherung (4.42) in niedrigster Ordnung zu

$$P_z(t_n) = 1 - \frac{3}{2} n^2 \sigma^2 \tau^2 \sum_{r=2}^n \frac{1}{r} W_{n-1}(r) \quad (4.43)$$

berechnen, falls die Spanverteilung $W_{n-1}(r)$ vollständig im Plateaubereich von $C_n(r)$ liegt (Abb. 4.10 c). Die Gültigkeit dieser Näherung wird in Abb. 4.11 (a) für $\sigma = 0.001$ im Vergleich mit der numerischen Auswertung von (4.40) dargestellt.

B) "Übergangsbereich" für $n/\langle r \rangle \simeq \sqrt{3}/\sigma$

Entsprechend der mittleren Darstellung in Abb. 4.10 tragen kontrahierte und ausgedehnte walks zur Polarisation bei. Dies führt zu einem verstärkten Zerfall, der nicht näher charakterisiert werden kann.

C) asymptotischer Polarisationsverlauf für $n/\langle r \rangle \gg \sqrt{3}/\sigma$

Das "Langzeitverhalten" wird nur noch durch kontrahierte walks beeinflusst (Bereich 1 auf S. 94). Der Polarisationszerfall läßt sich mittels einer Sattelpunktsintegration [143] von (4.40) mit der Beziehung (4.41) für $C_n(r)$ berechnen. Da das Maximum von $F_n(r)$ auf der linken Flanke der Spanverteilung liegt (Abb. 4.10), wird auf die Näherungsdarstellung (E.6) zurückgegriffen. Berücksichtigt man für große n nur den ersten Beitrag in der entsprechenden Summe, erhält man aus (4.40)

$$\begin{aligned} P_z(t_n) &= \sum_{r=2}^n \underbrace{\frac{8(n-1)}{(r+1)^3} \left(\frac{\pi^2(n-1)}{(r+1)^2} - 1 \right)}_{\equiv g(r)} \underbrace{\exp \left(-\frac{\pi^2(n-1)}{2(r+1)^2} - r \ln(3) \right)}_{\equiv f(r)} \quad (4.44) \\ &= \sqrt{2\pi} g(r_0) |f''(r_0)|^{-1/2} \exp[f(r_0)] \end{aligned}$$

mit dem Sattelpunkt von $F_n(r)$ bei

$$r_0 = \left(\frac{\pi^2}{\ln(3)} \right)^{1/3} (n-1)^{1/3} - 1 \quad (4.45)$$

Mit der relativen Breite $\sim n/(r_0 + 1)^4$ folgt für den asymptotischen Zerfall:

$$P_z(t_n) = 24 \sqrt{\frac{2(n-1)}{3\pi}} \left(\frac{\pi^2(n-1)}{(r_0+1)^2} - 1 \right) \frac{1}{r_0+1} \cdot \exp \left(-\frac{3}{2} \pi^{2/3} \ln^{2/3}(3) (n-1)^{1/3} \right) \quad (4.46)$$

Dieser komplizierte Abfall steht mit einer nicht dargestellten numerischen Auswertung von (4.40) im Intervall $n \in [2000, 4000]$ für die Varianz $\sigma = 0.05$ in Einklang. Nimmt man vereinfachend an, daß der von n abhängige Vorfaktor ≈ 1 ist, läßt sich dieser Zerfall durch eine KWW-Funktion (5.3) mit dem Exponenten $\alpha = 1/3$ und der Relaxationsrate $T_1^{-1} \sim \pi^2 \ln^2(3)$ charakterisieren.

Trotz der interessanten Ergebnisse kann das Modell nur einen qualitativen Eindruck der durch einen random walk der Spins verursachten Polarisation, insbesondere im Vergleich mit dem diskreten "strong-collision" Modell (E.14), liefern. Durch die analoge unabhängige Mittelung, die auf eine vollständige Kommutierbarkeit der einzelnen Operatoren führt, bleiben viele Effekte und Beiträge in der Prozeßentwicklung unberücksichtigt. Gemäß der Diskussion in Kapitel 4.2.2 können diese zur Verlangsamung des Polarisationszerfalls beitragen.

4.4.2 Anwendung der Trotter-Formel

Im zuvor diskutierten Modell wurden die Rotationsfrequenzen $\underline{\Omega}_i$ beim ersten Besuch auf Platz i unabhängig voneinander einer Frequenzverteilung entnommen. Die hierdurch motivierte Kommutierbarkeit der Operatoren konnte zur Vereinfachung von (4.38) beitragen. Unmittelbare Folge dieses Ansatzes war die Gültigkeit der analytischen Lösung (4.40) für alle Wartezeiten τ .

Alternativ wird im folgenden ein Modell korrelierter Rotationsfrequenzen betrachtet, bei dem das Feld $\underline{\Omega}(i)$ am Platz i durch die Summe einer mittleren Frequenz $\underline{\Omega}_0$ (im Subsystem) und einer platzabhängigen Frequenzabweichung $f(i, \underline{\Delta\Omega})$ bestimmt ist. Eine Vereinfachung in der Polarisationsentwicklung (4.38) ergibt sich dann aus der Annahme sehr kleiner Sprungzeiten τ . Aufgrund der Trotter-Formel (4.13), die in Abschnitt 4.1.2 zum RTF-Modell vorgestellt wurde, werden die einzelnen Operatoren in erster Ordnung dabei kommutierbar. Der Fehler, der bei den Vertauschungsschritten auftritt, wird mittels der BCH-Formel (4.14) bzw. (E.16) explizit mitgenommen.

Eine Möglichkeit, diesen Fehler möglichst klein zu halten, besteht darin, das Produkt der Exponentialterme aus (4.38) in einen Exponentialterm über die Summe der Rotationsfrequenzen $\underline{\Omega}(i)$ umzuschreiben. Mit der Annahme, daß alle Plätze gleich oft, d.h. n/r -mal besucht werden, werden die Beiträge desselben Platzes zusammengefaßt. Anschließend wird die Ensemblemittelung über den gesamten Bewegungsprozeß ausgeführt. Diese erfolgt über eine Gaußverteilung mit einem verschwindenden (oder longitudinalem) externen Feldbeitrag ω_{ext} und der Varianz σ_1 für die mittlere Frequenz $\underline{\Omega}_0$. Die zweite Mittelung für den Feldanteil $\underline{\Delta\Omega}$ wird ebenfalls durch eine Gaußverteilung bestimmt, die aber den Mittelwert ($\equiv$ erste Moment) Null und die Breite σ_2 besitzt.

Mit der obigen Vorgehensweise und der weiteren Annahme, daß die Frequenzabweichung $f(i, \underline{\Delta\Omega})$ in erster Näherung als linear gemäß

$$\underline{\Omega}(i) \equiv \underline{\Omega}_0 + (i - 1)\underline{\Delta\Omega} \quad (4.47)$$

gewählt wird, läßt sich der random walk Prozeß (4.38) explizit auswerten, wie im Anhang E.2 ausführlich dargestellt wird. Mit der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ wird man dabei auf die Darstellung

$$P_z(t_n) = \sum_{r=2}^n g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext}) W_{n-1}(r) \quad (4.48)$$

geführt. Wiederum wird die longitudinale Polarisierung durch eine Kubo-Toyabe-Funktion $g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext})$ mit den Beziehungen (2.79) ($\omega_{ext} = 0$) bzw. (2.80) ($\omega_{ext} > 0$) bestimmt. Die zu berücksichtigende effektive Varianz $\tilde{\sigma}$ weist aber eine explizite r -Abhängigkeit mit

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{r-1}{2}\right)^2 \sigma_2^2 + \sigma_1^2} \quad (4.49)$$

auf.

Abb. 4.12 stellt die einzelnen Terme aus (4.48) für eine feste Schrittzahl n und verschwindendes Larmorfeld ω_0 dar. In der unnormierten Darstellung von $C_n(r)$ mit der Varianz $\sigma = 0.001$ ist deutlich das Verhalten der Kubo-Toyabe-Lösung zu erkennen. Der individuelle Beitrag der kontrahierten walks mit $r < \langle r \rangle$ wird dabei durch das Kurzzeitverhalten der Kubo-Toyabe-Funktion bestimmt, während die ausgedehnten walks mit dem konstanten Wert $1/3$ in die Polarisationsgleichung eingehen. Eine Veränderung der Varianz, ausgehend von dem Wert $\sigma = 0.001$, führt zu einer Verschiebung des auftretenden Minimums. Somit wird $C_n(r)$ im Grenzfall $\sigma = 0.005$ im wesentlichen nur durch die Asymptote $1/3$ bestimmt, während für $\sigma = 0.0002$ das Kurzzeitverhalten auch für $r > \langle r \rangle$ den individuellen Beitrag $C_n(r)$ dominiert. Aufgrund der r -Abhängigkeit der effektiven Varianz $\tilde{\sigma}$ ist das relevante Minimum im Nullfeldfall mit $\sigma_1 = \sigma_2$ nach (4.27) durch folgende Bestimmungsgleichung gegeben.

$$r_{min} = 2\sqrt{\frac{3}{n^2 \tau^2 \sigma_1^2} - 1} + 1 \quad (4.50)$$

Eine kompliziertere Beziehung erhält man aus (4.29) im Falle eines äußeren Larmorfeldes $\omega_{ext} > 0$. Entsprechend der Kubo-Toyabe-Funktion (2.80) verschwindet dieses Minimum in $C_n(r)$ aber für ansteigendes Larmorfeld $B_0 \equiv \omega_{ext}$, wobei die Schrittzahl und die Varianz konstant bleiben (Abb. 4.13). Gleichzeitig wächst $C_n(r)$ im Bereich kleiner r -Werte stark an.

Trotz des ansteigenden Larmorfeldes fallen alle individuellen Beiträge letztlich wieder ab. Dieser Effekt tritt bei der zugrundeliegenden Kubo-Toyabe-Funktion (2.80) aber offensichtlich nicht auf. Die Ursache hierfür liegt in der Abhängigkeit der effektiven Varianz $\tilde{\sigma}$ von der Zahl der besuchten Plätze während des random walk, wie eine Diskussion der

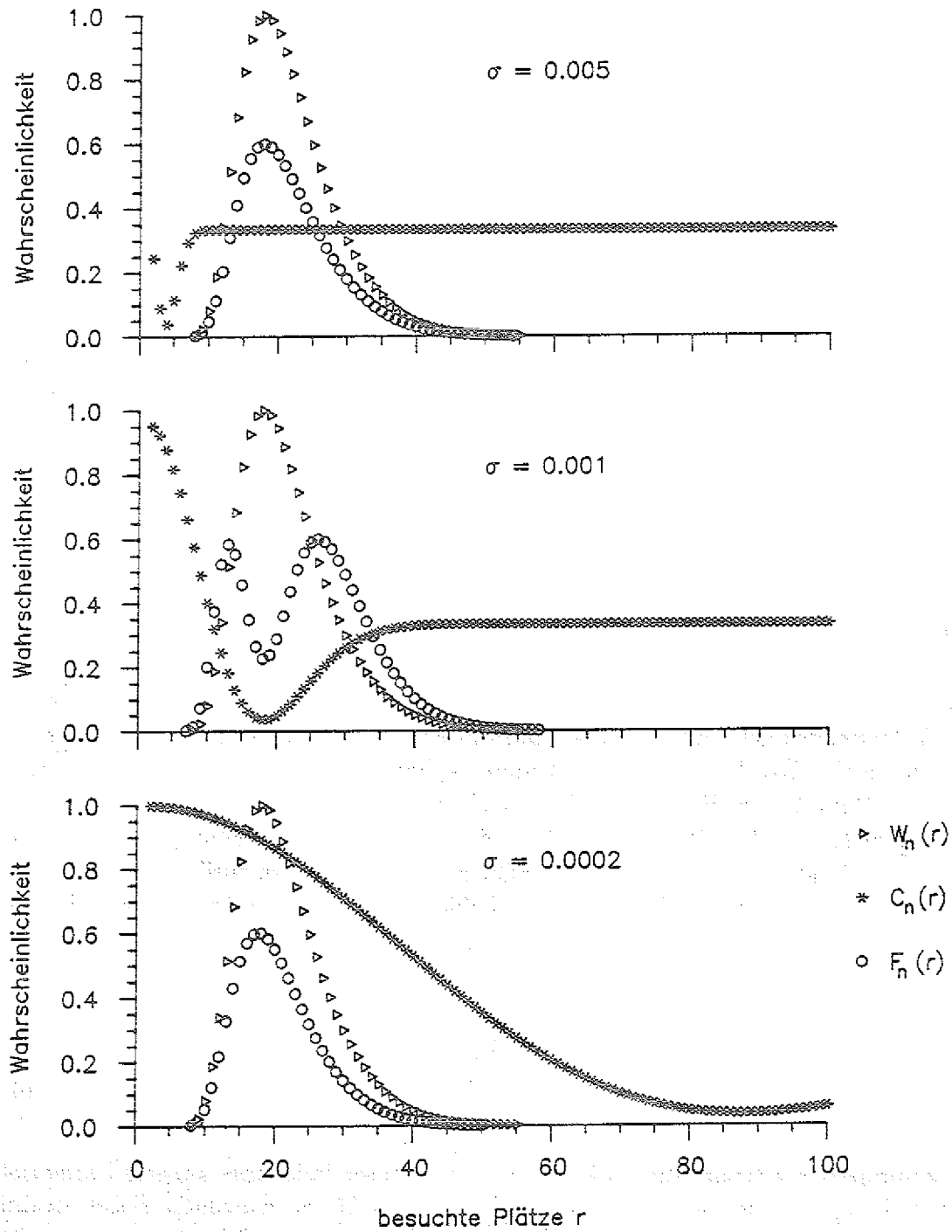


Abbildung 4.12: Darstellung der Spanverteilung $W_{n-1}(r)$, des individuellen Beitrages $C_n(r) = g_{KT}(t_n; \bar{\sigma}, \omega_{ext})$ und des effektiven Beitrags eines walks $F_n(r) = C_n(r)W_{n-1}(r)$ aus (4.48). Für die Varianzen gilt $\sigma_1 = \sigma_2 \equiv \sigma$ und die Schrittzahl ist zu $n = 200$ gewählt. Abgesehen von der unnormierten Darstellung von $C_n(r)$ sind die sonstigen Angaben der Abb. 4.10 zu entnehmen.

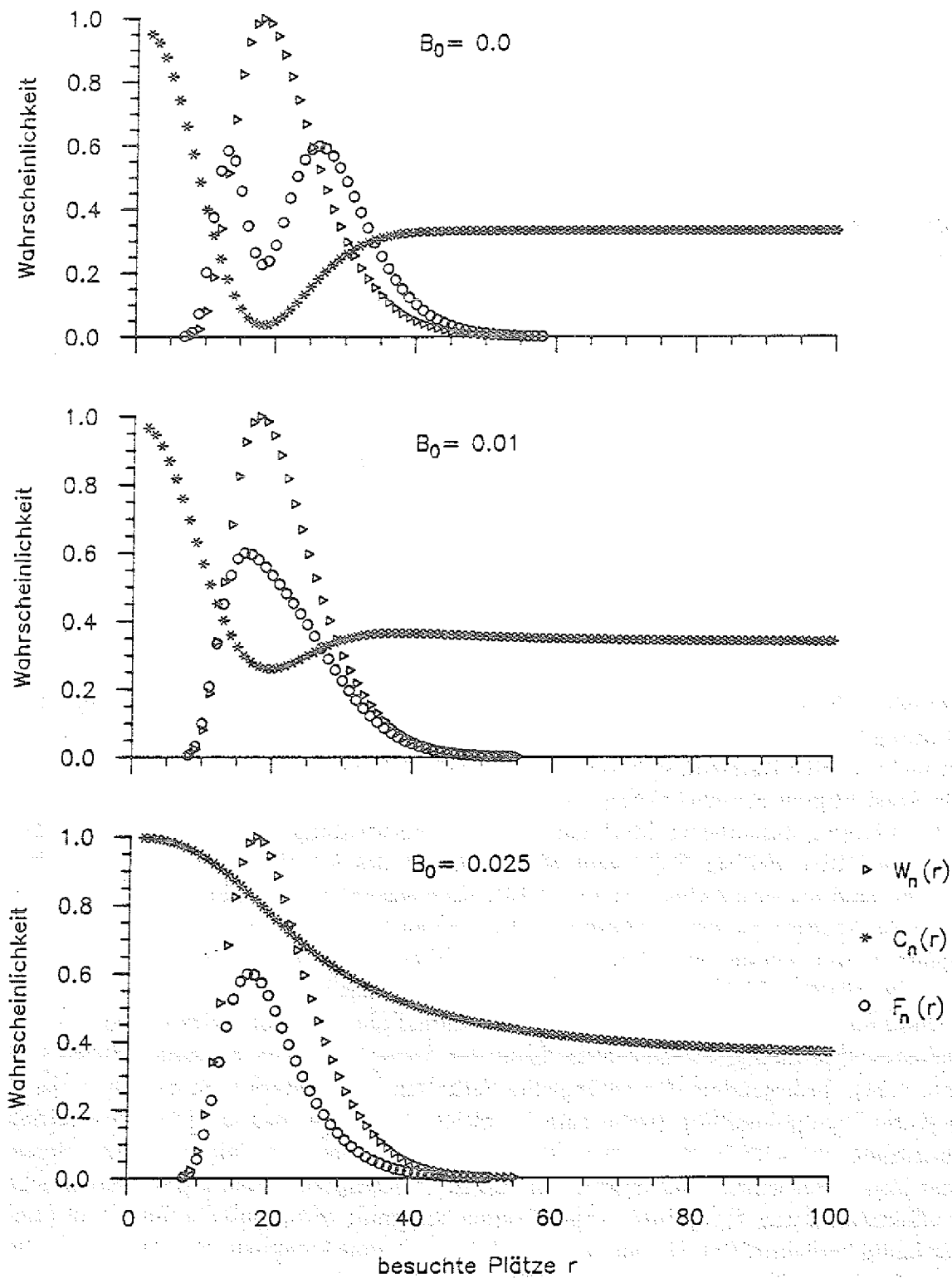


Abbildung 4.13: Darstellung wie in der Abb. 4.12 für variierendes Larmorfeld bei festen Varianzen $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.001$.

Funktion

$$\begin{aligned}
 C_n(r) &= g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext}) \\
 &= 1 - \frac{2\tilde{\sigma}^2}{\omega_{ext}^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\tilde{\sigma}^2 n^2 r^2\right) \cos(\omega_{ext} n r) \right] \\
 &\quad + \frac{2\tilde{\sigma}^4}{\omega_{ext}^3} \int_0^{nr} dt' \exp\left(-\frac{1}{2}\tilde{\sigma}^2 t'^2\right) \sin(\omega_{ext} t')
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

für große r näher verdeutlichen kann.

Aufgrund des verstärkten Abfalls des Exponentialtermes für steigendes r ist die Integration bis ins Unendliche ausdehnbar, und unter Ausnutzung einer Integraltafel [134] berechnet sich diese zu

$$\frac{2\tilde{\sigma}^4}{\omega_{ext}^3} \int_0^\infty dt' \exp\left(-\frac{1}{2}\tilde{\sigma}^2 t'^2\right) \sin(\omega_{ext} t') \approx \frac{2\tilde{\sigma}^2}{\omega_{ext}^2} - \frac{2}{3} + \frac{2}{15} \frac{\omega_{ext}^2}{\tilde{\sigma}^2} - \frac{2}{105} \frac{\omega_{ext}^4}{\tilde{\sigma}^4} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega_{ext}^6}{\tilde{\sigma}^6}\right) \tag{4.52}$$

In dieser Gleichung wurde bereits berücksichtigt, daß für $r \gg \sqrt{4(\omega_{ext}^2 - \sigma_1^2)/\sigma_2^2}$ die effektive Varianz $\tilde{\sigma}$ das Larmorfeld übersteigt. Wie man leicht nachweisen kann, ist der zweite Exponentialterm in (4.51) dann auch gegen die Entwicklungsbeiträge in (4.52) vernachlässigbar, und man erhält die asymptotische Darstellung

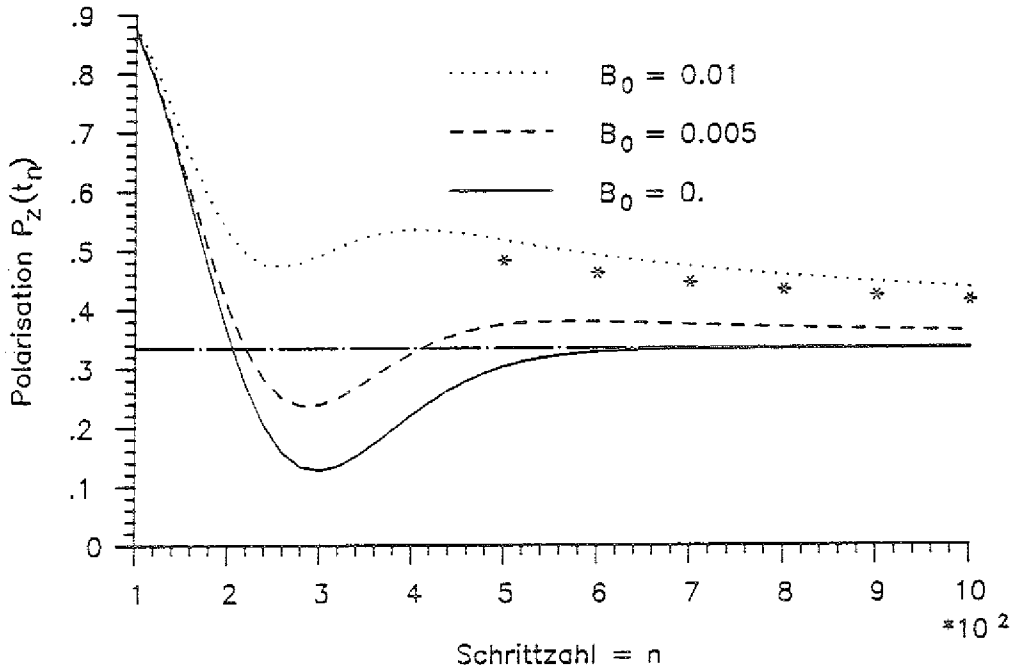
$$g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext}) = \frac{1}{3} + \frac{2}{15} \frac{\omega_{ext}^2}{\tilde{\sigma}^2} - \frac{2}{105} \frac{\omega_{ext}^4}{\tilde{\sigma}^4} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega_{ext}^6}{\tilde{\sigma}^6}\right) \tag{4.53}$$

Trotz des nichtverschwindenden Larmorfeldes nimmt diese Funktion wie die Kubo-Toyabe-Lösung (2.79) für das magnetische Nullfeld den asymptotischen Wert $1/3$ an. Daß dies aber nicht in allen Darstellungen von $C_n(r)$ in Abb. 4.14 zu sehen ist, liegt in der in (4.52) unberücksichtigten Einschränkung $r \leq n$.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Prozeßentwicklung (4.48) ist darin zu sehen, daß der effektive Beitrag $F_n(r)$ generell im Bereich des Maximums der Spanverteilung $W_{n-1}(r)$ maximal wird (Abb. 4.12 und 4.13). Eine Ausnahme liegt für $\langle r \rangle \approx r_{min}$ vor, wo $F_n(r)$ zwei Maxima auf den Flanken von $W_{n-1}(r)$ aufweist (Abb. 4.12 für $\sigma = 0.001$). Im Gegensatz zum random walk Ansatz der "unabhängigen Mittelung" tragen vornehmlich die walks mittlerer Länge $\langle r \rangle$ zur longitudinalen Polarisation bei.

Diese Eigenschaft wirkt sich unmittelbar auf die Polarisationsentwicklung aus, wie die graphische Darstellung für eine feste Wahl der Varianzen $\sigma_1 = \sigma_2$ verdeutlichen kann (Abb. 4.14). Insbesondere das anfängliche Verhalten ähnelt stark dem Erscheinungsbild der Kubo-Toyabe-Funktion (siehe zum Vergleich Abb. 4.5); das auftretende Minimum verschwindet für ansteigende Larmorfelder. Leider läßt sich die Polarisation im Bereich dieses Minimums nicht näher diskutieren. Da in den entsprechenden Parameterbereichen der effektive Beitrag $F_n(r)$ durch zwei Maxima bestimmt wird, muß die Summe in (4.48) vollständig berücksichtigt werden. Z.B. muß man folgende komplizierte Bestimmungsgleichung für die Nullstellen in der ersten Ableitung der Funktion $g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext})$

$$\left\langle \frac{d}{dn} g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext}) \right\rangle_{RW} = \sum_{r=2}^n W_{n-1}(r) \frac{d}{dn} g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext}) \tag{4.54}$$



Abbildungung 4.14: "Zeitlicher" Verlauf der Polarisation $P_z(t_n)$ aus (4.48) für verschiedene Larmorfelder bei den festen Varianzen $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.0005$. Die strichpunktierte Linie gibt den asymptotischen Wert $1/3$ wieder. Weiterhin ist die Näherung (4.56) (Sterne) dargestellt. τ ist wiederum zu 1 gewählt.

auswerten.

Nach Durchlaufen dieses Minimums weicht die Polarisationsentwicklung vom generellen Verhalten der Kubo-Toyabe-Funktion ab. Vor allem ist in Abb. 4.14 deutlich zu erkennen, daß die Polarisation trotz ansteigenden Magnetfeldes dem asymptotischen Wert $1/3$ zustrebt. Dieser asymptotische Verlauf ist einfach zu diskutieren, da in den entsprechenden Parameterbereichen nur die walks mittlerer Spanlänge $\langle r \rangle$ effektiv zur Polarisation beitragen. Beschreibt man den Term $C_n(r)$ in niedrigster Ordnung⁹ durch diesen Beitrag und vernachlässigt die Mittelung über die Spanverteilung, folgt die Polarisation (in der Langzeitentwicklung) zu

$$P_z(t_n) \approx g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}(\langle r \rangle), \omega_{ext}) \quad (4.55)$$

mit $\langle r \rangle = \sqrt{8n/\pi}$. Da mit einer Steigerung der Schrittzahl die effektive Varianz $\tilde{\sigma}$ (4.49) proportional zu $\sqrt{n}$ anwächst, ist die Voraussetzung der Näherung (4.53) für große n erfüllt. Somit folgt die asymptotische Entwicklung zu

$$P_z(t_n) \approx \frac{1}{3} + \frac{2}{15} \frac{\omega_{ext}^2}{\tilde{\sigma}^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega_{ext}^4}{\tilde{\sigma}^4}\right), \quad \tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(\langle r \rangle) \quad (4.56)$$

Diese Funktion ist für $B_0 = 0.01$ vergleichsweise in Abb. 4.14 dargestellt. Die quantitative Abweichung von der numerischen Auswertung von (4.48) wird verständlich, wenn

⁹Dieser Ansatz ist nur in den Bereichen möglich, wo die Maxima von $W_{n-1}(\tau)$ und $F_n(\tau)$ in erster Ordnung zusammenfallen (Abb. 4.12 und 4.13)!

man berücksichtigt, daß der effektive Beitrag $F_n(r)$ für ein $r < \langle r \rangle$ maximal wird (Abb. 4.13). Eine Verbesserung in der asymptotischen Entwicklung erreicht man demnach durch Kenntnis dieses Maximalpunktes aus einer Sattelpunktsintegration von (4.48).

Interessante Ergebnisse lassen sich aus der allgemeinen Prozeßentwicklung (4.48) bei der Betrachtung einiger Spezialfälle erzielen. Berücksichtigt man z.B. ausschließlich die kontrahierten walks mit $r = 2$ in der Polarisationsentwicklung, erhält man in einfacher Weise die Polarisationsgleichung der korrelierten Mittelung (4.36), die in Kapitel 4.2 mit der effektiven Varianz $\tilde{\sigma} = \sqrt{\sigma_2^2/4 + \sigma_1^2}$ für den Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$ ($\tau = 0$) diskutiert wird.

Mit Hilfe dieses Mittelungsansatzes wurde versucht, die quantitative Abweichung zwischen dem allgemeinen RTF-Modell und den μ SR-Messungen an NbTi [136] zu erheilen (vgl. S. 88). Z.B. wird eine Erklärung für die Minimumsshift in der Kubo-Toyabe-Funktion um den Faktor 1.85, im Übergang von statischen zu schnell diffundierenden Myonen, gesucht. Während das RTF-Modell den Faktor $\sqrt{2}$ (S. 82) liefert, führt die korrelierte Mittelung auf kompliziertere Abhängigkeiten zwischen den Lösungen für $\gamma = 0$ (4.37) und $\gamma \rightarrow \infty$ (4.36) mit einem Shiftfaktor $\ll \sqrt{2}$.

In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, ob sich diese Ergebnisse ändern, wenn die Spinbewegung über 4 oder 6 Plätze erfolgt, wie in [136] vermutet wird. Betrachtet man somit nur die walks mit festem $r = 4$ oder 6 in der Polarisationsentwicklung (4.48), erkennt man, daß die aus (4.49) resultierende Varianz weiter angewachsen ist. Demnach nimmt der Effekt der Minimumsshift entsprechend der Darstellung für die korrelierte Mittelung bei $r = 2$ in Abb. 4.9 bei mehreren Plätzen noch weiter ab.

Somit kann auch die Mitnahme mehrerer Plätze in der Diskussion der korrelierten Mittelung nicht die interessierenden Meßergebnisse erklären. Problematisch erweist sich vor allem, daß die Frequenzabweichung $f(i, \underline{\Delta}\Omega)$ mit zunehmender Platzzahl anwächst.

Im zweiten Grenzfall tragen nur die ausgedehnten walks mit $r = n$ zur Polarisation bei ("strong-collision" Ansatz). In der Asymptotik großer Schrittzahlen läßt sich die effektive Varianz dabei aus (4.49) zu

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{(n-1)^2}{4}\sigma_2^2 + \sigma_1^2} \approx \frac{n}{2}\sigma_2 \quad (4.57)$$

nähern. Da die Voraussetzungen der obigen Diskussion zur asymptotischen Polarisationsentwicklung (4.56) erfüllt sind, wird die Polarisation also auch in diesem Spezialfall durch den asymptotischen Wert $1/3$ bestimmt. Vergleichen läßt sich dieses Ergebnis mit dem diskreten "strong-collision" Modell aus der Beziehung (E.14). Die dort angenommene unabhängige Mittelung über jeden einzelnen Beitrag führt jedoch auf eine asymptotisch verschwindende Polarisation für $n \rightarrow \infty$. So liefert diese Untersuchung ein weiteres Beispiel für die Tatsache, daß sich der explizite Mittelungsansatz generell auf die Polarisation auszuwirken vermag (vergleiche die Diskussion in Abschnitt 4.2.2).

Abschließend muß festgehalten werden, daß das generelle Erreichen des asymptotischen Wertes $1/3$ auch für große Magnetfelder ein "Artefact" dieses speziellen Modells darstellt, das in der realen Polarisationsentwicklung nicht unbedingt auftreten sollte. Dieses Verhal-

ten wird erst im Grenzfall großer Schrittzahlen n erreicht, in dem die Prozeßentwicklung (4.48) nicht mehr für jede Parameterwahl gültig ist.

So ist es von Interesse, mit welchem Fehler die Resultate dieses Modells behaftet sind, oder für welche Schrittzahlen das Ergebnis (4.48) zur näherungsweisen Diskussion der Polarisierung im Falle kleiner Sprungraten $1/\tau$ herangezogen werden kann. In Anhang E.2 wird der Fehler abgeschätzt, der bei den einzelnen Operatorvertauschungen zur Herleitung der Prozeßgleichung (4.48) auftritt. In niedrigster Ordnung wird er durch die Beziehung (E.21)

$$\Delta P_z(t_n) = \frac{\tau^2}{4} \frac{n}{s} \left(\frac{n}{s} - 1 \right) \left\{ \mathcal{O} \left(\left[\underline{\Omega}_0, s \underline{\Delta \Omega} \right] \right) \right\}_{\text{Subsysteme}} \quad (4.58)$$

mit einer typischen walk-Länge s gegeben. Berücksichtigt man den Kommutatorbeitrag (inklusive der Mittelung) durch das Produkt der typischen Größenordnungen der beiden Operatoren, führt die Ungleichung $\Delta P_z(t_n) \ll 1$ auf die Bedingung

$$n \ll \left(\sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{4}{\tau^2 (\omega_{ext} \pm \sigma_1) \sigma_2} \right)^{2/3} \quad (4.59)$$

Hierbei geht wiederum ein, daß die typischen walks in diesem Modell von mittlerer Ausdehnung $\langle r \rangle = \sqrt{8n/\pi}$ sind. Betrachtet man z.B. den Parameterfall mit $B_0 = 0$, $\tau = 1$ und $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.0005$ (Abb. 4.14), ergibt diese Ungleichung, daß die Polarisationswerte noch für Schrittzahlen $n \ll 80.000$ als genau bezeichnet werden können. Entsprechend sind alle in den Abb. 4.12 - 4.14 vorgestellten Ergebnisse in diesem Sinne genau.

Da die einzelnen Beiträge aus den in Anhang E.2 vorgenommenen Vertauschungen nicht einfach abzuschätzen sind, ist diese Fehlerabschätzung mit einer gewissen Unsicherheit zu betrachten. Dennoch steht es außer Frage, daß das Modell hinsichtlich einer weiteren Anwendung von praktischem Nutzen sein kann. Könnte einerseits das Ergebnis der korrelierten Mittelung (4.36) verifiziert werden, ist auch eine ausführlichere als die obige Diskussion zur Erklärung der experimentellen μ SR-Ergebnisse (Abb. 4.7) aus [136] vorstellbar. Eine Voraussetzung zur Herleitung quantitativ anwendbarer Daten ist es aber, einen geeigneteren Ausdruck für die platzabhängige Rotationsfrequenz $\underline{\Omega}(i)$ zu finden. Weicht dieser von dem linearen Ansatz (4.47) ab, kann natürlich nicht mehr auf die Lösung (4.48) zurückgegriffen werden. Statt dessen muß die allgemeine Lösung (E.18) von neuem (möglicherweise numerisch) ausgewertet werden. Ausschlaggebend für die explizite Anwendung dieses random walk Modells, gerade bei modifizierten Ansätzen für die Rotationsfrequenzen $\underline{\Omega}(i)$, ist aber die Fragestellung, bei welchen Parameterwerten der durch die Operatorvertauschungen mitgenommene Fehler mit den berechneten Polarisationswerten größenordnungsmäßig vergleichbar ist.

4.5 Weitere Bewegungsprozesse

Neben diesem linearen random walk der Spinteilchen in einem "Subsystem" werden im Kapitel 3 zwei Erweiterungen des Zweisprungmodells vorgestellt, die in einfacher Weise die Systemunordnung in den Bewegungsprozeß einbeziehen. Im "time-dependent" RTF-Modell wird z.B. der Spinübergang zwischen verschiedenen "Subsystemen" berücksichtigt. Alternativ führen beim "RTF-Modell zweier Sprungraten" die unterschiedlichen Umgebungen zu verschiedenen lokalen Frequenzen und Aufenthaltsdauern an den beiden Sondenplätzen. Eine entsprechende Anwendung dieser Prozesse auf die Spin-Gitter-Relaxation soll die allgemeinen Untersuchungen dieses Kapitels abschließen.

4.5.1 "Time-dependent" RTF Modell

Entsprechend der Darstellung in Kapitel 3.4 (Abb. 3.12) können die Spins von einem "Subsystem" in ein benachbartes überwechseln. Dieser Prozeß findet mit der Übergangsrate λ im Rahmen eines "strong-collision" Ansatzes statt; die Frequenzpaare $\underline{\Omega}_1^{(i)}, \underline{\Omega}_2^{(i)}$ eines "Subsystems" werden unabhängig von den alten Rotationsfrequenzen $\underline{\Omega}_1^{(i-1)}, \underline{\Omega}_2^{(i-1)}$ einer zugrundeliegenden Verteilung entnommen. Die Prozeßentwicklung innerhalb eines "Subsystems" wird durch das Zweisprungmodell (4.3) beschrieben. Hinsichtlich einer ausführlicheren Diskussion dieser Modellschritte einschließlich ihrer Motivation und der eingehenden Idealisierungen wird auf das Kapitel 3.4 (S. 66) verwiesen.

Wie in dieser Arbeit mehrfach diskutiert, läßt sich die Polarisation auch in diesem Prozeß entsprechend der Beziehung (3.2) über die Beiträge der Übergänge mit fester Zahl l fassen. Bei dieser Erweiterung der gemittelten Polarisationsentwicklung (3.49) auf die dreidimensionale Spinrotation wirkt sich die Nichtkommutierbarkeit der einzelnen Operatoren nicht aus. Aufgrund der unabhängigen Mittelung tritt ausschließlich die Matrix $\{\tilde{P}^\gamma(s)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}$ auf, die die gemittelte Lösung des RTF-Modells (4.25) mit (4.5) bezeichnet.

Analog zur Darstellung in Kapitel 3.4 wird man dann auf die vollständige Prozeßgleichung

$$\tilde{P}^\lambda(s) = \left\{ \tilde{P}^\gamma(s + \lambda) \right\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \left(\underline{1} - \lambda \left\{ \tilde{P}^\gamma(s + \lambda) \right\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \right)^{-1} \cdot \vec{S}_0 \quad (4.60)$$

geführt. Wie in Anhang D.1 gezeigt wird, läßt sich die longitudinale Polarisation in dieser Bewegungsgleichung vom x - y -Unterraum entkoppelt untersuchen. Einzige Voraussetzung ist die Gleichverteilung der betrachteten Verteilungen für $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ in den x - und y -Komponenten um Null. Für die Gaußverteilung mit longitudinalem Larmorfeld ($\langle \omega_x \rangle = \langle \omega_y \rangle = 0 \leq \langle \omega_z \rangle$) ist dies gewährleistet, so daß die longitudinale Polarisation mit der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ zu

$$\tilde{P}_z^\lambda(s) = \left\{ \tilde{P}_{zz}^\gamma(s + \lambda) \right\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \left(1 - \lambda \left\{ \tilde{P}_{zz}^\gamma(s + \lambda) \right\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \right)^{-1} \quad (4.61)$$

im Laplace-Raum folgt.

Trotz dieser Entkopplung der longitudinalen und der transversalen Polarisationskomponenten ist eine weitere analytische Auswertung dieser Prozeßgleichung nicht möglich, da

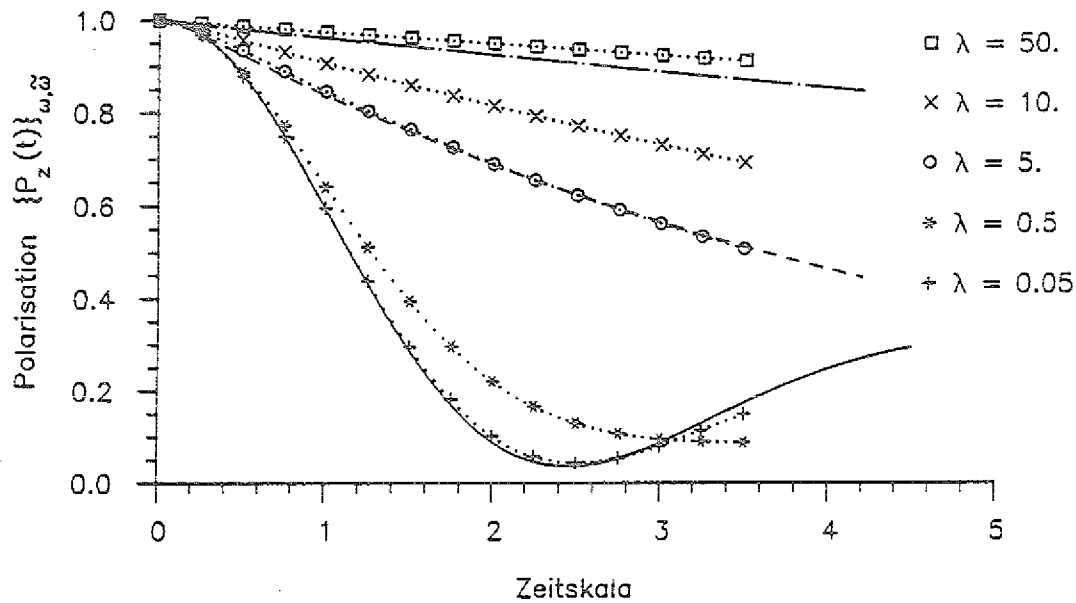


Abbildung 4.15: Darstellung von $P_z^\lambda(t)$ aus dem "time-dependent" RTF-Modell (4.61) bei fester Rate $\gamma = 50$. Die Mittelung von $\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda)$ aus (4.62) mit den Koeffizienten (D.11) erfolgt über eine Gaußverteilung mit $\sigma = 1$ und $\tilde{\omega}_0 = 0$. Die punktierten Linien dienen der Augenführung. Die durchgezogene Kurve gibt die Lösung des RTF-Prozesses für $\gamma \rightarrow \infty$ wieder, während die gestrichelte (strichpunktierte) Linie der Lösung im "strong-collision" Modell für $\lambda = 10$ ($\lambda = 50$) mit $\gamma = 0$ entspricht. Die Zeitskala wird durch die inverse Sprungrate bestimmt.

derzeit keine explizite Lösung für die mittlere Polarisation $\{\underline{\tilde{P}}^\gamma(s)\}_{\omega_1, \omega_2}$ des RTF-Prozesses bekannt ist. Somit muß man auf numerische Methoden zurückgreifen, um nähere Informationen über das Polarisationsverhalten zu erhalten. Je nach der interessierenden Fragestellung ist es aber möglich, den Term $\underline{\tilde{P}}^\gamma(s + \lambda)$ in (4.61) zu vereinfachen. Aufgrund der in Anhang D.2 auf S. 160 diskutierten Problematik wird hierbei i.a. die Darstellung

$$\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda) = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^5 a_i(\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2; \gamma, \lambda) s^i \right] \left[\sum_{j=0}^6 b_j(\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2; \gamma, \lambda) s^j \right]^{-1} \quad (4.62)$$

mit den Koeffizienten aus (D.10) diskutiert.

Für die Untersuchung des Anfangsverhaltens der Polarisation wird die Bewegungsgleichung (4.61) mit der vollständigen Lösung des RTF-Prozesses (4.62) numerisch ausgewertet. Gewählt wird hierbei eine Frequenzmittelung über eine Gaußverteilung ($\sigma = 1$ und $\tilde{\omega}_0 = 0$) bei fester Sprungrate $\gamma = 50$ ¹⁰.

Deutlich wird die Polarisationsentwicklung für kleine Übergangsraten durch den Zerfall des RTF-Prozesses bestimmt (Abb. 4.15). Bei Erhöhung der λ -Werte verschwindet das

¹⁰Diese Parameterwahl zusammen mit der Quadraturordnung $n = 8$ führt zu einer Rechenzeit von 5 – 8 Minuten pro Zeitstelle bei vektorieller Programmausführung auf der Maschine II (siehe S. 146 im Anhang B.2).

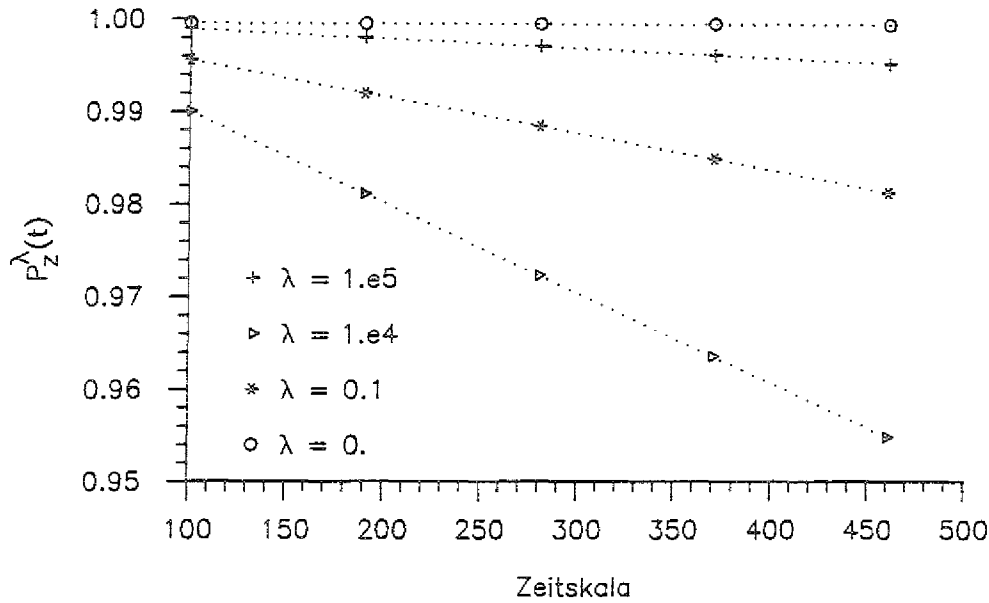


Abbildung 4.16: Darstellung von $P_z^\lambda(t)$ aus (4.61) für diverse Übergangsraten λ ($\gamma = 10^6$ fest). Die Langzeitleösung (4.63) für $\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s)$ wird über eine Gaußverteilung mit $\sigma = 1$ und longitudinalem Zeemanfeld $\omega_0 = 50$ gemittelt. Die Zeitskala wird wiederum über die inversen Raten bestimmt.

charakteristische Minimum der Kubo-Toyabe-Funktion, und man erhält ein Verhalten, das der Entwicklung im reinen "strong-collision" Modell immer mehr ähnelt, wie die in Abb. 4.15 eingezeichneten Lösungen des "strong-collision" Ansatzes (2.81) verdeutlichen.

Eine weitere Auswertung dieses Bewegungsprozesses befaßt sich mit dem Langzeitverhalten der Polarisation. In der Näherung $t \gg 1/\varepsilon$ bzw. $s \ll \varepsilon$ ($\varepsilon \equiv \gamma + \lambda$) kann man sich dabei auf die Terme niedriger Ordnung in s beschränken. Unter Berücksichtigung der in Anhang D.3 erläuterten Problematik geht dann der Näherungsausdruck

$$\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda) \approx \frac{1}{2} \frac{a_0 + a_1 s}{b_0 + b_1 s + b_2 s^2} \quad (4.63)$$

mit den Koeffizienten aus (D.10) in die Prozeßgleichung (4.61) ein.

Wie die numerischen Rechnungen für eine feste Sprungrate $\gamma = 10^6$ und der Mittelung von $\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda)$ über Gaußverteilungen mit der Varianz $\sigma = 1$ und dem Feld $\omega = 50$ verdeutlichen ¹¹ (Abb. 4.16), erzeugt ein "Einschalten" des Übergangsprozesses einen verstärkten Abfall der Polarisationskurve im Vergleich zum Ergebnis aus dem reinen RTF-Prozeß ($\lambda = 0$). Dieser "zusätzliche" Zerfall ist für $\lambda \simeq \omega_0$ am stärksten ¹² und wird für $\lambda \gg \omega_0$ wieder langsamer. Bei weitersteigender Übergangsrate nähert er sich wieder dem ursprünglichen asymptotischen Abfall der Polarisation für $\lambda = 0$.

¹¹ Diese Parameterwerte wurden hinsichtlich der weiteren Diskussion in Kapitel 5 gewählt.

¹² Die entsprechende Kurve fällt aus dem Darstellungsbereich in Abb. 4.16 heraus.

Dieses Grenzverhalten in der asymptotischen Entwicklung erklärt sich, wenn ein einfach-exponentieller Polarisationszerfall mit der Relaxationsrate T_1^{-1} in den generellen "strong-collision" Ansatz eingeht. In der Beziehung (4.61) ist entsprechend die Laplace-Transformierte

$$\{\tilde{P}_{zz}^{\gamma}(s)\}_{\omega_1, \omega_2} = \frac{a}{s + T_1^{-1}} \quad (4.64)$$

mit dem konstanten Vorfaktor $a \leq 1$ zu berücksichtigen. Die Prozeßgleichung ist leicht umzuformen und liefert wiederum einen einfach-exponentiellen Zerfall

$$P_z^{\lambda}(t) = \exp\left(-\left[T_1^{-1} + (1-a)\lambda\right]t\right) \quad (4.65)$$

mit der Relaxationsrate $\tilde{T}_1^{-1} \leq T_1^{-1}$.

Im Vorgriff auf die Diskussion in Kapitel 5 ist zu bemerken, daß der Polarisationszerfall in dem untersuchten Parameter- und Zeitbereich (nahezu) einfach-exponentiell ist. Das Zerfallsgesetz (4.65) spiegelt somit in natürlicher Weise die Ergebnisse aus der Abb. 4.16 qualitativ wider. Im Gegensatz hierzu geht bei der Betrachtung des transversalen Modellansatzes in Kap. 3.4 das RTF-Modell mit einem gaußschen Zerfall $\sim \exp\{-\sigma^2 t^2 / (2k(\gamma))\}$ in den "strong-collision" Ansatz ein. Dieser liefert den einfach-exponentiellen Zerfall mit der Rate (3.51) für $\lambda \rightarrow \infty$.

Abschließend muß darauf hingewiesen werden, daß das quantitative Verhalten der Polarisation für große Übergangsraten noch nicht abschließend geklärt ist. U.a. fallen im Grenzfall $\lambda \gg \gamma \gg |\omega_1|, |\omega_2|, s$ im Kapitel 5 einige Anomalien im Relaxationsverhalten auf, deren Ursache trotz einer entsprechenden Näherungsrechnung in Anhang D.2 (siehe S. 163) nicht zweifelsfrei ermittelt werden konnte. Hinsichtlich einer näheren Diskussion wird aber auf das Kapitel 5 verwiesen.

4.5.2 RTF-Modell mit zwei Sprungraten

Ausführlicher als im Beispiel der transversalen Polarisation wird abschließend der modifizierte Zweisprungprozeß untersucht, der durch zwei unterschiedliche Sprungraten, d.h. inverse Verweildauern γ_1 und γ_2 an den beiden besuchten Plätzen gekennzeichnet ist. Analog zum einfachen RTF-Modell (4.3) wird dieser durch die Prozeßgleichung

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) = & \frac{1}{2} [\exp\{(\underline{\Omega}_1 - \gamma_1 \underline{1})t\} \\ & + \int_0^t dt' \exp\{(\underline{\Omega}_2 - \gamma_2 \underline{1})(t-t')\} \gamma_1 \exp\{(\underline{\Omega}_1 - \gamma_1 \underline{1})t'\} \\ & + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\{(\underline{\Omega}_1 - \gamma_1 \underline{1})(t-t')\} \\ & \cdot \gamma_2 \exp\{(\underline{\Omega}_2 - \gamma_2 \underline{1})(t'-t'')\} \gamma_1 \exp\{(\underline{\Omega}_1 - \gamma_1 \underline{1})t''\} + \dots] \cdot \vec{S}_0 \\ & + \frac{1}{2} [(\underline{\Omega}_1, \gamma_1) \longleftrightarrow (\underline{\Omega}_2, \gamma_2)] \cdot \vec{S}_0 \end{aligned} \quad (4.66)$$

definiert. Entsprechend der Vorgehensweise auf S. 72 läßt sich die Polarisation im Laplace-Raum mit den modifizierten Operatoren $\underline{D}_{1,2} \equiv (s + \gamma_{1,2})\underline{1} - \underline{\Omega}_{1,2}$ zu

$$\tilde{P}(s) = \frac{1}{2} \left[(\underline{D}_2 + \gamma_1 \underline{1}) \frac{1}{\underline{D}_1 \underline{D}_2 - \gamma_1 \gamma_2 \underline{1}} + (\underline{D}_1 + \gamma_2 \underline{1}) \frac{1}{\underline{D}_2 \underline{D}_1 - \gamma_1 \gamma_2 \underline{1}} \right] \cdot \vec{S}_0 \quad (4.67)$$

lösen. Setzt man die Matrizen $\underline{\Omega}_{1,2}$ (2.76) ein, erhält man mittels algebraischer Umformungen ("REDUCE") wie beim RTF-Modell in (4.18) eine gebrochen-rationale Funktion

$$\tilde{P}(s) = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=0}^5 a_i(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) s^i \right) \left(\sum_{j=0}^6 b_j(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) s^j \right)^{-1} \quad (4.68)$$

mit den Polynomkoeffizienten

$$\begin{aligned} a_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 4\bar{\gamma}(\gamma_1 \omega_{2z} + \gamma_2 \omega_{1z})^2 + 2\bar{\gamma} \omega_{1z} \omega_{2z} \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + \gamma_2 \omega_{1z}^2 \vec{\omega}_2^2 + \gamma_1 \omega_{2z}^2 \vec{\omega}_1^2 \\ &\quad + (\gamma_1^2 - \gamma_1 \gamma_2)(\omega_{2x} \omega_{2z} \omega_{1y} - \omega_{2y} \omega_{2z} \omega_{1x}) \\ &\quad + (\gamma_2^2 - \gamma_1 \gamma_2)(-\omega_{2x} \omega_{1z} \omega_{1y} + \omega_{2y} \omega_{1z} \omega_{1x}) \\ a_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= \gamma_2^2(\vec{\omega}_1^2 + 5\omega_{1z}^2 - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + \omega_{1z} \omega_{2z}) \\ &\quad + \gamma_1^2(\vec{\omega}_2^2 + 5\omega_{2z}^2 - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + \omega_{1z} \omega_{2z}) \\ &\quad + (\gamma_1 - \gamma_2)(\omega_{2x} \omega_{2z} \omega_{1y} + \omega_{2x} \omega_{1y} \omega_{1z} - \omega_{2y} \omega_{2z} \omega_{1x} - \omega_{2y} \omega_{1x} \omega_{1z}) \\ &\quad + \gamma_1 \gamma_2 ([\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2]^2 + 3[\omega_{1z} + \omega_{2z}]^2) + \omega_{1z}^2 \vec{\omega}_2^2 + \omega_{2z}^2 \vec{\omega}_1^2 \\ a_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 16\bar{\gamma}^3 + 2\bar{\gamma}[\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 + \omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2 - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + \omega_{2z} \omega_{1z}] \\ &\quad + \gamma_2(\vec{\omega}_1^2 + 3\omega_{1z}^2) + \gamma_1(\vec{\omega}_2^2 + 3\omega_{2z}^2) \\ a_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 24\bar{\gamma}^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}^2 \\ a_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 12\bar{\gamma} \\ a_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 2 \\ b_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= \gamma_2 \gamma_1 [\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2] \\ b_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= \gamma_2^3 \vec{\omega}_1^2 + \gamma_1^3 \vec{\omega}_2^2 + 4\bar{\gamma} \gamma_1 \gamma_2 \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 \\ &\quad + \gamma_1 \gamma_2 (\gamma_2 \vec{\omega}_1^2 + \gamma_1 \vec{\omega}_2^2) + 2\bar{\gamma} \vec{\omega}_2^2 \vec{\omega}_1^2 \\ b_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 3\gamma_1^2 \vec{\omega}_2^2 + 3\gamma_2^2 \vec{\omega}_1^2 + 2\gamma_1 \gamma_2 (\vec{\omega}_2^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2) + \vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 \\ b_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 8\bar{\gamma}^3 + 2\bar{\gamma}(\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2) + 2\gamma_1 \vec{\omega}_2^2 + 2\gamma_2 \vec{\omega}_1^2 \\ b_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 12\bar{\gamma}^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 \\ b_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 6\bar{\gamma} \\ b_6(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma_1, \gamma_2) &= 1 \end{aligned} \quad (4.69)$$

Definiert wird eine mittlere Sprungrate über $\bar{\gamma} = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$.

In der Diskussion dieser komplizierten Gleichung ist es hilfreich, daß die (Kurzzeit-) Langzeitentwicklung des Prozesses durch die Terme (höherer) niedriger Potenzen in s bestimmt wird. So läßt sich schon qualitativ aus (4.68) und (4.69) schließen, daß sich die Polarisation nur in ihrem Anfangsverhalten ($t \ll 1/\bar{\gamma}$) mit der mittleren Sprungrate $\bar{\gamma}$

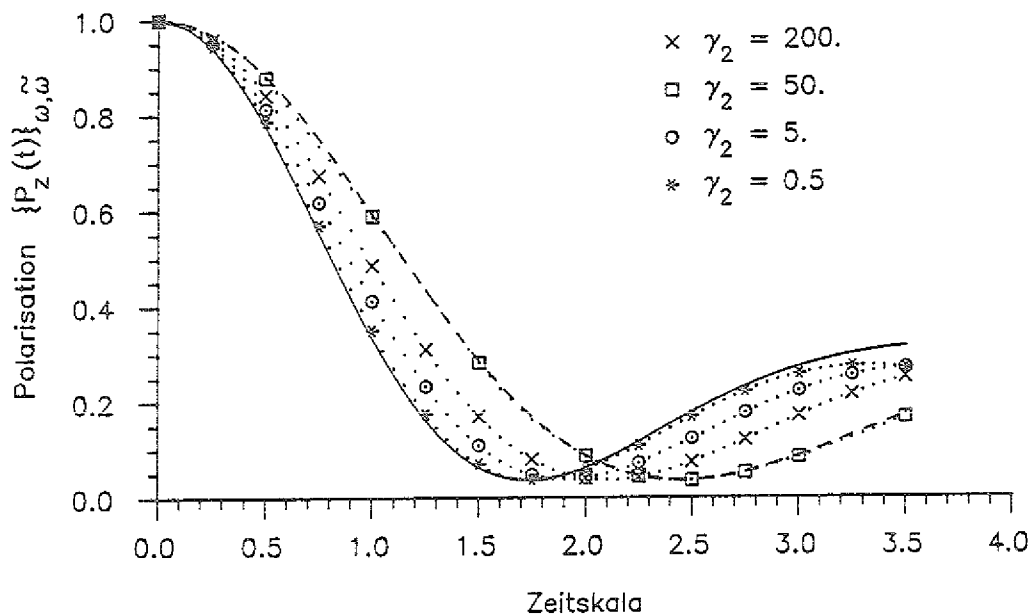


Abbildung 4.17: Darstellung von $\{P_z(t)\}_{\omega_1, \omega_2}$ für das Modell zweier Sprungraten mit fest gewählter Rate $\gamma_1 = 50$. Die Berechnung von $P_z(t)$ erfolgt über eine numerische Laplace-Transformation der Gleichung (4.68). Die sonstige Darstellung und die weiteren Parameter entsprechen der Abb. 4.4.

entwickelt. Danach werden die multiplikativen und nichtlinearen Terme mit γ_1, γ_2 in der Lösung wichtig, so daß eine Abweichung vom RTF-Verhalten zu erwarten ist. Diese qualitative Einschätzung bestätigt sich in der numerischen Auswertung der Gleichung (4.68) unter Berücksichtigung einer gaußschen Frequenzmittelung (Varianz $\sigma = 1$, $\bar{\omega}_0 = 0$)¹³. Bei diesen Rechnungen wird $\gamma = 50$ fest gewählt und λ variiert.

Im Vergleich zum RTF-Modell mit $\bar{\gamma} = \gamma_1 = \gamma_2$ macht eine Abweichung der beiden Sprungraten den typischen Superpositionseffekt (Verschiebung des Minimums aufgrund der verkleinerten Varianz $\sigma/\sqrt{2}$) wieder rückgängig (Abb. 4.17). Beide Grenzfälle $\gamma_2 \rightarrow 0$ und $\gamma_2 \rightarrow \infty$ (bei festem γ_1) führen auf die ursprüngliche Kubo-Toyabe-Funktion mit der Varianz σ zurück. Wie im Fall der transversalen Relaxation in (3.54) festgestellt, wirkt sich letztlich nur ein Platz auf die Polarisationsentwicklung aus. Im Fall $\gamma_2 \rightarrow 0$ ist dies die Rotation mit $\bar{\omega}_2$, da jeder "eintreffende" Spin an diesem Ort haften bleibt. Im entgegengesetzten Grenzfall $\gamma_2 \rightarrow \infty$ springt das Spinteilchen sofort auf den Platz mit der prozeßbestimmenden Frequenz $\bar{\omega}_1$ zurück.

Im Hinblick auf die Betrachtungen in Kapitel 5 ist es von Bedeutung, wie sich diese Effekte auf den asymptotischen Zerfall mit $t \gg \bar{\gamma}$ qualitativ auswirken. Da diese Langzeitentwicklung durch die Beiträge kleiner s -Werte gegeben ist, kann man sich auf die Terme erster (zweiter) Ordnung in s im Zähler (Nenner) von (4.68) beschränken. Da sich der

¹³Diese Mittelung wurde mittels der Gaußquadratur (B.12) (Ordnung $n = 8$) durchgeführt. Die durchschnittliche Rechenzeit pro Zeitpunkt betrug 8.5 Minuten auf der Maschine II bei vektorieller Programmausführung (siehe S. 146 im Anhang B.2).

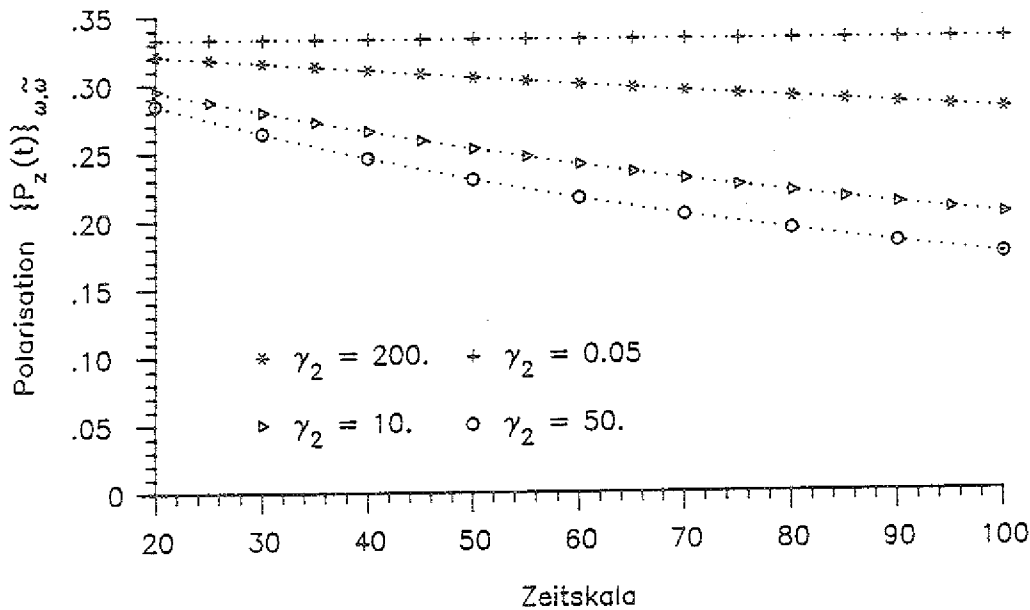


Abbildung 4.18: Darstellung der Polarisation $\{P_z(t)\}_{\omega_1, \omega_2}$ wie in Abb. 4.17 im asymptotischen Langzeitverhalten (D.32) mit den Koeffizienten aus (4.69).

RTF-Prozeß und seine Modifikationen durch ähnliche Entwicklungen im Laplace-Raum darstellen lassen (vergleiche (4.68) mit den Prozeßgleichungen (D.9) und (D.10) oder (D.11)), wird entsprechend auf die in Anhang D.3 hergeleitete Näherungslösung (D.32) im Zeitraum mit den Koeffizienten a_0, a_1, a_2, b_0, b_1 aus (4.69) zurückgegriffen¹⁴. Diese zeitliche Polarisationslösung zeichnet sich durch eine erhebliche Rechenzeiterparnis in der numerischen Auswertung aus. Trotz der Erhöhung der Quadraturordnung auf $n = 10$ benötigt die gaußsche Mittelung mit $\sigma = 1$ und $\vec{\omega}_0 = 0$ pro Zeitstelle nur noch 2 Minuten.

Abb. 4.18 stellt die Resultate für das Langzeitverhalten von $\{P_z(t)\}_{\omega_1, \omega_2}$ für fest gewähltes $\gamma_1 = 50$ zusammen. Die in der ersten Entwicklungsphase festgestellte Rückkehr zum statischen Polarisationsverhalten manifestiert sich in einem langsameren Zerfall bei zunehmender Abweichung der beiden Raten voneinander. Entsprechend der Diskussion zur Abb. 4.17 wird in den Grenzfällen $\gamma_2 \rightarrow 0$ bzw. $\gamma_2 \rightarrow \infty$ die Asymptote $1/3$ erreicht. Eine nicht näher dargestellte einfach-logarithmische Auftragung der longitudinalen Polarisation zeigt, daß die Variation von γ_2 auch zu einer veränderten Zerfallscharakteristik führt. Ist die Lösung im RTF-Problem ($\gamma_1 = \gamma_2 = 50$) deutlich nicht einfach-exponentiell¹⁵, wird dieser Zerfall mit wachsender Differenz $|\gamma_2 - \gamma_1|$ zunehmend einfach-exponentiell (mit einer Relaxationsrate $T_1^{-1} \rightarrow 0$).

¹⁴ Grundsätzlich muß bei der numerischen Auswertung die Problematik dieser Näherungslösung beachtet werden, die in Anhang D.3 auf S. 164 verdeutlicht wird.

¹⁵ Dies wird in Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

Kapitel 5

Ermittlung von Relaxationsraten im asymptotischen Polarisationszerfall

Wie in mehreren Veröffentlichungen dargestellt wird [95, 109, 117], liefern die stochastischen Theorien ein brauchbares Werkzeug, um die experimentellen Ergebnisse zur transversalen und longitudinalen Relaxation in μ SR-Messungen zu erklären. Im Kapitel 4.3 werden Messungen vorgestellt [136], deren Resultate zum longitudinalen Polarisationszerfall, z.B. die (scheinbare) Rückkehr zum Kubo-Toyabe-Verhalten für schnell diffundierende Myonen, in qualitativer Weise mit den Rechnungen im stochastischen RTF-Ansatz vergleichbar sind.

Eine weitere Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit ist die Fragestellung, ob die dargestellten Erweiterungen der stochastischen Theorie nach Kubo, Tomita [17] und Anderson [18] Hinweise oder sogar Erklärungen für das von der klassischen Standard-NMR Theorie abweichende Verhalten der Spin-Gitter Relaxation in den glasartigen und schichtstrukturierten Systemen [12] liefern können.

Bei der Bestimmung der jeweiligen Relaxationsrate aus dem gemessenen Polarisationszerfall schlagen die Experimentatoren unterschiedliche Wege ein.

1. Eine einfache Möglichkeit liefert die grobe Abschätzung der Relaxationszeit als der Zeitdauer, zu der die ursprüngliche Polarisation auf $1/e$ abgefallen ist.
2. Eine weit verbreitete Methode besteht darin, die ermittelten Polarisationstransienten mit einer geeigneten Funktion zu fitten. Hierbei wird vor allem auf den einfach-exponentiellen Zerfall

$$P(t) \sim \exp(-T_1^{-1}t) \quad (5.1)$$

als Fitfunktion zurückgegriffen. Weisen die untersuchten Materialien aber Eigenschaften und Wechselwirkungsfluktuationen auf, die von den kristallinen, geordneten Strukturen abweichen, muß dieser Datenfit auf einen kleinen Zeitbereich im betrachteten Meßfenster beschränkt bleiben. Nur so ist eine hohe Korrelation zwischen dem Polarisationstransienten und dem Fit zu erreichen.

Alternativ findet dann manchmal auch eine Relaxationskurve gemäß

$$P(t) \sim \exp\left(-\sqrt{T_1^{-1}t}\right) \quad (5.2)$$

Anwendung, die z.B. für glasartige Systeme ohne einen effektiven Austausch der Spins untereinander (fehlende Spindiffusion bzw. -temperatur) mittels einer inhomogenen Mittelung hergeleitet wurde (vergleiche Abschnitt 2.1.5) [75].

In neueren Auswertungen greifen viele Autoren auch auf den allgemeineren Ansatz der Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion

$$P(t) \sim \exp\left(-[T_1^{-1}t]^\alpha\right) \quad (5.3)$$

zurück, wie er u.a. im "coupling model" von Ngai (2.37) [29, 30] oder im "jump-relaxation model" von Funke [35] nahegelegt wird.

Die typische Darstellung der Resultate der kernmagnetischen Resonanzmethoden (hier NMR und β -NMR) besteht in der doppelt-logarithmischen Auftragung ("Arrheniusplot") der Relaxationsrate über der inversen Temperatur (Abb. 2.1). Aus den Raten für verschiedene Magnetfelder (bei festem T auf der Tieftemperaturseite) läßt sich eine Magnetfeldabhängigkeit bestimmen. Gemäß der Annahme eines Arrheniusansatzes (2.32) für die Korrelationszeit des für die Wechselwirkungsfluktuationen relevanten Prozesses werden die Flanken des Ratenmaximums durch die zugehörige Aktivierungsenergie E_a bestimmt.

Ein Merkmal der stochastischen Theorien ist es, daß sie vielfach keinen unmittelbaren Ausdruck für die Relaxationsrate liefern. Wie z.B. die allgemeine Lösung (4.19) des RTF-Modells sind die expliziten Polarisationskurven von komplizierter funktionaler Gestalt, die keine direkte Definition der Relaxationsrate wie in den Ansätzen (5.1) - (5.3) ermöglichen.

Um dennoch Vergleiche mit den oben beschriebenen experimentellen Auswertungen durchführen zu können, richten sich Risch und Kehr [144] nach der Vorgehensweise der Experimentatoren und fitten ihre mit einem stochastischen Modell ermittelten Theoriedaten mit dem Relaxationszerfall (5.1). Ein entsprechender Weg soll auch in dieser Arbeit eingeschlagen werden, um die Modellansätze aus Kapitel 4 hinsichtlich des asymptotischen Zerfallsverhaltens zu diskutieren. Hierbei werden die numerisch berechneten Polarisationsdaten mit der allgemeineren KWW-Funktion (5.3) gefittet.

Die einzelnen Rechnungen werden durch die Parameterwerte bestimmt, wie sie für die β -NMR-Methode mit ^6Li typisch sind [12]. Größenordnungsmäßig wird das Larmorfeld $\omega_0 \sim 1$ MHz und die Fluktuationsrate ($\equiv$ Varianz der relevanten Verteilung) $\sigma \sim 10$ kHz gewählt. Untersucht wird der Polarisationszerfall im Zeitintervall $[0.01 - 0.1]$ s. Da die verschiedenen Bewegungsprozesse durch Sprungraten bestimmt sind, für die typischerweise (in der durch die Frequenzen bestimmten Zeitskala) $\gamma \leq 10^4 - 10^6$ MHz gilt, kann die Spin-Gitter-Relaxation in den einzelnen Modellprozessen in ihrem Langzeitverhalten für $t \gg 1/\gamma$ diskutiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das RTF-Modell aus Kapitel 4.2 und der durch den Übergangsprozeß modifizierte Ansatz aus Kapitel 4.5.1 in diesem Sinne näher ausgewertet.

Auf eine Betrachtung des Modells zweier Sprungraten wird an dieser Stelle verzichtet, da die zunehmende Differenz zwischen den beiden Raten die Mobilität der einzelnen Spinsonden in dem Zweisprungprozeß zunehmend behindert bzw. sogar unterdrückt (vergleiche die Diskussion im Abschnitt 4.5.2).

Auf die random walk Modelle (Kapitel 4.4) kann auch (noch) nicht zurückgegriffen werden, da in dem interessierenden Zeitbereich die in den Modellherleitungen eingehenden Näherungen nicht mehr gültig sind. Betrachtet man z.B. die Prozeßgleichung (4.48) aus dem Ansatz zur Trotter-Formel, wird die maximale Schrittzahl n , für die der Vertauschungsfehler klein ist, durch die Bestimmungsgleichung (4.59) gegeben. Mit den obigen Parameterwerten ($\tau \equiv 1/\gamma$) bedeutet dies eine maximale Schrittzahl (Zeit) von

$$t_{n_{max}} = \frac{n_{max}}{\gamma} \sim 7,4 \cdot 10^{-7} \gamma^{1/3} \quad (5.4)$$

Z.B. für $\gamma \approx 10^5$ Hz folgt $t_{max} \sim 10^{-5}$ s. Dementsprechend ist eine Anwendung nicht möglich, da mit den interessierenden Sprungraten dieses Meßfenster nicht erreicht wird. Erst für unrealistische Sprungraten $\gamma > 10^{16}$ Hz wären die wichtig werdenden Fehler noch im Zeitbereich $t \sim 0.1$ s vernachlässigbar.

5.1 Das (einfache) RTF-Modell

Ausgangspunkt dieser ersten Betrachtung ist die im Anhang D.3 hergeleitete Näherung (D.32) für den asymptotischen Zerfall, die sich aus einer Entwicklung der allgemeinen Prozeßgleichung im RTF-Modell (4.18) für $s \ll \gamma$ ergibt. Die durch die unterschiedlichen Sondenkernumgebungen hervorgerufene Systemunordnung wird durch die gaußsche Frequenzmittelung (4.25) ($\sigma = 10^4 \text{s}^{-1}$) über das Subsystemensemble berücksichtigt. Die berechneten longitudinalen Polarisationstransienten¹ werden mit der KWW-Funktion (5.3) gefittet. Die ermittelten Größen α und T_1^{-1} sind für die verschiedenen Parameterwerte in der Abb. 5.1 geplottet.

Aus dem typischen Erscheinungsbild der doppeltlogarithmischen Auftragung der Relaxationsrate über der Sprungrate (Abb. 5.1 a)) zeigt sich generell, daß diese Vorgehensweise und das einfache Zweisprungmodell zu sinnvollen, praktisch verwendbaren Ergebnissen führen. Die erhaltenen Werte für T_1^{-1} sind z.B. mit den experimentell ermittelten Raten aus den β -NMR-Messungen an $\text{LiCl} \cdot n \text{D}_2\text{O}$ [8, 12] (qualitativ) vergleichbar, die auch die Grundlage hinsichtlich der eingehenden Parametergrößen bilden.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß in den Rechnungen keine Annahmen hinsichtlich der Ursache des Sprungprozesses und somit für den Ursprung der Sprungrate eingehen. Sollen Vergleiche zu typischen Meßergebnissen durchgeführt werden, kann dies in der Annahme einer Spinbewegung geschehen, die über den Arrheniusansatz

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

¹Die Mittelung über die Gaußquadratur mit der Ordnung $n = 10$ benötigte für 21 Zeitstellen eine Rechenzeit von 11 min auf der Maschine II (siehe die Definition auf S. 146 im Anhang B.2).

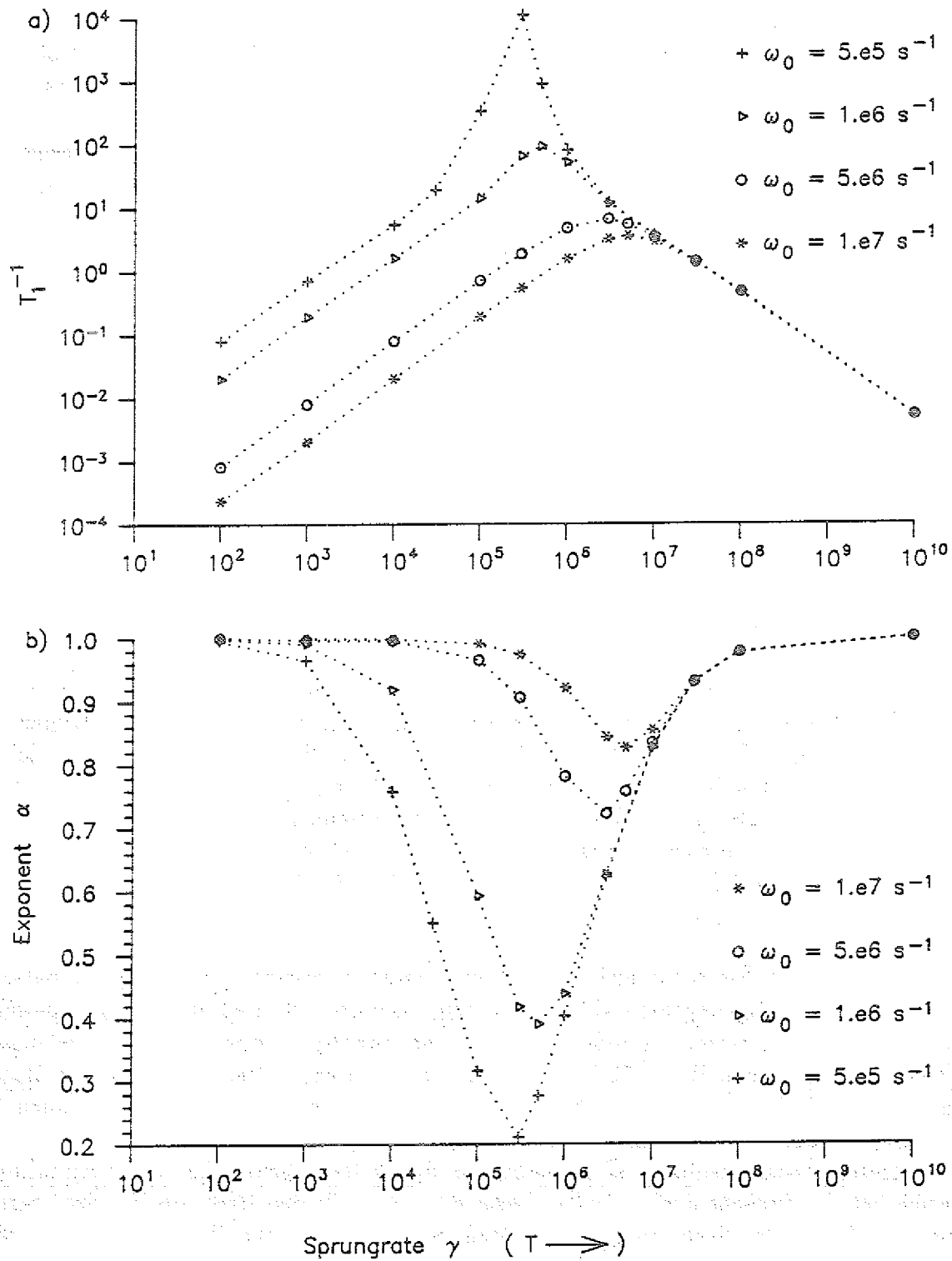


Abbildung 5.1: Darstellung der Relaxationsrate T_1^{-1} (a) und des Exponenten α (b) aus dem KWW-Fit (5.3) der Langzeitentwicklung im RTF-Modell (D.32) (bei gaußscher Frequenzmittelung) für variierende Sprungraten γ (in s^{-1}) und externe Felder ω_0 . Die punktierten Linien dienen der Augenführung.

mit der Sprungzeit $\tau = 1/\gamma$ und der Aktivierungsenergie E_a thermisch aktiviert ist. Grundsätzlich sind aber alle vorgestellten Modelle auf beliebige Sprungtypen anzuwenden.

Neben diesen grundsätzlichen Gesichtspunkten lassen sich aus der Abb. 5.1 einige quantitativ interessante Merkmale festhalten.

1. Während die Relaxationsraten auf der "Hochtemperaturflanke" (große Sprungraten) vom Magnetfeld unabhängig sind, stellt man für kleine Sprungraten die folgenden Abhängigkeiten fest.

$$\begin{aligned}\gamma = 10^2 \text{s}^{-1} &\rightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.95} \\ \gamma = 10^3 \text{s}^{-1} &\rightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.96} \\ \gamma = 10^4 \text{s}^{-1} &\rightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.87}\end{aligned}\quad (5.6)$$

Die leichte Abweichung vom normalen BPP-Verhalten $T_1^{-1} \sim \omega_0^{-2}$ ist aber nicht signifikant genug, um dem RTF-Modell eine quantitativ wichtigere Bedeutung in der Beschreibung des anomalen Verhaltens der glasartigen Systeme beizumessen als dem einfachen BPP-Modell.

2. Diese qualitative Ähnlichkeit wird durch den symmetrischen Kurvenverlauf mit gleicher Steigung auf beiden Flanken unterstrichen.
3. Ein unerwarteter Effekt ist die Maximumsüberhöhung für kleine Larmorfrequenzen, die in bisherigen Experimenten nicht beobachtet wurde². Doch nicht nur dieser Grund läßt es fraglich erscheinen, ob diese markante Spitze einen realen, physikalischen Aspekt beschreibt, oder nur ein "Artefact" des Modells bzw. der numerischen Rechnung widerspiegelt.

Wie im Anhang B (Bem. 2 auf S. 147) diskutiert wird, wirkt sich die Quadraturordnung gerade im Bereich des Maximums mit den Parametern $\gamma \simeq |\omega_1|, |\omega_2|$ merklich auf die Genauigkeit der Ergebnisse aus. Zur Kontrolle wurde eine zusätzliche Mittelungsrechnung für die Parameter $\gamma = 3 \cdot 10^5 \text{s}$, $\omega_0 = 0.5 \text{ MHz}$ (Quadraturordnung $n = 14$) durchgeführt. Die aus dem nachfolgenden Datenfit erhaltene, um den Faktor 4 reduzierte Relaxationsrate wirkt sich in der logarithmischen Auftragung aber nicht so stark aus, um die Spitze bedeutend "abzubauen".

4. In der Datenauswertung mit der KWW-Funktion (5.3) wird üblicherweise nach einem einheitlichen Kohlrausch-Exponenten α für alle Sprungraten bei festem Zeemanfeld gesucht. Somit muß es ungewohnt erscheinen, daß dieser Exponent in Abb. 5.1 b) eine Magnetfeld- und Sprungratenabhängigkeit aufweist. Bei niedrigen Magnetfeldern fällt er mit wachsender Sprungrate stetig bis auf den Wert ≈ 0.2 bis in den Bereich des Ratenmaximums ab³. Anschließend steigt die Exponentenkurve

²Bei den Messungen gilt üblicherweise $\omega_0 > 1 \text{ MHz}$ für die Larmorfrequenzen.

³Eine Quadraturerhöhung wirkt sich im Gegensatz zur Relaxationsrate nicht (bedeutsam) auf den Exponenten aus.

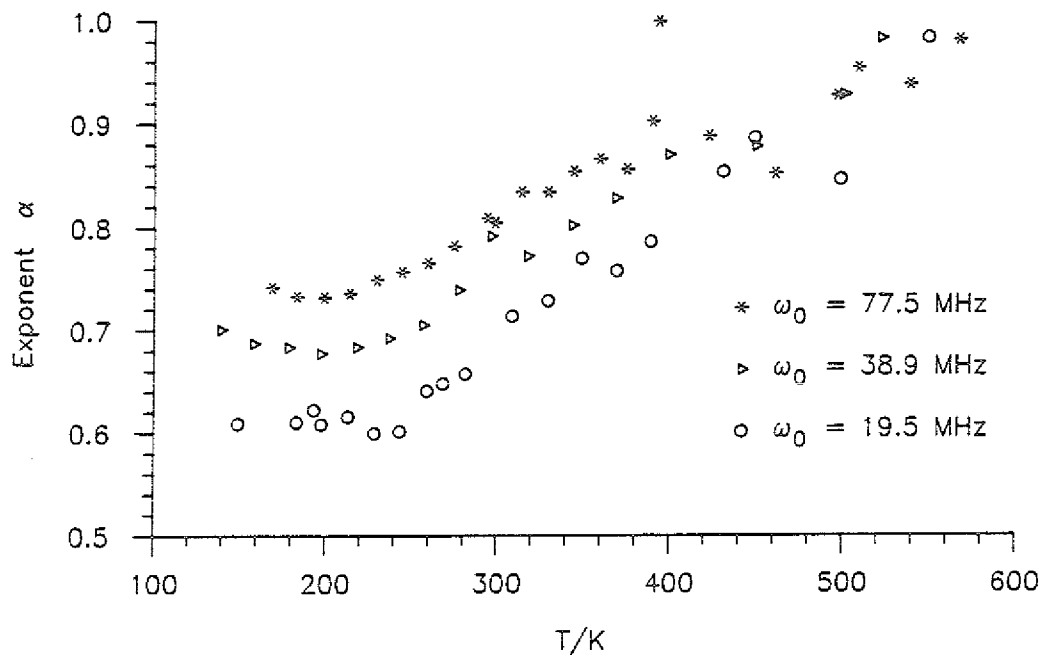


Abbildung 5.2: Temperaturverhalten des Exponenten α in einem KWW-Fit der Polarisations transienten aus NMR-Messungen an dem Glas $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ [145].

wieder an und erreicht für große Sprungraten generell wieder den Wert $\alpha = 1$, der dem einfach-exponentiellen Zerfall der Polarisation entspricht.

Dieses Minimum in der Exponentenkurve verschiebt sich bei wachsendem Larmorfeld analog dem Ratenmaximum zu größeren Sprungraten γ . Gleichzeitig wird die Abweichung vom einfach-exponentiellen Abfall ($\alpha = 1$) deutlich kleiner.

Obwohl die Merkmale im Kohlrausch-Exponenten α unerwartet erscheinen, sind diese mit allgemeineren theoretischen Überlegungen zur (Spin-Gitter-) Relaxation konsistent und finden sich in einigen experimentellen NMR-Arbeiten qualitativ bestätigt. Wie im Abschnitt 2.1.6 erläutert wird, bezeichnen Campbell et al. [78] es in diesem Zusammenhang als universelles Verhalten von Spingläsern aber auch anderer glasartiger Systeme, daß der Relaxationsprozeß bei kleinen Magnetfeldern und Erreichen des Glasübergangs bei T_g hochgradig nichtexponentiell ist. Sie postulieren eine gestreckt-exponentielle Funktion gemäß (5.3) mit $\alpha = 1/3$ für den Polarisationszerfall. Ist in diesem Temperaturbereich das Gesamtsystem nicht ergodisch, führt der Übergang zur Ergodizität für höhere Temperaturen $T > T_g$ zum einfach-exponentiellen Zerfall ($\alpha = 1$) zurück.

Diesen Effekt untersuchten Schnauss, Fujara et al. [146, 147] in ^2H -NMR-Messungen der Spin-Gitter-Relaxation in unterkühltem Glycerol. Im Gegensatz zu analogen Messungen mit der ^1H -NMR Methode finden sie ein nichtexponentielles Verhalten der Relaxation mit einem Abfall des Exponenten in der Nähe des Glasübergangs. Auch sie werten dieses Auftreten eines Minimums als neue Observable für den Glaspunkt, d.h. als Merkmal für den "crossover" vom ergodischen zum nichtergodischen Systemverhalten.

Die in Abb. 5.1 b) dargestellte Magnetfeldabhängigkeit des Exponenten wird in Kernspinrelaxationsuntersuchungen am glasartigen System $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ in eindrucksvoller Weise wiedergegeben (Abb. 5.2). Jedoch muß bemerkt werden, daß das Extremum der Ratenkurve im Bereich des Glasüberganges bei $T \simeq 650 \text{ K}$ liegt. Dagegen weisen neueste NMR-Messungen von Puin et al. [21] an nanokristallinem CaF_2 beiden Extremwerten (nahezu) die gleiche Temperatur zu.

Der grundsätzliche Trend zu $\alpha = 1$ für alle Sprungraten bei Erhöhung der Larmorfrequenz steht mit der Theorie von Schirmacher und Diezemann [76] in Übereinstimmung. Wie ebenfalls in Abschnitt 2.1.6 dargelegt wird, kommen sie bei der Herleitung einer allgemeinen, frequenzabhängigen Relaxationsfunktion (in einem Dichtematrixformalismus ohne die typische Markov-Approximation) zu dem Ergebnis, daß bei hohen Larmorfeldern generell ein einfach-exponentieller Relaxationszerfall zu erwarten ist. Dies gilt auch, wenn die in die Diskussion eingehende Korrelationsfunktion komplizierter als einfach-exponentiell zerfällt.

Obwohl diese qualitativen Vergleiche bestätigen, daß der stochastische Modellansatz einige Merkmale typischer experimenteller Realisierungen zufriedenstellend aufzeigt, verdeutlichen sie aber auch, daß dieses einfache Modell nicht zur quantitativen Erklärung der expliziten Meßdaten herangezogen werden kann. Hierzu bedarf es noch einiger Anstrengungen, um z.B. einen realistischeren Bewegungsprozeß, wie dem in Kapitel 4.4 dargestellten random walk in einem "Subsystem" über den gesamten Sprungratenbereich berücksichtigen zu können.

Gleichbedeutend ist auch die Fragestellung, ob die gaußsche Frequenzmittelung in geeigneter Weise die in den glasartigen Materialien vorliegende Systemunordnung widerspiegeln kann. Wird dieser Ansatz typischerweise in den unterschiedlichen Arbeiten zur Spin-Gitter-Relaxation mitgenommen, ist er letztlich nur in kristallinen Substanzen für eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung gerechtfertigt [5] (siehe auch die Diskussion auf S. 48).

Um dieser Problematik zu entsprechen, wurde das RTF-Modell alternativ über eine Rechteckverteilung (B.2) und eine symmetrische Exponentialverteilung (B.4) für die Frequenzen ω_1, ω_2 gemittelt⁴. Die nicht näher aufgezeigten Auswertungen ergeben qualitativ die gleichen Ergebnisse für den "Arrheniusplot" und die Auftragung des KWW-Exponenten wie die Diskussion der gaußschen Frequenzverteilung. Abgesehen von leicht verbreiterten Ratenmaxima und Exponentenminima sind die Resultate der Rechteckverteilung mit denen aus Abb. 5.1 (nahezu) identisch. Demgegenüber führt die symmetrische Exponentialverteilung zu etwas schwächer ausgeprägten Extrema. Der Grund liegt im stärkeren Einfluß der Frequenzen, die stark von der dem Ratenmaximum zugehörigen Sprungrate abweichen. Da diese gemäß (B.4) mit stärkerem Gewicht als bei den anderen Verteilungen in den Prozeß eingehen, führen sie zu einer Ausmischung der den Polarisationszerfall beschleunigenden Beiträge mittlerer Frequenzen.

⁴Bei diesen Mittelungen wurde auf die gaußartige Quadratur (Ordnung $n = 10$) zurückgegriffen, die mit den zugehörigen Transformationen und den speziellen Quadraturtermen im Anhang B dargestellt wird. Der Rechenzeitverbrauch entspricht dem für die Rechnungen mit der Gaußverteilung.

5.2 RTF-Modell mit Sprungratenmittelung

Da alternative Frequenzverteilungen keine quantitativ neuen Ergebnisse ergeben haben, wird in einem zweiten Schritt die Unordnung durch eine zusätzliche Sprungratenverteilung beschrieben. Implizit wird hierdurch berücksichtigt, daß in den einzelnen "Subsystemen" voneinander abweichende Wartezeiten den Sprungprozeß bestimmen können. Wie in einer vergleichenden Diskussion des kontinuierlichen und diskreten random walks auf S. 92 festgestellt wurde, kann dieser Effekt den Relaxationszerfall beträchtlich verändern. Durch die alleinige Anwendung einer Sprungratenverteilung auf die transversale Relaxation in Abschnitt 3.2.2 konnte gezeigt werden, daß gewisse Merkmale des Polarisationszerfalls (je nach Wahl der speziellen Verteilung) verzögert oder beschleunigt auftreten (Abb. 3.4, 3.6 und 3.8).

Die numerischen Rechnungen für eine rechteckige (B.2) bzw. exponentielle (B.3) Sprungratenverteilung werden ebenfalls über die gaußartige Quadratur durchgeführt. Da generell kleine Sprungraten in der Prozeßentwicklung mitgenommen werden sollen, wird die untere Grenze der entsprechenden Integration auf $\gamma = 0$ gesetzt. Bei der Wahl der Quadraturordnung $n = 10$, sowohl für die Frequenz- als auch für die Sprungratenmittelung, wird eine Rechenzeit von 95 min bei 31 Zeitstellen pro Parameterlauf benötigt⁵.

In Abb. 5.3 sind die erhaltenen Ergebnisse geplottet. Die Auftragung der Relaxationsraten und des Exponenten erfolgt über die typischen γ -Werte, d.h. $\bar{\gamma} = \sqrt{3}\sigma$ bei der Rechteck- bzw. σ bei der Exponentialverteilung. Der Vergleich der im folgenden aufgeführten Merkmale mit den entsprechenden Daten aus der alleinigen Frequenzmittelung (Abb. 5.1) weist aber nur an einigen markanten Punkten qualitative Unterschiede auf.

- Die Relaxationskurven zeigen allesamt einen qualitativ vergleichbaren Verlauf; die "Tieftemperaturflanken" stimmen prinzipiell überein. Erst bei größeren Sprungraten wirken sich die speziellen Verteilungen aus; insbesondere sind die Ratenmaxima zu höheren Werten in $\bar{\gamma}$ bzw. σ verschoben. Entsprechend sind die Relaxationsraten auf der Hochtemperaturflanke durchweg größer.
- Das "Zuschalten" einer Sprungratenmittelung führt zu einer Abflachung des Ratenmaximums. Bei Erhöhung des Larmorfeldes verliert dieser Effekt an Bedeutung.
- Aus den dargestellten Daten und weiterer diesbezüglicher Rechnungen werden folgende Frequenzabhängigkeiten gewonnen.

$$\text{Rechteckverteilung:} \quad \bar{\gamma} = 3 \cdot 10^3 \text{s}^{-1} \quad \rightarrow \quad T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.84}$$

$$\text{Exponentialverteilung:} \quad \sigma = 10^4 \text{s}^{-1} \quad \rightarrow \quad T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.76}$$

⁵Das entsprechende Programm wurde auf der Maschine II vektoriell ausgeführt (vergleiche die Bezeichnung auf S. 146 in Anhang B.2).

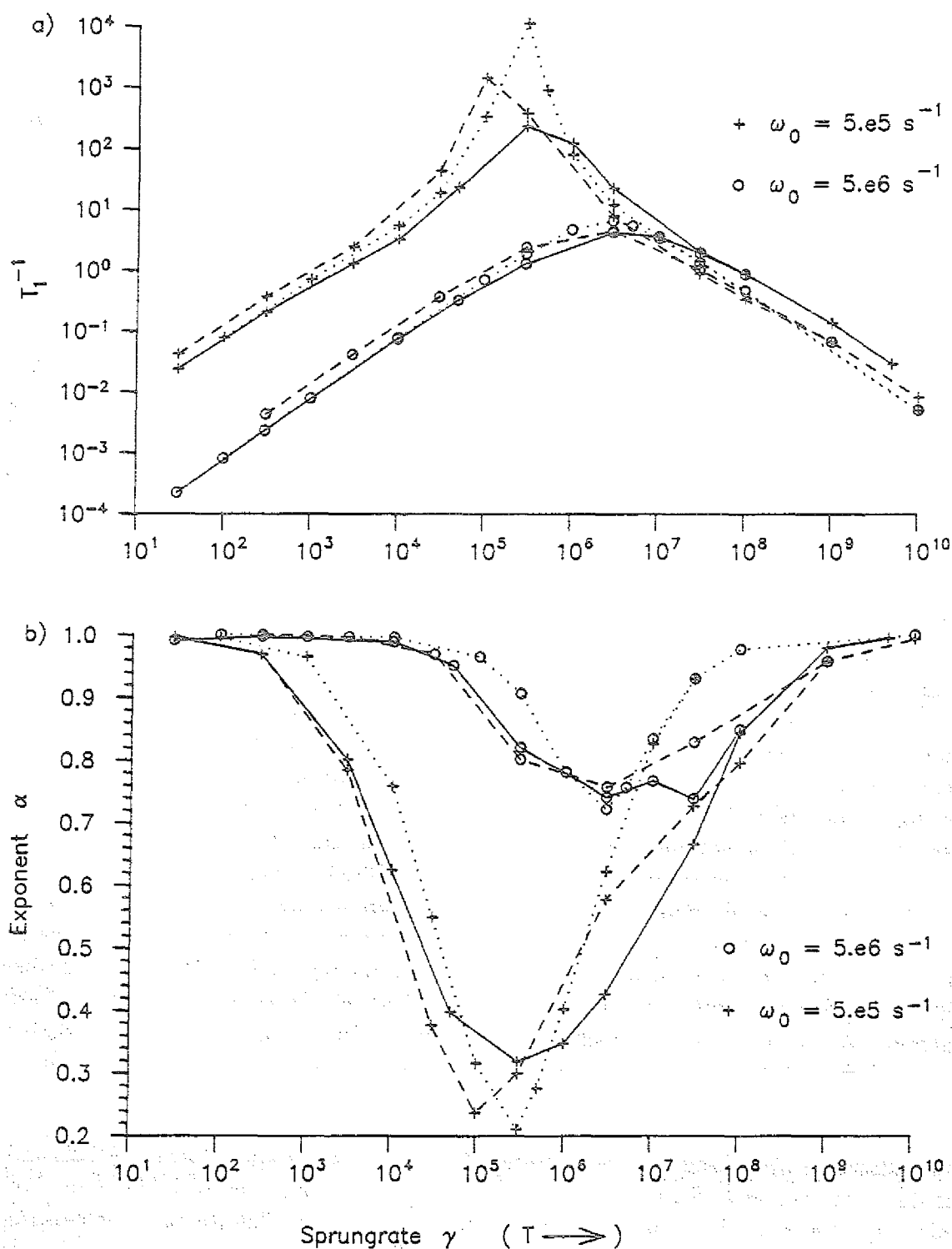


Abbildung 5.3: Darstellung wie Abb. 5.1 — Vergleich der Ergebnisse aus der gaußschen Frequenzmittelung (punktierte Linie) für zwei Larmorfelder mit den Resultaten, die aus der zusätzlichen Sprungratenmittelung über eine Exponential- (durchgezogene Linie) bzw. Rechteckverteilung (gestrichelte Kurve) erzielt wurden.

Im letzten Exponenten wirkt sich aus, daß das Maximum in der Exponentialverteilung schon "frühzeitig" stark abflacht (Abb. 5.3). Ansonsten stehen die Ergebnisse mit denen aus der reinen Frequenzmittelung (5.6) in Einklang.

- Die generelle Abflachung des Ratenmaximums macht sich auch in kleineren Werten des KWW-Exponenten bemerkbar (bei $\omega_0 = 5 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$ in Abb. 5.3 b); dieser Effekt wird vor allem bei der Exponentialverteilung offensichtlich. Bei der höheren Zeemanfrequenz ist dieser Einfluß der Sprungratenverteilung weniger stark ausgeprägt. Weshalb hier die Kurve zur Exponentialverteilung unterhalb derjenigen zur Rechteckverteilung verläuft, konnte bisher nicht geklärt werden.
- Die abfallenden Kurven in der α -Auftragung erscheinen asymmetrisch; dies wird an einem langsameren Anstieg zu $\alpha = 1$ bei den größeren Sprungraten deutlich. Die Kurven zur Exponentialverteilung fallen zudem frühzeitig unter die entsprechenden Kurven aus Abb. 5.1 b) ab.

Leider sind diese Ergebnisse, insbesondere die Unterschiede zu den Daten aus Abb. 5.1, quantitativ nicht gut faßbar. Einerseits ist dies ein grundsätzliches Problem einer jeden Fitprozedur und der Rechengenauigkeit der dabei erzielten Daten; andererseits liegt keine ausreichende Zahl von Datenpunkten vor, um exaktere Aussagen treffen zu können.

Qualitativ lassen sich diese Ergebnisse aber verstehen, wenn man berücksichtigt, daß bei Übereinstimmung der Sprungrate aus der reinen Frequenzmittelung mit der typischen Rate bei der γ -Mittelung im letzteren Fall ein weiter Bereich von Sprungraten wichtig wird. Gerade wenn die Zeemanfrequenz größenordnungsmäßig mit der typischen Sprungrate der betrachteten Verteilung übereinstimmt ("Maximumsbereich"), wirken sich Prozesse in der Polarisationsentwicklung aus, die durch stark von dieser Frequenz abweichende Sprungraten bestimmt sind. Hierbei ist grundsätzlich wichtig, daß in der Sprungratenmittelung bewußt Beiträge mit $\gamma = 0$ mitgenommen werden, die z.B. bei der Exponentialverteilung immer das höchste Gewicht erhalten. In dieser Hinsicht lassen sich die Abflachung und die Verschiebung der Ratenmaxima begreifen, da immer ein größerer Teil der Sondenspins mit $\gamma \ll |\omega_1|, |\omega_2|$ bzw. $\gamma \gg |\omega_1|, |\omega_2|$ zu einem langsameren Zerfall beiträgt. Auch die höheren Relaxationsraten für größere Sprungraten werden dadurch verständlich, daß immer noch Prozesse mit $\gamma \leq \omega_0$ den Polarisationszerfall beeinflussen und im Vergleich zur reinen Frequenzmittelung beschleunigen können⁶.

Die zusätzliche Mittelung über die Sprungraten führt also zu einer leichten Modifikation der Resultate bei fester Sprungrate im RTF-Prozeß. Es treten aber auch hier keine Merkmale auf, die unmittelbar eine Erklärung für die Ergebnisse aus den Relaxationsmessungen an den glasartigen Systemen liefern können. Vor allem der asymmetrische Kurvenverlauf für T_1^{-1} , der z.B. auf verschiedene Aktivierungsenergien schließen läßt, wäre hierbei von besonderem Interesse.

⁶Vergleiche auch die Diskussion zu den Abb. 3.6 und 3.8 im Kapitel 3.2.2.

5.3 Das "time-dependent" RTF-Modell

Abschließend wird das "time-dependent" RTF-Modell auf seine Zerfallscharakteristik untersucht. Grundlage dieser Betrachtung ist der Näherungsausdruck (4.63), der — neben einem RTF-Prozeß mit der Sprungrate γ innerhalb der "Subsysteme" — den Übergang der Spins zwischen den "Subsystemen" mit einer Rate λ berücksichtigt. Die Ensemblemitteilung wird über Gaußverteilungen für die Frequenzen $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ ausgeführt.

Wie in der transversalen Modelldarstellung auf S. 66 erwähnt wird, sind die beiden Raten γ und λ in bestimmter Weise als gekoppelt zu betrachten. Das Teilchen kann nur dann das "Subsystem" oft wechseln, wenn es generell einen schnellen Bewegungsprozeß innerhalb eines Teilbereiches ausführt. Ein geeigneter Ansatz, die Sprungraten miteinander zu verknüpfen, ist die Annahme, daß beide Prozesse thermisch aktiviert sind. Die Wahl der Arrheniusansätze

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{E_\gamma}{k_B T}\right), \quad \lambda = \lambda_0 \exp\left(-\frac{E_\lambda}{k_B T}\right) \quad (5.7)$$

führt dann auf die Verknüpfungsbeziehung

$$\lambda = \frac{b}{\gamma_0^{a-1}} \gamma^a \quad (5.8)$$

wobei die Sprungrate γ zur Skalierungsgrundlage mit $\lambda_0 = b\gamma_0$ und $E_\lambda = aE_\gamma$ gewählt wird. Zu beachten ist, daß $\gamma \leq \gamma_0$ und $\lambda \leq \lambda_0$.

Die numerische Rechnung erfolgt über eine Gaußquadratur der Ordnung $n = 6$, die je Parameterlauf für 20 Zeitstellen eine Rechenzeit von 60 min benötigte⁷. Die aus dem Fit der Polarisationsdaten mit der KWW-Funktion (5.3) ermittelten Parameter α und T_1^{-1} sind in Abhängigkeit von der Sprungrate γ , die als gemeinsame Basis für beide Sprungraten für die Abzissenachse gewählt wird, in Abb. 5.4 aufgeführt. Bei der Wahl der Parameterwerte a und b für die explizite Kopplung der Sprungraten γ und λ über (5.8) wurde berücksichtigt, daß sich die Aktivierungsenergien nicht stark unterscheiden, während die Konstanten γ_0 und λ_0 um Größenordnungen differieren können. Die Aktivierungsenergie $E_\gamma = 1$ eV und die Zeitkonstante $\gamma_0 = 10^{11}\text{s}^{-1} \dots 10^{13}\text{s}^{-1}$ wurde den typischen experimentellen Untersuchungen entnommen [12].

Im einzelnen sind folgende Merkmale festzuhalten.

1. Wie in Abschnitt 4.5.1 (S. 108) diskutiert wird, ist die Polarisationsentwicklung durch den RTF-Prozeß bestimmt, wenn die Übergangsrate klein gegen die Sprungrate ($\lambda \ll \gamma$) ist. Entsprechend gehen in der Abb. 5.4 die Ratenkurve und die Darstellung des Exponenten α im entsprechenden Parameterbereich in die Ergebnisse für das ursprüngliche RTF-Modell aus Abb. 5.1 über.
2. Eine deutliche Abweichung vom Kurvenverlauf für $\lambda \simeq 0$ bzw. $\lambda \ll \gamma$ tritt auf, wenn die Übergangsrate λ größenordnungsmäßig mit der Sprungrate γ vergleichbar

⁷Auf der Maschine II (S. 146 in Anhang B.2) bei vektorieller Ausführung.

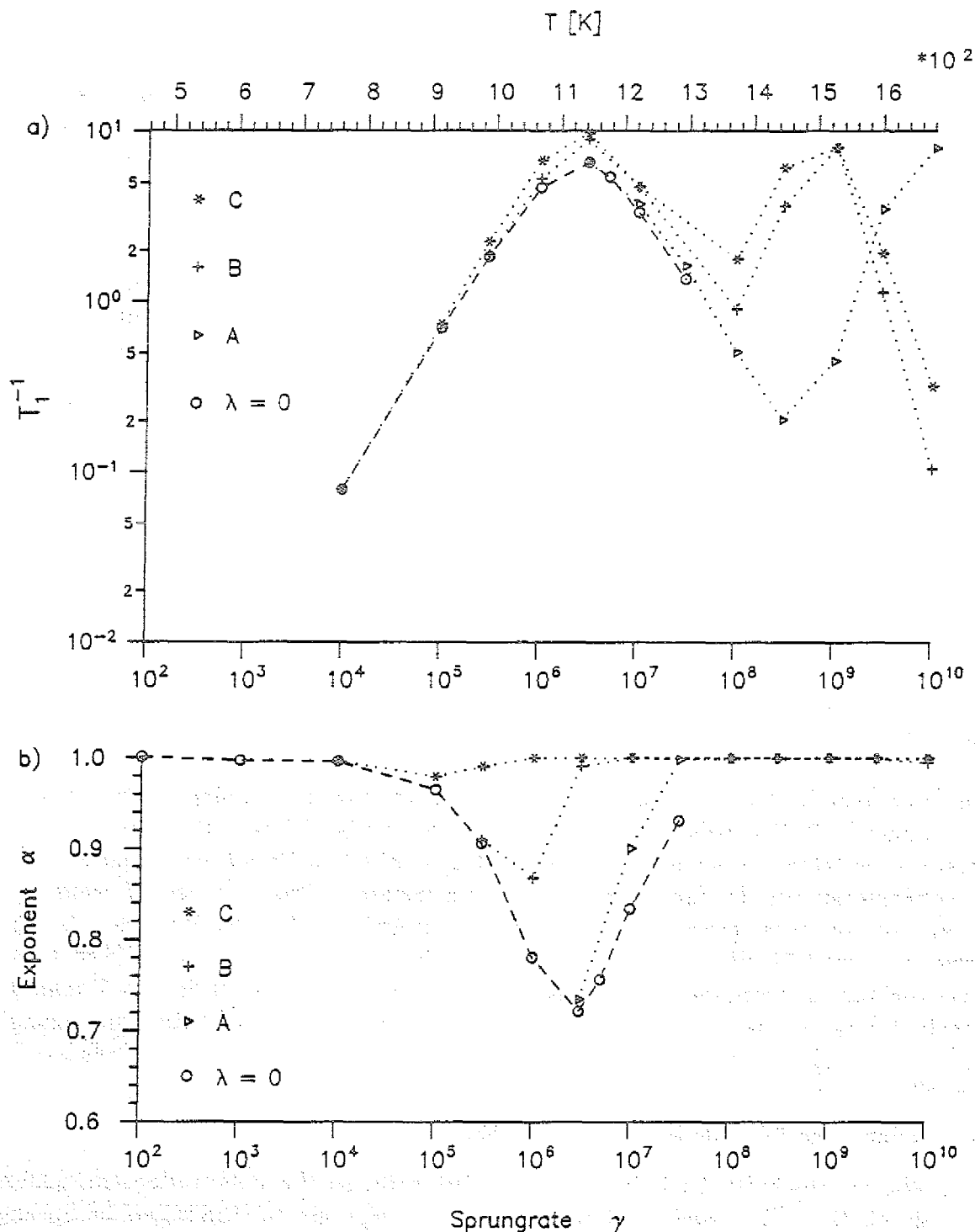


Abbildung 5.4: Darstellung wie Abb. 5.1 für das "time-dependent" RTF-Modell mit den Parameterbeziehungen: (A) $\lambda = 10^{-13} \gamma^2$ s, (B) $\lambda = 10^{-11} \gamma^2$ s, (C) $\lambda = 10^{-13/2} \gamma^{3/2} \text{ s}^{1/2}$. Das Zeemanfeld ist zu $\omega_0 = 5$ MHz gewählt. Die Temperaturskala entspricht dem Ansatz, daß der Sprungprozeß gemäß (5.7) wie in den Fällen (A) und (C) thermisch aktiviert ist ($\gamma_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_\gamma = 1$ eV). Die gestrichelte Kurve für $\lambda = 0$ entstammt der Abb. 5.1.

wird. Dies ist in der Abb. 5.4 erst für $\gamma \geq 10^7 \text{s}^{-1}$ auf der rechten Flanke des ersten Maximums der Fall. Wie die Überlegungen im Kapitel 4.5.1 zeigen (Abb. 4.16), nimmt der Polarisationszerfall dann zu. Dieser Effekt verstärkt sich je schneller die Übergangsrate gegen die Sprungrate γ mit der Temperatur ansteigt (Parameterbereiche (A) $\rightarrow$ (C)).

3. Aus der Auftragung des Exponenten α über der Sprungrate (Abb. 5.4 b) ist ersichtlich, daß der Übergangsprozeß das Zerfallsverhalten grundsätzlich verändert. Ein wesentliches Merkmal der Polarisation im reinen RTF-Modell (Abb. 5.1 b) war ein deutlich nichtexponentieller Abfall mit einem gestreckten Exponenten $\alpha \ll 1$ im Maximumsbereich. Dieses Verhalten verschwand erst bei größeren Larmorfeldern.

Alternativ führt im "time-dependent" RTF-Modell die Zunahme der Übergangsrate λ auf höhere Exponenten für den gesamten Sprungratenbereich. Gleicht die α -Kurve für $\lambda = 10^{-13} \gamma^2 \text{ s}$ [Parameterwahl (A)] dabei noch der Auftragung aus Abb. 5.1 b), wird der Polarisationszerfall mit verstärktem Einfluß des Übergangsprozesses bei $\lambda = 10^{-13/2} \gamma^{3/2} \text{ s}^{1/2}$ [Parameterwahl (C)] nahezu einfach-exponentiell⁸.

4. Interessanterweise treten generell zwei Ratenmaxima auf (Abb. 5.4 a). Eine Betrachtung der jeweils vorliegenden Sprungraten über (5.8) verdeutlicht, daß das erste Maximum durch die Bedingung $\gamma \simeq \omega_0$ gegeben ist. Im zweiten Maximum ist die Übergangsrate λ größenordnungsmäßig mit dem Zeemanfeld vergleichbar. Beide Maxima erscheinen, einzeln betrachtet, symmetrisch; das zweite Maximum besitzt aber deutlich steilere Flanken.

Allgemein weisen zwei unterschiedliche Maxima im "Arrheniusplot" auf unabhängige Bewegungsprozesse in der untersuchten Substanz hin. Dies steht jedoch nur scheinbar im Gegensatz zur obigen Annahme, daß die beiden im "time-dependent" RTF-Modell eingehenden Raten γ und λ miteinander gekoppelt sind. Dies wird aus einer näheren Diskussion des speziellen Modellansatzes (vgl. S. 66 bzw. S. 106) verständlich. Denn aufgrund der unabhängigen Mittelung im "strong-collision" Ansatz für den Übergangsprozeß⁹ tragen letztlich beide Prozesse voneinander entkoppelt zur Polarisationsentwicklung bei. Aus diesem Grund liefern beide Sprungprozesse, entsprechend der experimentellen Erfahrung, ein eigenes Ratenmaximum.

Bei den Rechnungen zur Abb. 5.4 sind die Zeitkonstanten γ_0 und λ_0 gleich groß gewählt. Dies führt dazu, daß der Übergangsprozeß erst nach Erreichen des ersten Maximums im "Arrheniusplot" wichtig wird und ein zweites Maximum für $\lambda \simeq \omega_0$ ausbildet. In der weiteren Diskussion wird die Kopplung über (5.8) so gewählt, daß der Übergangsprozeß schon im Bereich des Maximums an Bedeutung auf die Prozeßentwicklung gewinnt, d.h. im Maximumsbereich gilt $\lambda \simeq \gamma \simeq \omega_0$. Dieser Ansatz entspricht einem Kopplungsfaktor $b \gg 1$. Diese Wahl bleibt physikalisch sinnvoll, da für kleine Temperaturen immer noch

⁸Dies scheint ein universelles Merkmal des "strong-collision" Ansatzes zu sein. Schon in der Diskussion des transversalen Relaxationszerfalls geht der ursprüngliche Kurvenverlauf $\sim \exp(-\sigma^2 t^2/2)$ in einen einfach-exponentiellen Abfall über (vgl. die Diskussion auf S. 69).

⁹Vergleiche die Gleichung (3.49) für den transversalen Fall.

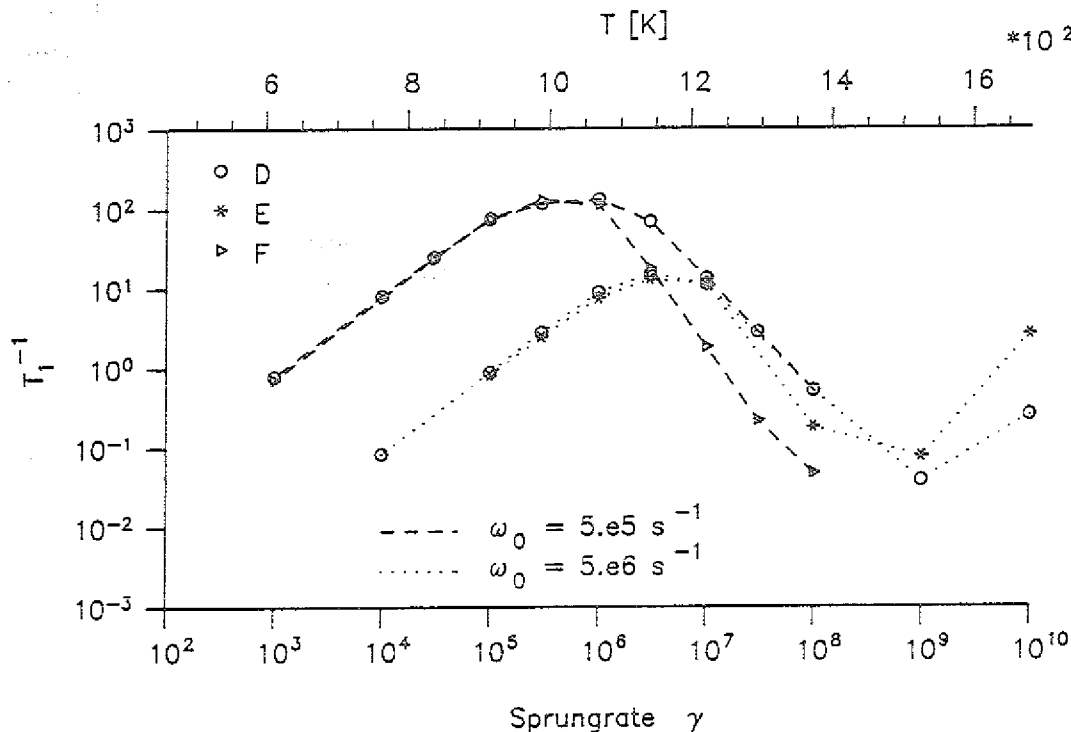


Abbildung 5.5: Darstellung wie Abb. 5.4 a) für die Parametergrößen:

(D) $\lambda = 10^{-7/2} \gamma^{3/2} s^{1/2}$, (E) $\lambda = 10^{-7} \gamma^2 s$, (F) $\lambda = 10^{-6} \gamma^2 s$.

das RTF-Modell, d.h. der Bewegungsprozeß im "Subsystem", die Polarisation dominiert.

Die neuen Rechnungen für verschiedene Parameterkombinationen (Abb. 5.5) zeigen ein stark verbreitertes Ratenmaximum (im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abb. 5.4); die Flanke auf der "Hochtemperaturseite" weist dabei eine größere Steigung als die Tieftemperaturflanke auf. Da der RTF-Prozeß im Tieftemperaturbereich dominierend auf den Polarisationszerfall einwirkt, wird die Steigung im entsprechenden Sprungratenbereich durch die lokale Spinbewegung bestimmt¹⁰. Demgegenüber ist der Übergangsprozeß zwischen den "Subsystemen" für den Abfall der Hochtemperaturflanke verantwortlich (entsprechend dem zweiten Maximum in der Abb. 5.4 a). Das explizite Verhältnis der Steigungen wird demnach durch die den Prozessen gemäß (5.7) zugrundeliegenden Aktivierungsenergien, d.h. durch den Kopplungsfaktor $a = E_\lambda / E_\gamma$ beschrieben.

Interessanterweise tritt auch in dieser Darstellung ein zweiter Ratenanstieg bei den Parameterwahlen (D) und (E) auf. Eine physikalische Erklärung konnte hierfür nicht gefunden werden; jedoch ist zu beachten, daß die zugehörigen Sprungraten ($\gamma \geq 10^8 s^{-1}$) bei den gewählten Parametern einem physikalisch unrealistischen Temperaturbereich¹¹ entsprechen.

¹⁰ Vergleiche das erste Maximum in Abb. 5.4 a).

¹¹ Vergleiche die Temperaturskala in der Abb. 5.5 für die Zeitkonstante $\gamma_0 = 10^{13} s^{-1}$ mit der Aktivierungsenergie $E_\gamma = 1 \text{ eV}$.

chen.

Somit liegt es aber nahe, dieses anomale Verhalten einer dem Modellansatz intrinsischen Ursache zuzuschreiben. Im Anhang D.2 wird ein Näherungsausdruck für den Polarisationszerfall in dem Grenzfall $\lambda \gg \gamma \gg |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|, 1/t$ hergeleitet, der auf den einfach-exponentiellen Zerfall (D.24) mit der Relaxationsrate

$$T_1^{-1} = 2 \frac{\gamma^2}{5\gamma + \lambda} \quad (5.9)$$

führt. Da beide Sprungraten über die Beziehung (5.8) miteinander gekoppelt sind, erhält man den asymptotischen Ausdruck

$$T_1^{-1} \rightarrow 2 \left(\frac{\gamma_0^{a-1}}{b} \right)^{2/a} \lambda^{(2/a)-1} \quad (5.10)$$

für die Relaxationsrate im Limes $\lambda \rightarrow \infty$. Für die Kopplungskonstante $a = 2$ ergibt sich z.B. die asymptotische Rate $T_1^{-1} = 2\gamma_0/b$; für $a < 2$ wächst die Relaxationsrate mit λ stetig an.

Obwohl dieser Grenzfall in den Parametern aus der Abb. 5.5 (noch) nicht erreicht ist, wird dennoch deutlich, daß die Relaxationsrate hinsichtlich des asymptotischen Ausdrucks (5.10) für große Übergangsraten λ wieder ansteigt. Zusätzliche Rechnungen mit geeigneterer Parameterwahl können diese Vermutung bestätigen.

Neben diesen ausführlich diskutierten Resultaten lassen sich noch folgende Merkmale der Abb. 5.5 entnehmen.

- Die Relaxationsraten sind auf der Hochtemperaturflanke frequenzunabhängig (vgl. die Parameterwahl (D) mit $\lambda = 10^{-7/2} \gamma^{3/2} \text{s}^{1/2}$). Auf der Tieftemperaturflanke gelten die Potenzgesetze

$$\begin{aligned} \gamma = 10^3 \text{s}^{-1} &\longrightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.99} \\ \gamma = 10^4 \text{s}^{-1} &\longrightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.99} \\ \gamma = 10^5 \text{s}^{-1} &\longrightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.93} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Dieses Verhalten entspricht wieder eher dem Ergebnis (2.33) aus dem BPP-Modell als die Resultate des RTF-Modells (5.6).

- Die Übereinstimmung in den Magnetfeldabhängigkeiten mit dem BPP-Modell findet eine Bestätigung im generellen Zerfallsverhalten der Polarisation. Wie in der Diskussion zur Abb. 5.4 verdeutlicht wird, führen zunehmende Übergänge zwischen den "Subsystemen" (großes λ) zu einem verstärkt einfach-exponentiellen Relaxationsverhalten. Da in den Rechnungen zur Abb. 5.5 die Übergangsrate λ schon auf der Tieftemperaturflanke des auftretenden Maximums, d.h. für kleinere Sprungraten γ , in der Prozeßentwicklung an Bedeutung gewinnt, ist somit durchweg ein einfach-exponentieller Zerfall der Polarisation zu finden.

- In entsprechender Weise kann die Verschiebung der Hochtemperaturflanke zu kleineren γ -Werten bei einer Erhöhung des Kopplungsfaktors b verständlich gemacht werden (vgl. die Parameterläufe (E) und (F)). Durch die bei gleicher Sprungrate γ höheren λ -Werte in (F) fällt die Ratenkurve frühzeitig aus dem Maximum ab.

Formal lassen sich beide Ratenkurven gegeneinander verschieben, so daß die Hochtemperaturflanken übereinanderliegen. Man erhält so die schwächere Magnetfeldabhängigkeit

$$\gamma = 10^4 \text{s}^{-1} \rightarrow T_1^{-1} \sim \omega_0^{-1.54} \quad (5.12)$$

auf der Tieftemperaturseite, die deutlich vom BPP-Verhalten mit dem Exponenten (-2) abweicht. Eine mögliche, physikalische Erklärung für eine solche Shift der Ratenkurve bei Verringerung der Larmorfrequenz, die neben der größeren Steigung auch eine kleinere Frequenzabhängigkeit im "time-dependent" RTF-Modell liefert, ist (noch) nicht zu finden. Z.B. ist es im Augenblick reine Spekulation, den Zeitkonstanten im Arrheniusansatz (5.7), d.h. dem Kopplungsfaktor b eine Magnetfeldabhängigkeit zuzuschreiben.

Zusammengefaßt kann man festhalten, daß dieses veränderte Zweisprungmodell eine Erklärung für die unterschiedlichen Steigungen der beiden Flanken im Ratenmaximum geben kann. Gleichzeitig werden die übrigen Resultate (einfach-exponentieller Zerfall mit $\alpha = 1$ und Magnetfeldabhängigkeit von (-2)) aus dem BPP-Ansatz reproduziert.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Motivation dieser Arbeit waren die mit verschiedenen nuklearen Meßmethoden an glasartigen, niedrigdimensionalen und auch nanokristallinen Systemen durchgeführten Experimente. Insbesondere bei Messungen mit der β -NMR-Methode, die sich u.a. durch ihre Möglichkeit auszeichnet, Messungen mit niedrigen Sondenkernkonzentrationen und kleinen Larmorfeldern durchzuführen, beobachtet man ein anomales Verhalten der Polarisationstransienten im Vergleich zu den Messungen in kristallinen Systemen. Dies manifestiert sich z.B. in unterschiedlichen Steigungen der beiden Flanken des Ratenmaximums im "Arrheniusplot" und einer Magnetfeldabhängigkeit $T_1^{-1} \sim \omega_0^\beta$ mit $\beta < 2$. Diese Abweichungen sind auf strukturelle Unordnungen zurückzuführen, die eine Vielzahl von unterschiedlichen Sondenkernumgebungen begründen.

Fast alle theoretischen Ansätze, die zur Erklärung der gefundenen Abweichungen entwickelt wurden, basieren auf der Standard-NMR-Theorie. Grundsätzliche Merkmale dieser Theorie sind die in den Dichtematrixformalismus und die Theorie von Bloch-Wangsness-Redfield eingehenden Annahmen kurzer Korrelationszeiten (kurz gegen die typischen Relaxations- und Meßzeiten) und großer Larmorfelder (im Vergleich zu den lokalen Feldgrößen). Die verschiedenen klassischen Theorien bemühen sich dann ausschließlich darum, die auftretenden Korrelationen in den Wechselwirkungen "geeignet" auszurechnen, d.h. den ungeordneten Systemen anzupassen.

In den glasartigen, ungeordneten Substanzen ist die Grundvoraussetzung kurzer Korrelationszeiten aber verletzt. Aufgrund einer lokalen Bewegung der Sonden spins durch Rücksprung- und Rückkehreffekte sind gerade bei tieferen Temperaturen lange Korrelationen zu erwarten. Dabei werden verschiedene Gebiete des Zustandsraumes nicht oder nur nach langen Prozeßzeiten besucht, auch wenn die eigentliche Spinbewegung schnell sein sollte. So ergeben sich zusätzliche Korrelationsfunktionen, deren prinzipielle Entwicklung auf der Skala der Meßzeiten noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann.

Moderne theoretische Arbeiten versuchen somit, im Rahmen des Dichtematrixformalismus auf die Annahme kurzer Korrelationszeiten zu verzichten. Der derzeitige Stand der Ergebnisse muß aber als unbefriedigend bzw. noch nicht abgeschlossen gelten. Es kann zusammenfassend festgehalten werden, daß eine systemunabhängige und endgültige

Erklärung des anomalen Relaxationsverhaltens in den ungeordneten Materialien mit Hilfe der Standard-NMR-Theorie bisher nicht gefunden werden konnte.

Einen komplementären Zugang zur Beschreibung der Spin-Spin- und der Spin-Gitter-Relaxation liefert die stochastische Theorie von Kubo, Tomita und von Anderson, in der der Polarisationszerfall als Konsequenz der stochastischen Natur der Fluktuationen beschrieben wird. Dieser Ansatz zeichnet sich in diesem Zusammenhang dadurch aus, daß keine Annahmen über die Korrelationszeiten und -zerfälle gemacht werden müssen. Somit können auch Prozesse diskutiert werden, die sich durch eine langsame Bewegung bzw. eine hohe Korrelation zwischen den besuchten Plätzen mit den lokalen Wechselwirkungsfrequenzen auszeichnen. Darüberhinaus liefert diese Theorie die berechnete Polarisation direkt im Zeitraum, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit den experimentellen Polarisationstransienten möglich ist. Verschiedene stochastische Modellansätze konnten so schon zur Erklärung des in μ SR-Messungen ermittelten transversalen und longitudinalen Polarisationszerfalls herangezogen werden. In diesem Zusammenhang sind u.a. Modelle zur Myonenbewegung auf einer linearen Kette wie in Polyacetylen oder unter Berücksichtigung von Haftstellen in Metallen zu erwähnen. Für die Auswertung des Relaxationsverhaltens in Metallhydriden wurde alternativ ein Modell zur Myonendiffusion in nichtwechselwirkenden Gittergasen erfolgreich angewendet.

In der vorliegenden Arbeit wird die stochastische Theorie der Spinrelaxation weiterentwickelt, um nähere Hinweise zur Erklärung der Spin-Gitter-Relaxationsraten etc. in ungeordneten Systemen zu gewinnen. Zur Berücksichtigung der geringen Sondenkonzentration bei der β -NMR-Methode und der ungeordneten Strukturen liegt den eingeführten Modellen dabei der folgende generelle Ansatz zugrunde. Die interessierende Probe wird als Ensemble von "Subsystemen" betrachtet; die einwirkenden Wechselwirkungen gehen als lokale Rotationsfrequenzen an den verschiedenen Sondenplätzen in die Prozeßentwicklung ein. Eine Spinbewegung findet (vornehmlich) in den einzelnen "Subsystemen" statt. Die Systemunordnung, d.h. die unterschiedlichen Sondenkernumgebungen aufgrund der ungeordneten Struktur, entspricht dann der Mittelung des Subsystemensembles über die Rotationsfrequenzen aber auch über die auftretenden Sprungraten. Aufgrund der einfacheren Handhabung werden die speziellen Ansätze für die transversale Relaxation vorgestellt und anschließend auf die longitudinale Polarisation ausgedehnt.

Der einfachste Bewegungsprozeß der Spins in den "Subsystemen" wird durch Sprünge zwischen zwei Plätzen gegeben, die jeweils durch eine feste Rotationsfrequenz bestimmt sind. Als interessantes Ergebnis dieses für das Problem der transversalen Relaxation schon länger bekannten Modells muß festgehalten werden, daß die Polarisationsentwicklung in jedem "Subsystem" im Falle eines schnellen Sprungprozesses durch die Rotation der Spins in einem resultierenden Larmorfeld beschrieben werden kann, das sich durch das geometrische Mittel beider Frequenzen ergibt. Für den Fall der allgemeinen Spinrotation folgt dies aus einer effektiven Kommutierbarkeit der auftretenden Drehmatrizen, die von Natur aus nicht vertauschbar sind.

Führt man die anschließende Ensemblemittelung über unabhängige Gaußverteilungen für die beiden Frequenzen aus, wirkt sich diese Superposition dahingehend aus, daß eine Zunahme der Sprungrate auf das Ergebnis der statischen Kubo-Toyabe-Theorie zurückführt. Die zugrundeliegende Gaußverteilung erscheint dabei um den Faktor $\sqrt{2}$ verschmälert. Ein qualitativer Vergleich mit μ SR-Messungen an NbTi kann diese Rückkehr zum Kubo-Toyabe-Verhalten bestätigen; mögliche Ursachen für die noch auftretenden quantitativen Abweichungen (korrelierte Frequenzmittelung, Diffusion über mehrere Plätze) werden diskutiert.

Dieser einfache Bewegungsprozeß wird dann auf einen diskreten, linearen random walk erweitert. Diese eindimensionale Bewegung der Spins in den "Subsystemen" wird durch eine hohe Rückkehrwahrscheinlichkeit zu schon zuvor besuchten Plätzen bestimmt. Für die hierbei vorgestellte Prozeßgleichung werden zwei verschiedene Lösungswege diskutiert, die sich im generellen Mittelungsansatz unterscheiden.

Die analytisch zugänglichste Lösung liefert die Modifikation des "strong-collision" Ansatzes, die eine unabhängige Mittelung über die einzelnen Plätze auf der linearen Kette berücksichtigt. Als allgemeines Kennzeichen dieser ersten Charakterisierung der Polarisationsentwicklung im random walk Prozeß läßt sich festhalten, daß insbesondere kontrahierte walks die longitudinale Polarisation bestimmen. Im Beispiel der transversalen Relaxation waren es alternativ gerade die ausgedehnten walks, die im Prozeß wichtig werden.

In einem zweiten Modell wird jeder Platz durch eine mittlere Frequenz des speziellen "Subsystems" und einer Frequenzdifferenz charakterisiert, die linear mit dem "Abstand vom Mittelpunkt" anwächst. Die analytische Auswertung wird mittels der näherungsweise Kommutierbarkeit der Rotationsoperatoren im Grenzfall großer Sprungraten ermöglicht. Die Ensemblemittelung über korrelierte Gaußverteilungen für die mittlere Frequenz und die Differenz führt auf die statische Kubo-Toyabe-Lösung, die durch eine platzabhängige Varianz bestimmt wird.

Einfachere Modifikationen des Zweisprungprozesses bilden das Modell zweier Sprungraten und das "time-dependent" RTF-Modell, in denen konkurrierende Prozesse in die Spinbewegung einfließen. In der ersten Erweiterung wird die Materialunordnung auch im Bewegungsprozeß im "Subsystem" berücksichtigt, indem die beiden Plätze des Zweisprungmodells neben der Frequenz auch durch eine eigene Sprungrate bestimmt sind. Im Vergleich mit den Ergebnissen des RTF-Modells für gleiche Sprungraten führt eine zunehmende Differenz in diesen Raten auf das ursprüngliche statische Kubo-Toyabe-Modell zurück; aufgrund der stark unterschiedlichen Raten ist letztlich nur einer der beiden Plätze für die Prozeßentwicklung von Bedeutung. In der asymptotischen Zeitentwicklung erhält man einen langsameren Polarisationszerfall, der zunehmend einfach-exponentiell wird.

In der zweiten Modellerweiterung des "time-dependent" RTF-Modells kann der Spin das "Subsystem" mit einer zusätzlichen Übergangsrate wechseln; die Frequenzpaare des neuen "Subsystems" werden dabei unabhängig von den alten Frequenzen der zugrundeliegenden Gaußverteilung entnommen. Dieser Zusatzprozeß wirkt sich in einem ver-

stärkten Polarisationszerfall bei steigender Übergangsrate aus; übersteigt diese schließlich die typischen Frequenzwerte, erreicht man die Zerfallskurven des "strong-collision" Modells von Hayano.

Hinsichtlich eines Vergleichs mit dem anomalen Relaxationsverhalten in den glasartigen Substanzen wird das RTF-Modell ohne bzw. mit zusätzlichem Übergangsprozeß in dem den Experimenten entsprechenden asymptotischen Zeitbereich untersucht. Die Grundlage der Rechnungen bilden Parameterwerte für die Frequenzen, Sprungraten etc., wie sie bei Messungen mit der β -NMR-Methode an der Sonde ^6Li typisch sind. Die ermittelten Polarisationstransienten werden in Anlehnung an die experimentelle Auswertung mit einer gestreckt-exponentiellen KWW-Funktion gefittet. Auf eine Diskussion der random walk Modelle wird in diesem Zusammenhang verzichtet, da die diskutierten Näherungslösungen in den interessierenden Zeitbereichen nicht mehr gültig sind.

Aus dem "Arrheniusplot", d.h. der Auftragung der Relaxationsrate T_1^{-1} über der Sprungrate (Temperatur) für den Zweisprungprozeß erkennt man, daß dieses einfache Modell, bei dem man im Falle kleiner Sprungraten sicher außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Standard-NMR-Theorie ist, qualitativ doch das typische BPP-Verhalten widerspiegelt. Dies manifestiert sich vor allem in den symmetrischen Ratenmaxima und der (nahezu) quadratischen Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate auf der Tieftemperaturflanke. Ein auffallender Unterschied besteht in einem bisher nicht erklärbaren "Kurvenaufsatz" für kleine externe Larmorfelder, die in den experimentellen Auswertungen nicht auftauchen. Die durch einen sprungratenabhängigen KWW-Exponenten zusätzlich auftretende Abweichung vom einfach-exponentiellen Relaxationszerfall wird im Bereich des Ratenmaximums maximal, verschwindet aber mit zunehmendem Larmorfeld. Diese Ergebnisse zum Exponentenverhalten sind qualitativ konsistent zu unterschiedlichen experimentellen und alternativen theoretischen Untersuchungen.

Die betrachtete Gaußverteilung für die Frequenzen in dem RTF-Modell gibt typischerweise die tatsächliche Verteilung der lokalen magnetischen Felder in Kristallen mit einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Spins wieder. Bei der Diskussion ungeordneter Systeme wird so der Frage nachgegangen, inwieweit alternative Frequenz- bzw. zusätzliche Sprungratenverteilungen zur Beschreibung der Systemunordnung herangezogen werden müssen bzw. die Ergebnisse beeinflussen. Zusammenfassend kann aber festgehalten werden, daß sowohl die Frequenzmittelung über eine Exponential- oder Rechteckverteilung als auch die nachgeschaltete Sprungratenmittelung qualitativ vergleichbare Resultate im Arrheniusplot und im KWW-Exponenten wie das RTF-Modell mit gaußverteilten Frequenzen ergeben. Die unterschiedlichen Gewichtsfunktionen der einzelnen Verteilungen wie auch die Berücksichtigung verschiedener Sprungraten in der Prozeßentwicklung wirkt sich nur in einer leichten Verschiebung der jeweiligen Ratenkurven und in einer Ausmittelung des Maximums aus, was zu kleineren Raten und Exponenten im Maximumsbereich führt.

Der zusätzliche Übergangsprozeß in ein neues "Subsystem" wirkt sich erst aus, wenn die Übergangs- mit der Sprungrate im Zweisprungprozeß vergleichbar wird. Sind beide Prozesse thermisch aktiviert und die Zeitkonstanten und die Aktivierungsenergien im Arrheniusansatz so gewählt, daß beide Sprungraten im gleichen Temperaturbereich mit

dem eingehenden Larmorfeld übereinstimmen, erhält man asymmetrische Ratenmaxima im "Arrheniusplot" mit einer größeren Steigung auf der Hochtemperaturflanke. Der Unterschied in den Steigungen ist durch den Quotient aus den Aktivierungsenergien der Sprung- und der Übergangsbewegung gegeben. Gleichzeitig wird der Relaxationszerfall über den gesamten Temperaturbereich einfach-exponentiell.

Obwohl in dieser letzten Betrachtung die einzelnen Prozesse als thermisch aktiviert angenommen werden, ist festzuhalten, daß alle vorgestellten Modelle für jeden andersgearteten Bewegungsprozeß gültig sind. Dies erhöht den möglichen Anwendungsbereich der verschiedenen vorgestellten Modelle.

Die Diskussion der verschiedenen Modelle verdeutlicht, daß die stochastischen Theorien grundsätzlich zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse zur Spin-Gitter-Relaxation in der β -NMR und der μ SR (mit den möglichen kleinen Sondenkonzentrationen) angewandt werden können. Schon die einfachsten Modelle liefern neben dem typischen BPP-Verhalten auch Hinweise auf die anomalen Relaxationsergebnisse in glasartigen Proben. Um diese Merkmale quantitativ besser fassen zu können, müssen weitere Überlegungen zu den diskutierten Prozessen getätigt werden. Von besonderer Bedeutung ist es dabei, die möglichen Anwendungsbereiche der random walk Modelle auszuweiten; u.a. ist eine analytische Lösung für kleine Sprungraten von Interesse. Wichtig ist auch ihre Verbesserung hinsichtlich einer Anwendung in den diskutierten Zeitfenstern der β -NMR-Messungen. Eine Möglichkeit hierzu besteht in der Monte-Carlo Simulation der random walk Ansätze. Auch eine Anwendung der von Machta eingeführten Renormierungstechnik auf die Entwicklung der longitudinalen Polarisation ist vorstellbar; diese ermöglicht es, die durch die angenommene Kommutierbarkeit der Operatoren zu berücksichtigenden Fehler zu umgehen. Sie kann dann zu analytischen Lösungen führen, die gerade das asymptotische Langzeitverhalten der Polarisation wiedergeben.

Zu den weiteren Arbeiten, die hinsichtlich einer quantitativeren Anwendung der vorgestellten Modelle zu leisten sind, gehört ebenso eine realistischere Beschreibung der stochastischen Eigenschaften der einzelnen Rotationsfrequenzen entsprechend der experimentellen Gegebenheiten. Mögliche Vorgehensweisen eröffnen die Überlegungen zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. zur Quadrupolwechselwirkung von Celio et al. sowie von Stöckmann.

Im Rahmen dieses Resumés sei es erlaubt, die generelle Auswertungsmethode in Frage zu stellen, wie sie auf die experimentellen Resultate angewandt wird. Offen bleibt u.a., welche Bedeutung die aus den Fits ermittelte Relaxationsrate T_1^{-1} besitzt, wenn der gemessene Polarisationszerfall prinzipiell nichtexponentiell ist. In diesem Zusammenhang sind die speziell gewählten Fitfunktionen nicht nur von nebensächlicher Bedeutung in den expliziten "Effekten", die den jeweiligen "Arrheniusplots" entnommen werden können. Auch das Zeitfenster, in dem die Fits vorgenommen werden, wirkt sich deutlich auf die relevanten Ergebnisse aus.

Aus diesen Gründen ist es nicht verwunderlich, daß viele unterschiedliche Modellansätze durchaus dieselben experimentellen Ergebnisse wiedergeben können — Vergleiche mit den gemessenen Daten finden nur über den Zwischenweg der verschiedenen Fitfunk-

tionen statt. Sinnvoller für die Diskussion einer jeden theoretischen Vorhersage für die Polarisationsentwicklung ist der unmittelbare Vergleich der analytischen Lösungen mit den gemessenen Polarisationstransienten. Wichtig für eine klare Unterscheidung sind dabei Meßmethoden, die die Ermittlung der Transienten in Zeitbereichen ermöglichen, in denen die verschiedenen zu den Wechselwirkungsfluktuationen führenden Prozesse und Korrelationen noch nicht stark abgeklungen sind. Dann bieten aber die stochastischen Theorien grundsätzlich die größeren Anwendungsmöglichkeiten.

In dieser Arbeit wurde ein allgemeiner Modellansatz zur Diskussion der Spin-Gitter-Relaxation in glasartigen, ungeordneten Systemen vorgestellt. Der longitudinale Polarisationszerfall wird durch eine Spinbewegung in einzelnen "Subsystemen" verursacht, wobei die einzelnen Gitterplätze durch Rotationsfrequenzen bestimmt sind, die die Wechselwirkungen zwischen den Sondenspins und der jeweiligen Umgebung darstellen. Da die unterschiedlichen "Subsysteme" verschiedene Strukturen besitzen, wird die erhaltene Polarisation über das Ensemble der "Subsysteme" gemittelt.

Dieser Ansatz wird vor allem der speziellen Situation in den β -NMR- und μ SR-Meßmethoden gerecht, die es ermöglichen, die Relaxationsuntersuchungen bei geringen Sondenkonzentrationen durchzuführen. Trotz einer möglichen schnellen Bewegung der Spins in einer lokalen Umgebung werden große Bereiche des Zustandsraumes nicht erreicht, so daß kein Austausch zwischen den Spins erfolgt. Zudem gehen in das Modell keine Annahmen über den Zerfall der Wechselwirkungskorrelationen wie in der Standard-NMR-Theorie ein. Somit kann die Spin-Gitter-Relaxation auf allen Zeitskalen diskutiert werden.

Die im Rahmen dieses Modells vorgestellten Ansätze für die Spinbewegung in den "Subsystemen" konnten erfolgreich mit μ SR-Messungen an NbTi verglichen werden; im asymptotischen Langzeitverhalten führen sie auf qualitativ mit der Standard-NMR-Theorie (BPP-Modell) vergleichbare Ergebnisse. Zudem führt das RTF-Modell auf gestreckt-exponentielle Polarisationszerfälle mit sprungraten- und magnetfeldabhängigen Exponenten. Das "time-dependent" RTF-Modell liefert alternativ einfach-exponentielle Relaxationskurven; die Auftragung der Relaxationsrate über der Temperatur ergibt steilere Flanken auf der Hochtemperaturseite des Ratenmaximums als auf der Tieftemperaturseite. Dieses Merkmal ist charakteristisch für glasartige Systeme.

Anhang A

Analytische Mittelungsrechnungen im transversalen Modell zweier Zufallsfrequenzen

Betrachtet wird das transversale RTF-Modell aus Kapitel 3.1, das einen Sprungprozeß der Spins zwischen den Frequenzen ω_1, ω_2 mit einer Sprungrate γ beschreibt. Mit den Größen $\bar{\omega} = (\omega_1 + \omega_2)/2$ und $\Delta\omega = (\omega_2 - \omega_1)/2$ ist die Polarisierung im Laplace-Raum durch die Beziehung (3.6) gegeben.

$$\tilde{P}(s) = \frac{(s - i\bar{\omega}) + 2\gamma}{(s - i\bar{\omega})^2 + 2\gamma(s - i\bar{\omega}) + \Delta\omega^2} \quad (\text{A.1})$$

Dies entspricht im Zeitraum der Polarisierung

$$\begin{aligned} P(t) &= \exp(i\bar{\omega}t) \hat{P}(t) \\ \hat{P}(t) &= \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) \left(\exp\left\{-\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\right\} + \exp\left\{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\right\} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}} \exp(-\gamma t) \left(\exp\left\{-\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\right\} - \exp\left\{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\right\} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die mittlere Frequenz $\bar{\omega}$ wirkt sich nur über den Phasenterm $\exp\{i\bar{\omega}t\}$ auf die Prozeßentwicklung aus. Umgekehrt bedeutet dies, daß der Term $i\bar{\omega}$ entsprechend dem "Dämpfungsgesetz" [151]

$$\mathcal{L}^{-1}\{f(s+a)\} = \exp(-at) \mathcal{L}^{-1}\{f(s)\} \quad (\text{A.3})$$

als additive Komponente zur Variablen s , hinsichtlich einer neuen Größe s' , in (A.1) betrachtet werden kann.

Entsprechend dem allgemeinen Modellansatz in Kapitel 2.3 beschreiben die Beziehungen (A.1) bzw. (A.2) die Spinbewegung in einem beliebigen "Subsystem". Ein Ensemble dieser "Subsysteme" mit unterschiedlichen Sondenkernelumgebungen beschreibt dann die strukturelle Unordnung in den glasartigen Substanzen. Dies führt in dem betrachteten RTF-Modell auf eine Mittelung der Polarisierung über die jeweiligen Frequenzen und/oder Sprungraten in den "Subsystemen".

A.1 Gaußsche Frequenzverteilung

Ein üblicher Ansatz (siehe die Einleitung zum Abschnitt 3.2.1) ist die Mittelung der Polarisation über eine Gaußverteilung für die beiden unabhängigen Frequenzen ω_1, ω_2 .

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \int d\omega_1 d\omega_2 P(t) w(\omega_1, \omega_2) \quad (\text{A.4})$$

$$\text{mit: } w(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2\sigma^2}\right), \quad \omega_1, \omega_2 \in (-\infty, \infty)$$

Mittels einer Jacobi-Transformation (siehe z.B. [151]) geht diese Verteilungsfunktion mit der Bedingung

$$w(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \equiv w(\bar{\omega}, \Delta\omega) d\bar{\omega} d\Delta\omega \quad (\text{A.5})$$

entsprechend in eine Gaußverteilung für die neuen Frequenzgrößen $\bar{\omega}$ und $\Delta\omega$ über.

$$w(\bar{\omega}, \Delta\omega) = \frac{1}{\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{\bar{\omega}^2 + \Delta\omega^2}{\sigma^2}\right), \quad \bar{\omega}, \Delta\omega \in (-\infty, \infty) \quad (\text{A.6})$$

Die resultierenden Varianzen sind aber um den Faktor $\sqrt{2}$ reduziert.

Aufgrund der möglichen Variablentrennung gemäß der Gleichung (A.2) lassen sich die beiden Mittelwerte einzeln ausführen.

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \{P(t)\}_{\bar{\omega}, \Delta\omega} = \{\exp(i\bar{\omega}t)\}_{\bar{\omega}} \{\hat{P}(t)\}_{\Delta\omega} \quad (\text{A.7})$$

Führt die erste Mittelung auf die Lösung

$$\begin{aligned} \{\exp(i\bar{\omega}t)\}_{\bar{\omega}} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} \exp\left(i\bar{\omega}t - \frac{\bar{\omega}^2}{\sigma^2}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-[x - i\sigma t/2]^2)}_{\sqrt{\pi}} = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right), \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

läßt sich der zweite Term nicht in dieser einfachen Weise ausführen. In einem ersten Schritt wird der zweite Summand von $\hat{P}(t)$ in (A.2) formal in ein Zeitintegral überführt.

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}} \left(\exp\{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\} - \exp\{-\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\} \right) \\ &= \int_0^t dt' \left(\exp\{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t'\} + \exp\{-\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t'\} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Greift man im weiteren auf die Taylorsche Reihenentwicklung der einzelnen Exponentialterme zurück, liefert ein entsprechendes Aufsummieren und Umindizieren

$$\begin{aligned}
& \exp\{\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\} + \exp\{-\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2}t\} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[(-1)^k \left(\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2} \right)^k t^k + \left(\sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2} \right)^k t^k \right] \\
&= 2 \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} (\gamma^2 - \Delta\omega^2)^k t^{2k}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Mit der Reihendarstellung der Binomischen Formel

$$(\gamma^2 - \Delta\omega^2)^k = \gamma^{2k} \sum_{l=0}^k (-1)^l \frac{k!}{(k-l)!l!} \left(\frac{\Delta\omega^2}{\gamma^2} \right)^l \tag{A.11}$$

wird man auf folgende Beziehung für die Mittelung über $\Delta\omega$ geführt, bei der das Zeitintegral aus (A.9) bereits berechnet wurde.

$$\begin{aligned}
\langle \hat{P}(t) \rangle_{\Delta\omega} &= \exp(-\gamma t) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} t^{2k} \gamma^{2k} \left(1 + \frac{t\gamma}{2k+1} \right) \\
&\cdot \sum_{l=0}^k (-1)^l \frac{k!}{(k-l)!l!} \gamma^{-2l} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\omega (\Delta\omega^2)^l \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{\sigma^2}\right)
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Die verbleibende Mittelung der einzelnen Potenzen in $\Delta\omega^2$ kann unter Benutzung einer Integraltafel [151] ausgeführt werden

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\omega (\Delta\omega^2)^l \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2}{\sigma^2}\right) = \sigma^{2l+1} \Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right) \tag{A.13}$$

Für diese spezielle Wahl der Argumente gilt für die Gamma-Funktion [131]

$$\Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right) = \frac{(2l)!}{l! 2^{2l}} \sqrt{\pi} \tag{A.14}$$

Aus (A.7) und (A.8) erhält man schließlich folgende Reihendarstellung für die gemittelte Polarisation.

$$\begin{aligned}
\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} &= \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \exp(-\gamma t) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} t^{2k} \gamma^{2k} \left(1 + \frac{t\gamma}{2k+1} \right) \\
&\cdot \sum_{l=0}^k (-1)^l \frac{k!}{(k-l)!l!} \left(\frac{\sigma^2}{\gamma^2} \right)^l \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right)
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Einfache analytische Lösungen lassen sich in den Grenzfällen kleiner (großer) Sprungraten (im Vergleich zur Varianz σ der Frequenzverteilung) herleiten.

1.) $\gamma \ll \sigma$:

Im dem Ansatz, daß in der Reihenentwicklung (A.15) nur die Glieder $l = k$ führend wichtig sind, reduziert sich die Lösung in erster Ordnung in γ/σ auf

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \exp(-\gamma t) \left\{ \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) + \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \frac{\gamma \sqrt{\pi}}{\sigma} \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma t}{2}\right) \right\} \quad (\text{A.16})$$

Neben der Reihendarstellung der Exponentialfunktion geht hierbei die folgende Darstellung der Error-Funktion [131] ein.

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma t}{2}\right) &= \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{\sigma^2 t'^2}{4}\right) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k!(2k+1)} t^{2k+1} \left(\frac{\sigma^2}{4}\right)^k \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Für $t \rightarrow \infty$ geht die Error-Funktion gegen 1 !

2.) $\gamma \gg \sigma$:

Im Grenzfall des "motional narrowing" müssen in erster Ordnung alle Beiträge mit $l = 0$ und $l = 1$ aus (A.15) berücksichtigt werden. Die weiteren Umformungen werden durch die hyperbolischen Funktionen $\sinh(x)$ und $\cosh(x)$ mit ihren entsprechenden Taylorreihen bestimmt.

$$\sinh(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} x^{2k+1}, \quad \cosh(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} x^{2k} \quad (\text{A.18})$$

Die spezielle Beziehung $\cosh(x) + \sinh(x) = \exp(x)$ und das Integral [151]

$$\int_0^t dt' \sinh(t') t' = t \cosh(t) - \sinh(t) \quad (\text{A.19})$$

führen auf die folgende Näherung zweiter Ordnung in σ/γ .

$$\{P(t)\}_{\omega_1, \omega_2} = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{4}\right) \left\{ 1 - \frac{t\sigma^2}{4\gamma} + \exp(-\gamma t) \frac{\sigma^2}{4\gamma^2} \sinh(\gamma t) \right\} \quad (\text{A.20})$$

A.2 Diverse Sprungratenverteilungen

Bei der Sprungratenmittelung werden alternativ die im Anhang B aufgeführte Rechteck- und Exponentialverteilung diskutiert. Dabei ist es hilfreich, die Mittelung über die Beziehung (A.1) im Laplace-Raum auszuführen, und das Ergebnis anschließend in den Zeitraum zu transformieren.

A.2.1 Rechteckverteilung

Vor dem Hintergrund, daß grundsätzlich kleine Sprungraten in die Mittelung eingehen, wird die untere Grenze der Rechteckverteilung (B.2) zu Null gewählt. Das zu lösende Integral

$$\{\tilde{P}(s')\}_\gamma = \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \int_0^{2\sqrt{3}\sigma} \frac{s' + 2\gamma}{s'^2 + 2\gamma s' + \Delta\omega^2} \quad (\text{A.21})$$

mit $s' = s - i\omega$ läßt sich einer Integraltafel [151] entnehmen. Einige weitere Umformungen führen dann auf die Laplace-Transformierte

$$\{\tilde{P}(s')\}_\gamma = \frac{1}{s'} + \frac{1}{4\sqrt{3}\sigma} \frac{\Delta\omega^2}{s'^2} \ln \left(\frac{s'^2 + \Delta\omega^2}{s'^2 + 4\sqrt{3}\sigma s' + \Delta\omega^2} \right) \quad (\text{A.22})$$

Bei der Transformation in den Zeitraum werden neben allgemeinen Gesetzen [131] auch die speziellen Formeln

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s^2} \ln(s^2 + \Delta\omega^2) \right\} (t) &= 2t [\ln(|\Delta\omega|) + \text{ci}(|\Delta\omega|t)] + \frac{2}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \\ \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \ln(s + a) \right\} (t) &= \ln(a) - \text{Ei}(-at) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

wichtig [152]. Die speziellen Funktionen sind dabei über die folgenden Beziehungen definiert.

• Integralcosinus:

$$\text{ci}(z) = \int_z^\infty dt \frac{\cos(t)}{t} = -\tilde{\gamma} - \ln(z) - \int_0^z dt \frac{\cos(t) - 1}{t} \quad (|\arg(z)| < \pi) \quad (\text{A.24})$$

• Integralexponentialfunktion:

$$\begin{aligned} E_1(z) &= \int_z^\infty dt \frac{\exp(-t)}{t} \quad (|\arg(z)| < \pi) \\ \text{Ei}(-x) &= \tilde{\gamma} + \ln(x) + \int_0^x dt \frac{\exp(-t) - 1}{t} = -E_1(x) \quad (x > 0) \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Hierbei gilt $z = x + iy$ ($x, y \in \mathbb{R}$) und $\tilde{\gamma}$ bezeichnet die Eulersche Konstante [131, 152].

Mit den Nullstellen

$$a = 2\sqrt{3}\sigma - \sqrt{12\sigma^2 - \Delta\omega^2}, \quad b = 2\sqrt{3}\sigma + \sqrt{12\sigma^2 - \Delta\omega^2} \quad (\text{A.26})$$

läßt sich das Argument der Logarithmusfunktion in (A.22) faktorisieren. In der weiteren Transformation muß dann generell die Fallunterscheidung beachtet werden, ob die Determinante $(12\sigma^2 - \Delta\omega^2)$ in (A.26) positive oder negative Werte annimmt.

Auch wenn die folgenden Beziehungen unter der Annahme einer reellen Wurzel mit $\sigma^2 > \Delta\omega^2/12$ hergeleitet werden, sind alle notwendigen Schritte auch für komplexe Koeffizienten a und b unter Berücksichtigung der komplexwertigen Funktionen $\text{Ei}(-z)$, $\exp(-z)$

und $\text{ci}(z)$ gültig. Unabhängig von der Parameterwahl in $\Delta\omega$ und σ ist die Voraussetzung $(|\arg(z)| < \pi)$ grundsätzlich erfüllt.

Mit den Beziehungen aus (A.23) und der Integraldarstellung [134]

$$\int_0^t d\tau \text{Ei}(-a\tau) = t \text{Ei}(-at) - \frac{1}{a} \{1 - \exp(-at)\} \quad (\text{A.27})$$

erhält man schließlich mit (A.3) die gemittelte Polarisierung im Zeitraum zu

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_\gamma = & \frac{\Delta\omega^2}{2\sqrt{3}\sigma} \exp(i\bar{\omega}t) \left\{ \frac{2\sqrt{3}\sigma}{\Delta\omega^2} + t \text{ci}(|\Delta\omega|t) + \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2a} \{1 - \exp(-at)\} - \frac{1}{2b} \{1 - \exp(-bt)\} + \frac{t}{2} [\text{Ei}(-at) + \text{Ei}(-bt)] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Diese komplizierte analytische Lösung kann in den Grenzfällen kleiner bzw. großer Frequenzen $|\Delta\omega|$ (im Vergleich zu den typischen Sprungraten) vereinfacht werden. Die jeweiligen Näherungsausdrücke sind mittels einer entsprechenden Entwicklung der einzelnen Terme in (A.28) herleitbar; im folgenden sollen jedoch einfachere Zugänge gewählt werden. Diese bestehen im wesentlichen darin, den Nenner des Integranden in (A.21) in den jeweiligen Grenzfällen zu faktorisieren, und den so erhaltenen Integranden mittels einfacher Transformationsregeln in den Zeitraum zu überführen.

Schmale Rechteckverteilung ($\sigma \ll |\Delta\omega|$)

Da die Varianz σ größenordnungsmäßig typischen Sprungraten entspricht, werden die Nullstellen in der Näherung $\gamma \ll |\Delta\omega|$ zu

$$s'_{1,2} = -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \Delta\omega^2} \approx -\gamma \pm i|\Delta\omega| \mp \frac{i}{2} \frac{\gamma^2}{|\Delta\omega|} + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma^4}{|\Delta\omega|^3}\right) \quad (\text{A.29})$$

berechnet. An dieser Stelle empfiehlt es sich, zuerst die inverse Laplace-Transformation vorzunehmen. Diese liefert den Integranden $P(t)$ (in erster Ordnung in $\gamma/|\Delta\omega|$) zu

$$P(t) = \exp(-\gamma t) \left\{ \frac{\gamma}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) + \cos(|\Delta\omega|t) \right\} \exp(i\bar{\omega}t) \quad (\text{A.30})$$

Die anschließende γ -Mittelung über die Rechteckverteilung gemäß (A.21) ist auf einfache Weise durchführbar, und man erhält die Lösung zu

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_\gamma = & \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \exp(i\bar{\omega}t) \left[-\cos(|\Delta\omega|t) \frac{1}{t} \{ \exp(-2\sqrt{3}\sigma t) - 1 \} \right. \\ & \left. + \frac{1}{|\Delta\omega|} \sin(|\Delta\omega|t) \left\{ \frac{1}{t^2} (1 - \exp(-2\sqrt{3}\sigma t)) - \frac{2\sqrt{3}\sigma}{t} \exp(-2\sqrt{3}\sigma t) \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Breite Verteilung ($\sigma \gg |\Delta\omega|$)

Den Prozeß in diesem Grenzfall bestimmen die Sprungraten, die groß gegen die Frequenzdifferenz $|\Delta\omega|$ sind. In diesem Ansatz gewinnt man die folgenden Näherungsausdrücke für die Nullstellen im Nenner des Integranden von (A.21)

$$s'_1 = -\frac{1}{2} \frac{\Delta\omega^2}{\gamma} + \mathcal{O}\left(\frac{\Delta\omega^4}{\gamma^3}\right), \quad s'_2 = -2\gamma + \frac{1}{2} \frac{\Delta\omega^2}{\gamma} + \mathcal{O}\left(\frac{\Delta\omega^4}{\gamma^3}\right) \quad (\text{A.32})$$

Mit den einfach-entarteten Nullstellen läßt sich der Integrand gemäß

$$\tilde{P}(s') = \frac{A}{s' - s'_1} + \frac{B}{s' - s'_2} \quad (\text{A.33})$$

in Partialbrüche zerlegen. Da die Koeffizienten näherungsweise entsprechend ihrer "Polstärke", d.h. ihrem Wert im Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$, mit $A = 1$ und $B = 0$ in die Rechnung eingehen, kann die Integration auf den ersten Term in (A.33) beschränkt werden.

$$\begin{aligned} \{\tilde{P}(s')\}_\gamma &= \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} \int_0^{2\sqrt{3}\sigma} d\gamma \frac{1}{s' + \Delta\omega^2/(2\gamma)} \\ &= \frac{1}{s'} - \frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} \frac{1}{s'^2} [\ln(4\sqrt{3}\sigma s' + \Delta\omega^2) - \ln(\Delta\omega^2)] \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Mit den Beziehungen (A.23) und

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s^2} \ln(ks + b) \right\} (t) = \frac{1}{k} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{k^2}{u^2} \ln(u + b) \right\} \left(\frac{t}{k} \right) \quad (\text{A.35})$$

[152] transformiert man die Gleichung (A.34) zu

$$\{P(t)\}_\gamma = \exp(i\hat{\omega}t) \left[\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} t \operatorname{Ei} \left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} t \right) + \exp \left(-\frac{\Delta\omega^2}{4\sqrt{3}\sigma} t \right) \right] \quad (\text{A.36})$$

A.2.2 Exponentielle Sprungratenverteilung

Mit der exponentiellen Verteilung (B.3) ist hier die Integration

$$\{\tilde{P}(s')\}_\gamma = \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty d\gamma \frac{s' + 2\gamma}{s'^2 + 2\gamma s' + \Delta\omega^2} \exp \left(-\frac{\gamma}{\sigma} \right) \quad (\text{A.37})$$

zu betrachten. Aufgrund des zusätzlich auftretenden Exponentialtermes im Integranden ist die Mittelung mit erheblicherem Aufwand verbunden als im Problem der Rechteckverteilung (A.21). Somit wird die Auswertung ausschließlich auf die letztlich interessierenden Grenzfälle beschränkt.

Schmale Exponentialverteilung ($\sigma \ll |\Delta\omega|$)

Da der Integrand (A.30) unabhängig von der expliziten Verteilung aus der Beziehung (A.21) hergeleitet wurde, kann auf diese Darstellung von $P(t)$ zurückgegriffen werden. Die anschließende Mittelung im Zeitraum ist auch hier leicht auszuführen.

$$\begin{aligned} \{P(t)\}_\gamma &= \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty d\gamma P(t) \exp\left(-\frac{\gamma}{\sigma}\right) \\ &= \exp(i\bar{\omega}t) \left[\frac{1}{1+\sigma t} \cos(|\Delta\omega|t) + \frac{1}{|\Delta\omega|} \frac{\sigma}{(1+\sigma t)^2} \sin(|\Delta\omega|t) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Breite Exponentialverteilung ($\sigma \gg |\Delta\omega|$)

Entsprechend dem gleichen Grenzfall bei der Diskussion zur Rechteckverteilung wird der Integrand in (A.37) durch den ersten Term der Partialbruchzerlegung (A.33) approximiert, d.h.

$$\tilde{P}(s') \approx \frac{1}{s' + \Delta\omega^2/(2\gamma)} \quad (\text{A.39})$$

In Abänderung des dortigen Rechenweges wird zuerst der Integrand in den Zeitraum überführt. Das letztlich zu lösende Integral

$$\{P(t)\}_\gamma = \frac{1}{\sigma} \exp(i\bar{\omega}t) \int_0^\infty d\gamma \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\Delta\omega^2}{\gamma} t - \frac{\gamma}{\sigma}\right) \quad (\text{A.40})$$

kann einer Integraltafel [134] entnommen werden. Mit der Bessel-Funktion 3. Art und 1. Ordnung, $K_1(z)$ [$z = x + iy$, $(x, y \in \mathbb{R})$]¹, folgt die gemittelte Polarisation zu

$$\{P(t)\}_\gamma = \sqrt{\frac{2\Delta\omega^2 t}{\sigma}} K_1\left(\sqrt{\frac{2\Delta\omega^2 t}{\sigma}}\right) \exp(i\bar{\omega}t) \quad (\text{A.41})$$

¹Hinsichtlich der Definition dieser Funktion wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [131].

Anhang B

Mittelungen und gaußartige Quadraturformeln

Im allgemeinen Modellansatz (2.93) im Kapitel 2.3 werden die ungeordneten Strukturen in den glasartigen Substanzen durch ein Ensemble von "Subsystemen" beschrieben, die durch jeweils veränderte Sondenkernelumgebungen charakterisiert sind. Den hieraus resultierenden unterschiedlichen Einflüssen auf die Sondenkerndynamik wird in den einzelnen Modellen in Kapitel 3 und 4 durch subsystemabhängige magnetische Wechselwirkungen ($\equiv$ Rotationsfrequenzen) und/oder variierende Sprungraten entsprochen. Dies führt zu einer Ensemblemittelung über die lokalen Rotationsfrequenzen bzw. Sprungraten. Um hierbei den Einfluß der speziellen Verteilung, d.h. der speziellen Form der Systemunordnung, zu untersuchen, werden die folgenden Verteilungen mit dem jeweiligen Mittelwert $\bar{x}$ und der Varianz σ verglichen.

1. Gaußverteilung:

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{[x - \bar{x}]^2}{2\sigma^2}\right) dx \quad \text{mit: } -\infty < x < \infty \quad (\text{B.1})$$

2. Rechteckverteilung:

$$w(x)dx = \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma} dx \quad \text{mit: } \bar{x} - \sqrt{3}\sigma \leq x \leq \bar{x} + \sqrt{3}\sigma \quad (\text{B.2})$$

3. (symmetrische) Exponentialverteilung:

$$w(x)dx = \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{x}{\sigma}\right) dx \quad \text{mit: } 0 \leq x < \infty \quad (\text{B.3})$$

$$\text{bzw. } w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \exp\left(-\frac{\sqrt{2}|x - \bar{x}|}{\sigma}\right) dx \quad \text{mit: } -\infty < x < \infty \quad (\text{B.4})$$

Bei den Mittelungsrechnungen, speziell im longitudinalen Fall, sind so bis zu siebendimensionale Integrale der Form

$$\{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma} = \int d\gamma \int d\vec{\omega}_1 d\vec{\omega}_2 P_z(t) w(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) w(\gamma) \quad (\text{B.5})$$

numerisch auszuwerten. Hierbei kann festgestellt werden, daß übliche Integrationsmethoden (Newton-Cotes, Romberg, etc.) mit bedeutenden numerischen Schwierigkeiten verbunden sind. Neben einem großen Rechenzeitaufwand der entsprechenden Programmpakete (z.B. aus IMSL) läßt auch die Rechengenauigkeit (gerade im Verhältnis zum Zeitverbrauch) zu wünschen übrig. Deswegen wird in dieser Arbeit verstärkt auf die gaußartigen Quadraturformeln zurückgegriffen.

B.1 Allgemeine Darstellung der Quadraturregeln

Das Ziel besteht darin, das Funktionalintegral

$$I(f) := \int_a^b w(x) f(x) dx \quad (\text{B.6})$$

mit der Gewichtsfunktion $w(x)$ durch die passende Wahl von $2n$ Zahlen w_i , x_i mit $i = 1, \dots, n$ und $x_i \in [a, b]$ durch Summen der Form

$$I(f) = \tilde{I}(f) + R_n \quad \text{mit} \quad \tilde{I}(f) := \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) \quad (\text{B.7})$$

optimal zu approximieren [154]. Grundsätzlich besitzen auch andere Integrationsmethoden diese allgemeine Struktur; dort werden die Abszissen x_i z.B. jedoch äquidistant im untersuchten Intervall gewählt. Diese Einschränkung wird hier fallengelassen. Ansatzmäßig wird zudem versucht, den Approximationsfehler R_n für Polynome möglichst hohen Grades verschwinden zu lassen.

Die Lösung dieses Problems liegt in der gaußartigen Quadratur, die die einzelnen Größen x_i , w_i und R_n aus bestimmten orthogonalen Polynomen berechnet. Die Wahl dieser Polynome ist in eindeutiger Weise durch das interessierende Problem, d.h. durch die Gewichtsfunktion $w(x)$ in (B.6), bestimmt. Für die obigen, in dieser Arbeit wichtigen Verteilungsfunktionen sind die entsprechenden Quadraturgrößen z.B. wie folgt gegeben [131].

1. Für die gaußsche Gewichtsfunktion $w(x) = \exp(-x^2)$, $x \in (-\infty, \infty)$, wird die Quadratur über die orthogonalen Hermite-Polynome n -ten Grades $\mathcal{H}_n(x)$ durchgeführt. Im einzelnen erhält man:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_n(x) &= (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2) \\ w_i &= \frac{2^{n-1} n! \sqrt{\pi}}{n^2 [\mathcal{H}_{n-1}(x_i)]^2} \\ R_n &= \frac{n! \sqrt{\pi}}{2^n (2n)!} f^{(2n)}(\xi) \end{aligned} \quad \text{mit:} \quad -\infty < \xi < \infty \quad (\text{B.8})$$

2. Hinsichtlich der exponentiellen Gewichtsfunktion $w(x) = \exp(-x)$, $x \in [0, \infty)$, finden die orthogonalen Laguerre-Polynome $\mathcal{L}_n(x)$ Anwendung. Die einzelnen Größen n -ter Ordnung ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_n(x) &= \frac{1}{n!} \exp(x) \frac{d^n}{dx^n} \{ \exp(-x) x^n \} \\ w_i &= \frac{(n!)^2 x_i}{(n+1)^2 [\mathcal{L}_{n+1}(x_i)]^2} \\ R_n &= \frac{(n!)^2}{(2n)!} f^{(2n)}(\xi) \quad \text{mit: } 0 < \xi < \infty\end{aligned}\tag{B.9}$$

3. Die relevanten Größen bei der konstanten Gewichtsfunktion $w(x) \equiv 1$, $x \in [-1, 1]$, in der Rechteckverteilung sind schließlich durch die orthogonalen Legendre-Polynome n -ten Grades $\mathcal{P}_n(x)$ bestimmt.

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_n(x) &= \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \{ (1-x^2)^n \} \\ w_i &= \frac{2}{1-x_i^2} [\mathcal{P}'_n(x_i)]^2 \\ R_n &= \frac{2^{2n+1} (n!)^4}{(2n+1) [(2n)!]^3} f^{(2n)}(\xi) \quad \text{mit: } -1 < \xi < 1\end{aligned}\tag{B.10}$$

Allgemein sind zur gaußartigen Quadratur folgende Anmerkungen festzuhalten.

- Die Abszissen x_i ($i = 1, \dots, n$) entsprechen jeweils der i -ten Nullstelle des relevanten Polynoms n -ten Grades.
- Wie die Ausdrücke für R_n aufzeigen, sind alle Quadraturformeln n -ter Ordnung exakt, wenn $f(x)$ in (B.6) einem Polynom mit dem Grad $< 2n$ entspricht.
- Normalerweise müssen die einzelnen Quadraturgrößen nicht mehr explizit berechnet werden; man findet sie in mathematischen Handbüchern (z.B. [131]) tabelliert. Moderne Programmbibliotheken (z.B. IMSL) bieten diese Größen auch in ihren Datenbanken an.
- Grundsätzlich ist eine Integralauswertung mittels der geeignet gewählten Quadraturformel immer dann hilfreich [154], wenn
 - sich der Integrand $f(x)$ wie ein Polynom verhält,
 - sich die Integration über ein unendliches Intervall erstreckt und andere Techniken, z.B. aufgrund eines zu hohen Rechenzeitaufwandes oder bedeutender Genauigkeitsprobleme, nicht anwendbar sind.

B.2 Anwendung auf die Polarisationsmittelung gemäß (4.25)

Bei der expliziten Anwendung der gaußartigen Quadraturformeln auf ein gegebenes Integrationsproblem treten typischerweise Abweichungen in den in (B.8 - B.10) definierten Gewichtsfunktionen und Integrationsintervallen auf. Diese können durch eine geeignete Variablentransformation ausgeglichen werden, wie an einem für die eigene Arbeit relevanten Beispiel kurz erläutert wird.

Bei der Mittelung des allgemeinen RTF-Prozeß (4.25) über eine gaußsche Frequenzverteilung für $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ (mit dem Mittelwert $\vec{\omega}_0$)

$$w(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^3} \exp\left(-\frac{(\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_0)^2 + (\vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{B.11})$$

muß die Integration über jede Einzelkomponente von $\vec{\omega}_1$ bzw. $\vec{\omega}_2$ in eine Quadratursumme gemäß (B.7) überführt werden. Hierzu werden die Transformationen $\vec{x}_1 = (\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_0)/(\sqrt{2}\sigma)$ und $\vec{x}_2 = (\vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_0)/(\sqrt{2}\sigma)$ benutzt, die die Gewichtsfunktion (B.11) an die Definition aus Punkt 1 auf S. 144 anpassen können. Die Berechnung der Abszissen x_{ij} und der Gewichte w_{ij} erfolgt dann mittels der Hermite-Polynome n -ten Grades¹ ($i = 1, \dots, n$).

Letztlich geht das sechsdimensionale Integral (4.25) in eine sechsfache Summe über.

$$\{P_z(t)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} = \frac{1}{\pi^3} \sum_{i_1=1}^n \cdots \sum_{i_6=1}^n w_{i_1} \cdots w_{i_6} P_z(t; \sqrt{2}\sigma x_{i_1}, \dots, \sqrt{2}\sigma x_{i_6}) \quad (\text{B.12})$$

Ein generelles Problem besteht in der Genauigkeit des Quadraturansatzes (B.12), da sich $P_z(t)$ i.a. nicht wie ein Polynom verhält. Wird die Polarisation im Laplace-Raum noch durch eine gebrochen-rationale Funktion dargestellt, nimmt die Lösung im Zeitraum kompliziertere Formen an (siehe z.B. Gleichung (4.19)).

Hinsichtlich dieser Fragestellung wurden die Ergebnisse und der Rechenaufwand der Quadraturrechnungen unterschiedlicher Ordnung mit anderen numerischen Integrationsroutinen (aus IMSL) verglichen. Wo es in einfachen Spezial- oder Näherungsfällen möglich war, wurden auch analytische Lösungen in diesen Vergleich einbezogen.

Die im folgenden angegebenen Rechenzeiten können aber nur einen qualitativen Anhaltspunkt für den tatsächlichen Rechenzeitverbrauch geben. Ein Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß die Rechnungen teilweise auf einer älteren IBM-Anlage 3081 (I) aber auch auf einer neueren IBM ES/9000 (II) durchgeführt wurden. Des weiteren waren unterschiedliche Quadraturordnungen und Fehlergrenzen z.B. in den numerischen Laplace-Transformationen vorgegeben.

Generell lassen sich folgende Merkmale aus diesen Abschätzungen festhalten.

1. Mit zunehmender Zeit nehmen die Quadraturfehler bei fester Ordnung n zu. Ferner fallen Schwingungen in den Langzeitbereichen auf, die vermutlich auf kompliziertere,

¹Der Index j kennzeichnet die sechs verschiedenen Frequenzkomponenten in $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$.

trigonometrische Beiträge in den analytischen Lösungen für $P_z(t)$ (siehe z.B. (4.19)) zurückgeführt werden können.

Diese Abweichungen können durch Erhöhung der Quadraturordnung verkleinert oder zu größeren Zeiten verschoben werden. Zu beachten ist jedoch, daß, je nach betrachtetem Problem, ein enormer Rechenzeitverbrauch auftritt. So ist z.B. in der Berechnung von (B.12) mit der vollständigen Polarisationsentwicklung aus dem RTF-Prozeß (4.18) — wie in Abb. 4.4 — (Quadraturordnung $n = 9$) pro Zeitstelle eine durchschnittliche Rechenzeit von 10 min (Maschine II) nötig². Verantwortlich für diesen Rechenaufwand ist die Zahl der Schleifeniterationen in (B.12). Eine Änderung der Quadraturordnung von n auf m erhöht danach die Zahl dieser Iterationen, also auch die Rechenzeit, um den Faktor $(m/n)^6$.

Ein alternativer Ansatz zur Umgehung des Problems besteht darin, die Quadratur mit entsprechenden Näherungen in den interessierenden Zeitbereichen oder speziellen Grenzfällen durchzuführen. Vernachlässigte unwichtigere Beiträge können so keinen störenden Einfluß auf die Genauigkeit und den Rechenzeitverbrauch der Quadratur ausüben. Z.B. benötigt die Auswertung von (B.12) mittels der Langzeitlösung (D.32) (Maschine II, Quadraturordnung $n = 10$) nur 30 s pro Zeitstelle. Die Anwendung der Lösung (4.19) für große Sprungraten erfordert, vektoriell berechnet, die gleiche Zeit (Maschine II und Ordnung $n = 12$).

2. Ein Vergleich zwischen der Gaußquadratur und anderen Integrationsroutinen wurde explizit für das einfache Nullfeldbeispiel 1 auf S. 73 durchgeführt. Die alternativ verwendete zweidimensionale Integration mit einer Methode nach Newton-Cotes erforderte ca. 10 min (Maschine I) pro Zeitstelle. Aber schon in diesem einfachen Problem zeigt sich der Vorteil der Gaußquadratur, die für das gleiche Problem nur 3 s pro Zeitstelle benötigte (Quadraturordnung $n = 20$).
3. Stärkere Abweichungen zu den exakten Lösungen treten auf, wenn die einzelnen Parameter $|\omega_1|$, $|\omega_2|$ und γ größenordnungsmäßig vergleichbar sind. Demgegenüber stimmen die numerischen Quadraturrechnungen schon bei kleiner Ordnung n mit den Originallösungen überein, wenn die Sprungrate stark von den typischen Frequenzwerten abweicht.

Diese "scheinbare" Diskrepanz klärt sich leicht auf, wenn man die Stützstellenauswahl der Quadraturformeln (B.8 - B.10) näher untersucht. Unter Berücksichtigung der jeweils durchgeführten Variablentransformation sind die Nullstellen der orthogonalen Polynome symmetrisch um den Mittelpunkt der Verteilung verteilt. Im einzelnen gilt:

- Bei kleinen Ordnungen wird der Integrand nur an wenigen Punkten nahe beim Mittelpunkt der Verteilung ausgewertet. Die entsprechenden Funktionswerte werden mit einem jeweils hohen Gewicht aufsummiert.

²Das FORTRAN-Programm wurde vektoriell ausgeführt.

- Die Erhöhung der Quadraturordnung vergrößert das Intervall, in dem die Nullstellen des orthogonalen Polynoms n -ten Grades liegen; es werden dementsprechend auch Stützstellen in den Grenzbereichen der Verteilung in die Rechnungen einbezogen. Dabei werden die Funktionswerte auf den Flanken zunehmend stärker gewichtet, während die Beiträge nahe dem Mittelpunkt mit kleiner werdendem Gewicht in die Summe (B.7) eingehen.

Gerade bei den Integrationen mit der Parameterwahl $\gamma \simeq (|\omega_0| \pm \sigma)$ wird die mittlere Polarisierung durch Frequenzen bestimmt, die stark von der Sprungrate, also auch von $|\omega_0|$ abweichen. Entsprechend der obigen Feststellung werden diese aber erst bei höheren Quadraturordnungen mitgenommen. Weicht die Sprungrate andererseits von diesen "typischen" Frequenzen ab, werden die wichtigen Beiträge schon bei kleinen Ordnungen mitgenommen; die gewünschte Genauigkeit in der Integralauswertung ist schon für kleine Quadraturordnungen erreichbar.

4. Grundsätzlich ist die gaußartige Quadratur einer Vektorisierung der Programme zugänglich. Auch ohne eine spezielle Optimierung hinsichtlich der Vektorisierbarkeit des angewendeten FORTRAN-Programms kann der Rechenzeitverbrauch der Programmausführung um bis zu 25 % verringert werden.
5. Die hier dargestellten Merkmale für die Mittelung der Polarisierung (4.25) über Gaußverteilungen für die Frequenzen finden sich in allen weiteren Anwendungen der gaußartigen Quadratur in dieser Arbeit wieder. Die expliziten Rechenzeiten der Auswertungen für das "time-dependent" RTF-Modell etc. sind der ausführlichen Diskussion im Kapitel 5 zu entnehmen.

Anhang C

Analytische Näherungslösungen im longitudinalen RTF-Modell

C.1 Einfache Magnetfeldanordnung für verschwindendes äußeres Feld

Der Spezialfall, bei dem Sprünge der Spins zwischen $\vec{\omega}_1' = \omega_x \vec{e}_x$ und $\vec{\omega}_2' = \omega_z \vec{e}_z$ betrachtet werden (Beispiel 1 auf S. 73), wird durch folgende Laplace-Transformierte der longitudinalen Polarisierung beschrieben.

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{2} \frac{2(a^2 + b^2\omega_z^2)(b + \gamma) + ab\omega_x^2 + b\omega_x^2\omega_z^2}{a^3 + ab^2(\omega_x^2 + \omega_z^2) + b^2\omega_x^2\omega_z^2} \quad (\text{C.1})$$

Entsprechend der Gleichung (4.7) wurden die Bezeichnungen $a \equiv s(s + 2\gamma)$ und $b \equiv s + \gamma$ eingeführt. Zusätzlich wird in diesem Nullfeldbeispiel ($\vec{\omega}_0 = 0$) die Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ gewählt.

Mit der weiteren Annahme $\omega_x = \omega_z \equiv \omega$ läßt sich der Bruchterm in zwei Summanden zerlegen.

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{2s^2 + 8\gamma s + \omega^2 + 8\gamma^2}{s^3 + 4\gamma s^2 + (\omega^2 + 4\gamma^2)s + \omega^2\gamma} + \frac{2s^2 + 4\gamma s + \omega^2}{s^3 + 2\gamma s^2 + \omega^2 s + \omega^2\gamma} \right\} \quad (\text{C.2})$$

Für eine weitere Auswertung der gebrochen-rationalen Terme ist es sinnvoll, die jeweiligen Nullstellen s_i ($i = 1, 2, 3$) der kubischen Nennerpolynome zu kennen. Sind diese einfach-entartet, können die einzelnen Beiträge aus (C.2) in drei Partialbrüche gemäß

$$\frac{A}{s - s_1} + \frac{B}{s - s_2} + \frac{C}{s - s_3} \quad (\text{C.3})$$

zerlegt werden. Die Transformation der Polarisierung (C.2) in den Zeitraum ist dann mit einfachen Gesetzmäßigkeiten der inversen Laplace-Transformation [131] durchführbar.

Die einzelnen Nullstellen lassen sich in den beiden Grenzfällen kleiner und großer Sprungraten mittels der Cardanischen Lösungsformel [151] näherungsweise herleiten. Die Koeffizienten A, B, C aus (C.3) werden dabei durch ihre "Polstärke" bestimmt, d.h. ihren Wert in den Limites $\gamma = 0$ bzw. $\gamma \rightarrow \infty$.

A) $\gamma \gg \omega$:

Nach längeren Rechnungen in der Näherung kleiner Argumente $x \equiv \omega/\gamma$ ergeben sich die Nullstellen des ersten Termes in (C.2) zu

$$\begin{aligned} s_1 &= -\frac{\omega^2}{4\gamma} - \frac{\sqrt{12}-\sqrt{6}}{128} \frac{\omega^3}{\gamma^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega^4}{\gamma^3}\right) \\ s_2 = \bar{s}_3 &= -2\gamma + \frac{1}{8} \frac{\omega^2}{\gamma} + i \left[\frac{\omega}{\sqrt{2}} + \frac{3\sqrt{2}+6}{256} \frac{\omega^3}{\gamma^2} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{\omega^4}{\gamma^3}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Für die Koeffizienten folgt entsprechend $A \rightarrow 2$ und $B = C \rightarrow 0$. Analoge Rechnungen für den zweiten Term liefern die Nullstellen

$$\begin{aligned} s_1 &= -2\gamma + \frac{1}{4} \frac{\omega^2}{\gamma} + \mathcal{O}\left(\frac{\omega^3}{\gamma^2}\right) \\ s_2 = \bar{s}_3 &= -\frac{1}{8} \frac{\omega^2}{\gamma} + i \left[\frac{\omega}{\sqrt{2}} + \frac{153}{8192\sqrt{2}} \frac{\omega^3}{\gamma^2} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{\omega^4}{\gamma^3}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

mit den Koeffizienten $A \rightarrow 0$ und $B = C \rightarrow 1$.

Die inverse Laplace-Transformation der Beiträge bis zur zweiten Ordnung in ω/γ führt dann auf den folgenden Polarisationszerfall.

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{1}{2} \exp \left\{ - \left(1 + \frac{\sqrt{12}-\sqrt{6}}{32} \frac{\omega}{\gamma} \right) \frac{\omega^2 t}{\gamma} \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \cos \left(\left[1 + \frac{153}{8192} \frac{\omega^2}{\gamma^2} \right] \frac{\omega t}{\sqrt{2}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{8} \frac{\omega^2}{\gamma} t \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

B) $\gamma \ll \omega$:

In analoger Weise werden die Nullstellen in diesem Grenzfall weniger Übergänge näherungsweise für kleine Terme $x \equiv \gamma/\omega$ berechnet. Man erhält hierbei für den ersten Summanden in (C.2)

$$\begin{aligned} s_1 &= -\gamma + \frac{\gamma^3}{\omega^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma^4}{\omega^3}\right) \\ s_2 = \bar{s}_3 &= -\frac{3}{2}\gamma - \frac{1}{2} \frac{\gamma^3}{\omega^2} + i \left[\omega - \frac{5}{8} \frac{\gamma^2}{\omega} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma^4}{\omega^3}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

mit den "Polstärken" $A \rightarrow 1$ und $B = C \rightarrow 1/2$. Mit den Nullstellen aus dem zweiten Term

$$\begin{aligned} s_1 &= -\gamma - \frac{\gamma^3}{\omega^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma^4}{\omega^3}\right) \\ s_2 = \bar{s}_3 &= -\frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{2} \frac{\gamma^3}{\omega^2} + i \left[\omega - \frac{5}{8} \frac{\gamma^2}{\omega} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma^4}{\omega^3}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

und den Koeffizienten $A \rightarrow 1$ und $B = C \rightarrow 1/2$ folgt die zeitliche Polarisationsentwicklung zu

$$P_z(t) = \frac{1}{2} \exp\{-\gamma t\} \left\{ \cosh\left(\frac{\gamma^3}{\omega^2} t\right) + \cos\left(\left[1 - \frac{5}{8} \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right] \omega t\right) \cosh\left(\left[1 + \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right] \gamma \frac{t}{2}\right) \right\} \quad (\text{C.9})$$

Wie die Gleichungen (C.4), (C.5), (C.7) und (C.8) aufzeigen, sind die Nullstellen einfachentartet — abgesehen von den Ausnahmen $\omega = 0$ (Punkt A) und $\gamma = 0$ (Punkt B) —, so daß der Ansatz (C.3) gerechtfertigt ist. Für die beiden Spezialfälle erhält man in einfacher Weise alternativ

$$\begin{aligned} \underline{\omega = 0}: \quad \tilde{P}_z(s) &= 1/s \quad \rightarrow \quad P_z(t) \equiv 1 \\ \underline{\gamma = 0}: \quad \tilde{P}_z(s) &= \frac{1}{2} (s/(s^2 + \omega^2) + 1/s) \quad \rightarrow \quad P_z(t) = \frac{1}{2} \{1 + \cos(\omega t)\} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Abschließend kann festgehalten werden, daß alle Probleme dieser Art in der oben dargestellten Weise (näherungsweise) gelöst werden können. So lassen sich ebenso die x - und y -Komponente der Polarisation in diesem Beispiel bzw. die Polarisationszerfälle (4.11), (4.12) für das zweite Beispiel auf S. 73 explizit herleiten. Doch auch die vollständige Prozeßgleichung (4.5) kann entsprechend in den Zeitraum transformiert werden, wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

C.2 Analytische Lösung für den allgemeinen Bewegungsprozeß (4.5)

In der Diskussion des allgemeinen Bewegungsprozesses (4.5) werden im Gegensatz zu den einfachen Nullfeldbeispielen alle (externen und lokalen) Feldanteile mitgenommen. Mit der Anfangsbedingung $\vec{S}(t=0) = \vec{e}_z$ wird die Diskussion auf die longitudinale Polarisation beschränkt, die nach einigen algebraischen Umformungen der Gleichung (4.5) mit dem Programmpaket "REDUCE" in folgender Weise dargestellt werden kann

$$P_z(t) = \frac{1}{2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{g(s+\gamma)}{h(s+\gamma)} \right\} = \frac{1}{2} \exp(-\gamma t) \cdot \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{g(s)}{h(s)} \right\} \quad (\text{C.11})$$

$g(s)$ und $h(s)$ bezeichnen die Polynome

$$g(s) = \sum_{i=0}^5 g_i(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) s^i \quad \text{und} \quad h(s) = \sum_{j=0}^3 h_{2j}(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) s^{2j}, \quad (\text{C.12})$$

deren Koeffizienten sich explizit zu

$$\begin{aligned}
 g_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2\gamma^5 + 2\gamma^3(\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + \omega_{1z}\omega_{2z}) + 2\gamma\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 \omega_{1z}\omega_{2z} \\
 g_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2\gamma^4 - \gamma^2 [\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 - (\omega_{1z} + \omega_{2z})^2 - 2\omega_{1z}\omega_{2z}] + \vec{\omega}_1^2 \omega_{2z}^2 + \vec{\omega}_2^2 \omega_{1z}^2 \\
 g_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -4\gamma^3 - 2\gamma [\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 - (\omega_{1z} + \omega_{2z})^2 + \omega_{1z}\omega_{2z}] \\
 g_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -4\gamma^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}^2 \\
 g_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2\gamma \\
 g_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 2 \\
 h_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -\gamma^2(\gamma^2 + \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2 \\
 h_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 3\gamma^4 - \gamma^2(\vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_1)^2 + \vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 \\
 h_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= -3\gamma^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 \\
 h_6(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma) &= 1
 \end{aligned} \tag{C.13}$$

bestimmen lassen.

In Verallgemeinerung des im ersten Abschnitt diskutierten Lösungsweges über die Partialbruchzerlegung (C.3) läßt sich die inverse Laplace-Transformation in (C.11) über das "Heaviside Expansion Theorem" [131]

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{g(s)}{h(s)} \right\} = \sum_{n=1}^6 \frac{g(s_n)}{h'(s_n)} \exp(s_n t) \quad , \tag{C.14}$$

ausführen, wenn man die einfachen Nullstellen s_n des Polynoms $h(s)$ kennt. $h'(s_n)$ bezeichnet die zugehörige Ableitungsfunktion.

Da $h(s)$ von gerader Ordnung ist, reduziert sich die Nullstellenberechnung mit der Substitution $z \equiv s^2$ auf das Problem des kubischen Polynoms $h(z)$. Die Nullstellen von $h(s)$ folgen dann aus den Beziehungen $s_{2i} = -\sqrt{z_i}$ bzw. $s_{2i-1} = \sqrt{z_i}$ für $i = 1 \dots 3$. Die Anwendung der Cardanischen Lösungsformel zur Berechnung der z_i muß wie im Anhang C.1 auf die Grenzfälle schneller und langsamer Fluktuationen beschränkt bleiben. Zu beachten ist hierbei, daß die berechneten Nullstellen mehrfach-entartet sein können, je nach der Parameterwahl in $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ und γ . Diesen Entartungen wird durch Betrachtung diverser Sonderfälle Rechnung getragen. Hieraus resultieren vereinfachte Beziehungen für $g(s)/h(s)$ in (C.11), die leicht in den Zeitraum transformierbar sind.

C.2.1 Lösung im Grenzfall schneller Fluktuationen (großes γ)

In umfangreicheren Rechnungen können die Nullstellen des Nenners $h(s)$ näherungsweise bis zur zweiten Ordnung in $1/\gamma$ berechnet werden. Diese ergeben sich explizit zu

$$\begin{aligned}
 s_1 = -s_2 &= \gamma - \frac{1}{8\gamma\vec{\omega}_{res}^2} [\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2] \\
 s_3 = -s_4 &= \gamma + \frac{1}{16\gamma\vec{\omega}_{res}^2} \left[(\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2 - \frac{1}{2}(\vec{\omega}_1^4 + \vec{\omega}_2^4) \right] + i|\vec{\omega}_{res}| \\
 s_5 = -s_6 &= \bar{s}_3
 \end{aligned} \tag{C.15}$$

mit der mittleren Summenfrequenz $\vec{\omega}_{res} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)/2$.

Unter der Voraussetzung einfach-entarteter Nullstellen $s_1, \dots, s_6$ werden die Koeffizienten $A_n = g(s_n)/h'(s_n)$ ($n = 1 \dots 6$) aus dem Theorem (C.14) mittels des Programmpaketes "REDUCE" ebenfalls in erster Ordnung ermittelt.

$$\begin{aligned}
 A_1 &= 2 \frac{\omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^2}\right) \\
 A_2 &= \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^2}\right) \\
 A_3 = \overline{A_5} &= \frac{\vec{\omega}_{res}^2 - \omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} \\
 &\quad - \frac{i}{\gamma} \left\{ \frac{3d_6 - 4d_5 - d_3 - 24\vec{\omega}_{res}^2 + 32b_2}{16|\vec{\omega}_{res}|} + \frac{[\omega_{res,z}^2 - \vec{\omega}_{res}^2][a_3 - 16\vec{\omega}_{res}^4]}{16|\vec{\omega}_{res}|^5} \right\} \\
 &\quad + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^2}\right) \\
 A_4 = \overline{A_6} &= i\mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^2}\right)
 \end{aligned} \tag{C.16}$$

Hierbei wurde definiert:

$$\begin{aligned}
 a_3 &= -\vec{\omega}_1^4 - \vec{\omega}_2^4 + \vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 (3\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + 2\vec{\omega}_1^2 + 2\vec{\omega}_2^2) \\
 b_2 &= \frac{1}{12} \left\{ \frac{a_3}{4\vec{\omega}_{res}^2} - 2(\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2) + 6\vec{\omega}_{res}^2 \right\} \\
 d_3 &= \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 - 4\omega_{res,z}^2 - 2\omega_{1z}\omega_{2z} \\
 d_5 &= \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 - 4\omega_{res,z}^2 + \omega_{1z}\omega_{2z} \\
 d_6 &= \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}^2
 \end{aligned}$$

Aufgrund der gegenseitigen Verknüpfung der Nullstellen und der jeweiligen Koeffizienten lassen sich bei der expliziten Auswertung der Beziehung (C.14) einige vereinfachende trigonometrische Umformungen ausführen¹, die in niedrigster Ordnung auf die Polarisation

$$\begin{aligned}
 P_z(t) &= \frac{\omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} \exp \left\{ -\frac{t}{\gamma} f_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \right\} \\
 &\quad + \left[\cos(|\vec{\omega}_{res}|t) \frac{\vec{\omega}_{res}^2 - \omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} + \sin(|\vec{\omega}_{res}|t) \cdot \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma}\right) \right] \exp \left\{ -\mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma}\right) \right\}
 \end{aligned} \tag{C.17}$$

mit der Funktion $f_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) = (\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2) / (8\vec{\omega}_{res}^2)$ führen.

In der Herleitung der Beziehung (C.17) wurde die einfache Entartung der Nullstellen

¹entsprechend der Definition der komplexen Exponentialfunktion $\exp(x+iy) = \exp(x)[\cos(y) + i\sin(y)]$ mit $x, y \in \mathbb{R}$

s_n vorausgesetzt. Wie die Gleichungen in (C.15) zeigen, ist diese Annahme nur dann ungerechtfertigt, wenn der Imaginärteil in $s_3, \dots, s_6$ verschwindet.

$$|\vec{\omega}_{res}| + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\gamma^3}\right) = 0 \quad (\text{C.18})$$

Aufgrund der speziellen Parameterwahlen in den zugehörigen Fallunterscheidungen ergeben sich aus (C.13) neue Prozeßgleichungen, die die Berechnung der Nullstellen und die Transformation in den Zeitraum stark vereinfachen. Im einzelnen sind folgende Spezialfälle zu berücksichtigen.

Entartung für $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_2 = 0$

Trivialerweise führt dieser Parameterfall mit der sechsfach-entarteten Nullstelle $s = \gamma$ auf die Lösung $P_z(t) \equiv 1$.

Entartung für $\vec{\omega}_1 = -\vec{\omega}_2$

Diese Einschränkung führt nach (C.15) auf die Nullstellen

$$\begin{aligned} s_{1,2} &= \pm \gamma & (\text{einfach - entartet}) \\ s_{3,4} &= \pm \sqrt{\gamma^2 - \vec{\omega}_1^2} & (\text{zweifach - entartet}) \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Aufgrund einer einfacheren Anwendung wird die modifizierte Partialbruchzerlegung [155]

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{A}{s - s_1} + \frac{B}{s - s_2} + \frac{C}{(s - s_3)^2} + \frac{D}{s - s_3} + \frac{E}{(s - s_4)^2} + \frac{F}{s - s_4} \quad (\text{C.20})$$

verwendet. Die zugehörigen Koeffizienten werden wiederum mit "REDUCE" entsprechend ihrer Polstärke berechnet. Unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Fallunterscheidung hinsichtlich des Wurzelausdruckes $\sqrt{\gamma^2 - \vec{\omega}_1^2}$ in $s_{3,4}$ berechnet sich die Polarisation über eine inverse Laplace-Transformation zu

$$\begin{aligned} \text{a) } \underline{\gamma^2 > \vec{\omega}_1^2}: \quad P_z(t) &= \left\{ \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 - \vec{\omega}_1^2}} \sinh \left[\sqrt{\gamma^2 - \vec{\omega}_1^2} t \right] + \cosh \left[\sqrt{\gamma^2 - \vec{\omega}_1^2} t \right] \right\} \\ &\quad \cdot \frac{\vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \exp(-\gamma t) + \frac{\omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \\ \text{b) } \underline{\gamma^2 = \vec{\omega}_1^2}: \quad P_z(t) &= \frac{\omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} + \frac{\vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \exp(-\gamma t) \{ \gamma t + 1 \} \\ \text{c) } \underline{\gamma^2 < \vec{\omega}_1^2}: \quad P_z(t) &= \left\{ \frac{\gamma}{\sqrt{\vec{\omega}_1^2 - \gamma^2}} \sin \left[\sqrt{\vec{\omega}_1^2 - \gamma^2} t \right] + \cos \left[\sqrt{\vec{\omega}_1^2 - \gamma^2} t \right] \right\} \\ &\quad \cdot \frac{\vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \exp(-\gamma t) + \frac{\omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

C.2.2 Wenige Übergänge (kleines γ)

Im Kapitel 4.1.3 wird kurz diskutiert, daß eine entsprechende Berechnung der longitudinalen Polarisation (C.11) in der Näherung $\gamma \ll |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$ mit erheblichen Problemen behaftet ist. Da die erzielten Zwischenergebnisse zudem mit der tatsächlichen Polarisationsentwicklung nahezu inkonsistent sind, wird auf eine Darstellung bisheriger Teilschritte vollkommen verzichtet. Statt dessen wird die Näherung diskutiert, die ausschließlich die ersten Terme des Sprungprozesses (4.3) bzw. (4.4) berücksichtigt², d.h.

$$\tilde{P}_z(s) = \frac{1}{2} \left[\{\underline{D}_1^{-1}\}_{33}(s) + \{\underline{D}_2^{-1}\}_{33}(s) + \gamma \{\underline{D}_1^{-1} \underline{D}_2^{-1} + \underline{D}_2^{-1} \underline{D}_1^{-1}\}_{33}(s) + \mathcal{O}(\gamma^2) \right] \quad (\text{C.22})$$

Die aufgeführten Matrixelemente bestimmen sich über die Definition $\underline{D}_{1,2} \equiv b \underline{1} - \underline{\Omega}_{1,2}$ mit (2.76) und $b = s + \gamma$ zu

$$\begin{aligned} \{\underline{D}_1^{-1}\}_{33}(s) &= \frac{b^2 + \omega_{1z}^2}{b(b^2 + \vec{\omega}_1^2)} \\ \{\underline{D}_2^{-1}\}_{33}(s) &= \frac{b^2 + \omega_{2z}^2}{b(b^2 + \vec{\omega}_2^2)} \\ \{\underline{D}_1^{-1} \underline{D}_2^{-1} + \underline{D}_2^{-1} \underline{D}_1^{-1}\}_{33}(s) &= 2 \frac{b^4 + b^2 [\omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{1z} \omega_{2z} - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2] + \omega_{1z} \omega_{2z} \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2}{b^2(b^2 + \vec{\omega}_1^2)(b^2 + \vec{\omega}_2^2)} \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Ohne weitere Näherung ist es möglich, die Gleichung (C.22) in den Zeitraum zu transformieren. Da die Vorgehensweise (Partialbruchzerlegung, etc.) schon mehrfach diskutiert wurde, werden nur die Lösungen angegeben. Explizit berücksichtigt sind alle Spezialfälle, die sich durch die auftretenden Nullstellenentartungen ergeben.

Terme der Ordnung $\mathcal{O}(1)$:

$$\mathcal{L}^{-1}\{\underline{D}_1^{-1}\}_{33}(t) = \left[\frac{\omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} + \frac{\vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \cdot \cos(|\vec{\omega}_1|t) \right] \exp(-\gamma t) \quad (\text{C.24})$$

Für $\vec{\omega}_1 = 0$ folgt trivialerweise $\mathcal{L}^{-1}\{\underline{D}_1^{-1}\}_{33}(t) = \exp(-\gamma t)$. Analoge Lösungen ergeben sich für $\mathcal{L}^{-1}\{\underline{D}_2^{-1}\}_{33}(t)$ mit dem Wechsel von $(\vec{\omega}_1, \omega_{1z})$ zu $(\vec{\omega}_2, \omega_{2z})$.

Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\gamma)$:

Die Korrekturen erster Ordnung $P_z^{(1)}(t)$ in γ liefern die Beziehung

$$\begin{aligned} P_z^{(1)}(t) &= \frac{\gamma}{2} \mathcal{L}^{-1}\{\underline{D}_1^{-1} \underline{D}_2^{-1} + \underline{D}_2^{-1} \underline{D}_1^{-1}\}_{33}(t) \\ &= \left[\frac{\omega_{1z} \omega_{2z} \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2}{\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2} t + B_1 \frac{1}{|\vec{\omega}_1|} \sin(|\vec{\omega}_1|t) + B_2 \frac{1}{|\vec{\omega}_2|} \sin(|\vec{\omega}_2|t) \right] \gamma \exp(-\gamma t) \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

²Vergleiche auch die Beschreibung auf S. 80.

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{\vec{\omega}_1^4 + \omega_{1z}\omega_{2z}\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_1^2(\omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}\omega_{1z} - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)}{(\vec{\omega}_1^2 - \vec{\omega}_2^2)\vec{\omega}_1^2} \\ B_2 &= \frac{\vec{\omega}_2^4 + \omega_{1z}\omega_{2z}\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_2^2(\omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}\omega_{1z} - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)}{(\vec{\omega}_2^2 - \vec{\omega}_1^2)\vec{\omega}_2^2} \end{aligned} \quad (C.26)$$

In den Spezialfällen entarteter Nullstellen ergibt sich alternativ

$$\begin{aligned} \text{a) } \vec{\omega}_1^2 = \vec{\omega}_2^2 = 0: \quad P_z^{(1)}(t) &= \gamma t \exp(-\gamma t) \\ \text{b) } \vec{\omega}_1^2 = 0, \vec{\omega}_2^2 > 0: \quad P_z^{(1)}(t) &= \left[\frac{\omega_{2z}^2}{\vec{\omega}_2^2} t + \frac{\vec{\omega}_2^2 - \omega_{2z}^2}{\vec{\omega}_2^2} \frac{1}{|\vec{\omega}_2|} \sin(|\vec{\omega}_2|t) \right] \gamma \exp(-\gamma t) \\ \text{c) } \vec{\omega}_1^2 > 0, \vec{\omega}_2^2 = 0: \quad P_z^{(1)}(t) &= \left[\frac{\omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} t + \frac{\vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \frac{1}{|\vec{\omega}_1|} \sin(|\vec{\omega}_1|t) \right] \gamma \exp(-\gamma t) \\ \text{d) } \vec{\omega}_1^2 = \vec{\omega}_2^2 > 0: \quad P_z^{(1)}(t) &= \left[\frac{\omega_{2z}\omega_{1z}}{\vec{\omega}_1^2} t + \left(1 - \frac{\omega_{2z}\omega_{1z}}{\vec{\omega}_1^2} \right) \frac{1}{|\vec{\omega}_1|} \sin(|\vec{\omega}_1|t) \right] \gamma \exp(-\gamma t) \\ &\quad + \frac{\omega_{2z}^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{1z}\omega_{2z} - \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}\omega_{2z}}{2|\vec{\omega}_1|^3} \\ &\quad \cdot \{ \sin(|\vec{\omega}_1|t) - |\vec{\omega}_1|t \cos(|\vec{\omega}_1|t) \} \gamma \exp(-\gamma t) \end{aligned} \quad (C.27)$$

Anhang D

Überlegungen zum longitudinalen “time-dependent” RTF-Modell

D.1 Herleitung der vereinfachten Modellgleichung

Wie in Abschnitt 4.5.1 dargestellt wird, ist diese Erweiterung des RTF-Modell durch die allgemeine Prozeßgleichung

$$\tilde{P}^\lambda(s) = \left\{ \tilde{P}^\gamma(s + \lambda) \right\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \left(\underline{1} - \lambda \left\{ \tilde{P}^\gamma(s + \lambda) \right\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \right)^{-1} \cdot \vec{S}_0 \quad (\text{D.1})$$

charakterisiert. $\{\tilde{P}^\gamma(s)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}$ bezeichnet die Matrixdarstellung der gemittelten Lösung des RTF-Prozesses (4.5).

Die einzelnen Komponenten $\tilde{P}_{ij}^\gamma(s)$ können mittels algebraischer Umformungen mit dem Programmpaket “REDUCE” explizit dargestellt werden. Eine nähere Betrachtung verdeutlicht, daß diese durch eine Summe von Bruchtermen des folgenden generellen Typs bestimmt sind ¹.

1. Off-Diagonal-Elemente $i \neq j$:

In jedem Summanden N_l von $\tilde{P}_{ij}^\gamma(s)$ existiert mindestens ein Index k , so daß

$$N_l \sim z(s, \gamma) \omega_{1i}^{a_i} \omega_{2i}^{b_i} \omega_{1j}^{a_j} \omega_{2j}^{b_j} \frac{\omega_{1k}^{a_k} \omega_{2k}^{b_k}}{f(\vec{\omega}_1^2, \vec{\omega}_2^2; \gamma) - (s + \gamma)^2 \gamma^2 (\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2)^2 - \gamma^2 (\gamma^2 + \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2} \quad (\text{D.2})$$

mit den zugehörigen Bedingungen $a_m = 0, 1, 2 \wedge b_m = 0, 1, 2$ ($m = i, j, k$) und $(a_k + b_k) \equiv \text{ungerade}$ für die einzelnen Indizes $k \neq i \neq j$.

¹Eine ausführliche Darstellung aller Matrixelemente würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen; ein erster Vergleich ist aber über die Darstellung von $P_{xx}^\gamma(s) = g(s + \gamma) / \{2h(s + \gamma)\}$ in (C.11 - C.13) möglich.

2. Diagonal-Elemente $i = j$:

Auch diese Komponenten werden durch den Typ (D.2) bestimmt. Abweichend gilt jedoch die Indizierungsbedingung, daß alle $(a_m + b_m) \equiv$ gerade sind.

Nunmehr wird beispielsweise das Integral

$$A := \int_{-a}^a d\omega_{1i} \int_{-a}^a d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i}}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2} w(\omega_{1i}, \omega_{2i}) \quad (D.3)$$

näher betrachtet, wobei $w(\omega_{1i}, \omega_{2i})$ eine symmetrische Verteilung in den Frequenzen ω_{1i} , ω_{2i} darstellen soll. Eine Aufspaltung der Integrale

$$\begin{aligned} A &= \underbrace{\int_0^a d\omega_{1i} \int_0^a d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i} w(\omega_{1i}, \omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2}}_{\equiv I} \\ &+ \underbrace{\int_{-a}^0 d\omega_{1i} \int_0^a d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i} w(\omega_{1i}, \omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2}}_{\equiv II} \\ &+ \underbrace{\int_0^a d\omega_{1i} \int_{-a}^0 d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i} w(\omega_{1i}, \omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2}}_{\equiv III} \\ &+ \underbrace{\int_{-a}^0 d\omega_{1i} \int_{-a}^0 d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i} w(\omega_{1i}, \omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2}}_{\equiv IV} \end{aligned} \quad (D.4)$$

und die Variablentransformationen $(\omega_{1i} \rightarrow -\omega_{1i})$, $(\omega_{2i} \rightarrow -\omega_{2i})$ in den Termen III und IV verdeutlichen, daß das Integral (D.3) aus Symmetriegründen verschwindet.

$$\begin{aligned} III &= \int_0^a (-d\omega_{1i}) \int_a^0 (-d\omega_{2i}) \frac{-\omega_{1i} w(-\omega_{1i}, -\omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (-\omega_{1i} + \omega_{2i})^2 - (1 + (-\omega_{1i})(-\omega_{2i}))^2} \\ &= - \int_{-a}^0 d\omega_{1i} \int_0^a d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i} w(\omega_{1i}, \omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2} \\ &= -II \end{aligned} \quad (D.5)$$

$$\begin{aligned} IV &= \int_a^0 (-d\omega_{1i}) \int_a^0 (-d\omega_{2i}) \frac{-\omega_{1i} w(-\omega_{1i}, -\omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (-\omega_{1i} + \omega_{2i})^2 - (1 + (-\omega_{1i})(-\omega_{2i}))^2} \\ &= - \int_0^a d\omega_{1i} \int_0^a d\omega_{2i} \frac{\omega_{1i} w(\omega_{1i}, \omega_{2i})}{f(\omega_{1i}^2, \omega_{2i}^2) - (\omega_{1i} - \omega_{2i})^2 - (1 + \omega_{1i}\omega_{2i})^2} \\ &= -I \end{aligned}$$

Diese Punktsymmetrie resultiert daher, daß alle Beiträge des Nenners sowie die Verteilungsfunktion gerade unter dem kombinierten Austausch von $(\omega_{1i}, \omega_{2i}) \rightarrow (-\omega_{1i}, -\omega_{2i})$ sind, während sich der Zähler wie eine ungerade Funktion verhält. Zu beachten ist, daß

die Variablensubstitution gleichzeitig in den i -ten Komponenten von $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ vorgenommen werden muß.

Ein Vergleich mit der Darstellung (D.2) verdeutlicht, daß die jeweiligen Terme die grundsätzliche Form des Integrals A in (D.3) besitzen. Da in den einzelnen Summanden der Nichtdiagonalelemente für jeweils einen Index k die Bedingung " $a_k + b_k$ ungerade" erfüllt ist, bilden diese im obigen Sinne eine ungerade Funktion. Demgegenüber sind die einzelnen Beiträge zu den Diagonalelementen als gerade Funktion zu verstehen, da für alle $m \in (x, y, z)$ " $a_m + b_m$ " eine gerade natürliche Zahl ist.

Die Annahme einer symmetrischen Frequenzverteilung mit $\langle \omega_{nx} \rangle = \langle \omega_{ny} \rangle = 0$ und beliebigem $\langle \omega_{nz} \rangle > 0$ ($n = 1, 2$) führt dann auf die folgende Matrixdarstellung

$$\{\underline{\tilde{P}}^\gamma(s)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \equiv \begin{pmatrix} P_{xx}(s) & P_{xy}(s) & 0 \\ P_{yx}(s) & P_{yy}(s) & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz}(s) \end{pmatrix} \quad (D.6)$$

- Die Komponenten des x - y -Unterraumes sind von Null verschieden, da mindestens ein Summand ausschließlich von den z -Komponenten der Frequenzen $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ bestimmt ist. Für diese können die Schlußfolgerungen aus der Herleitung von (D.5) nicht angewendet werden, da $\langle \omega_z \rangle > 0$.
- Da die einzelnen Summanden der Matrixelemente $\tilde{P}_{iz}^\gamma(s)$ bzw. $\tilde{P}_{zi}^\gamma(s)$ ($i = x, y$) ausschließlich durch die x - und y -Komponenten der Frequenzen im Zähler bestimmt sind, verschwinden diese Beiträge und somit auch die Matrixelemente.
- Da die Diagonalelemente aber "gerade" sind, liefert die Mittelung immer ein von Null verschiedenes Ergebnis.
- Wird alternativ eine Verteilung $w(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2)$ mit $\langle \vec{\omega}_1 \rangle = \langle \vec{\omega}_2 \rangle = 0$ gewählt, ist die Matrix $\{\underline{\tilde{P}}^\gamma\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}$ vollständig diagonal.

Wie leicht zu erkennen ist, ist die Matrix $(\underline{1} - \lambda \{\underline{\tilde{P}}^\gamma\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2})$ sowie ihr Inverses ebenfalls durch den grundsätzlichen Typ (D.6) charakterisierbar. So ist die Entwicklung der longitudinalen Polarisation nach (D.1) vollkommen vom x - y -Unterraum entkoppelt. Mit der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ ergibt sich dann die Prozeßgleichung für die longitudinale Polarisation im "time-dependent" RTF-Modell zu

$$\tilde{P}_z^\lambda(s) = \{\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \left(1 - \lambda \{\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2} \right)^{-1} \quad (D.7)$$

D.2 Diskussion der Prozeßgleichung (D.7)

Bei der näheren Diskussion der Gleichung (D.7) muß berücksichtigt werden, daß keine explizite Lösung für die gemittelte Polarisation $\{\underline{\tilde{P}}^\gamma(s)\}_{\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2}$ bekannt ist. Bei der Auswertung interessierender Fragestellungen (Langzeitverhalten, Grenzfälle großer bzw. kleiner

Sprung- und Übergangsraten etc.) muß man sich auf den Term $\underline{\underline{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda)$ beschränken. In der einfachsten Form ist dieser gemäß der Beziehungen (C.11 - C.13) durch

$$\underline{\underline{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda) = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^5 g_i(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma)(s + \gamma + \lambda)^i \right] \left[\sum_{j=0}^3 h_{2j}(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2; \gamma)(s + \gamma + \lambda)^{2j} \right]^{-1} \quad (D.8)$$

bestimmt. Vorteilhaft erweist sich diese Darstellung in einer vollständigen Auswertung der Prozeßgleichung (D.7). So braucht beispielsweise der Summand $\varepsilon = \gamma + \lambda$ in den Potenztermen nicht weiter berücksichtigt werden, da er aufgrund des "Dämpfungsgesetzes" (A.3) [151] im Zeitraum nur den zusätzlichen Faktor $\exp(-\varepsilon t)$ liefert. Die Anwendung dieser Gesetzmäßigkeit führt andererseits in einigen Betrachtungen zu fehlerhaften Ergebnissen, da ein wichtiger Entwicklungsparameter unbetrachtet bleibt. Z.B. führt der Faktor $\exp(-\varepsilon t)$ in der unten dargestellten Langzeitentwicklung für $t > 1/\varepsilon$ zu einer Multiplikation mit Null.

Hinsichtlich dieser Problematik werden alle Beiträge $\sim (s + \varepsilon)^i$ in (D.8) explizit ausgewertet. Ein erneutes Aufsummieren nach Potenzen in s liefert folgende alternative Darstellung

$$\underline{\underline{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda) = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^5 a_i(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) s^i \right] \left[\sum_{j=0}^6 b_j(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) s^j \right]^{-1} \quad (D.9)$$

Die Koeffizienten ergeben sich aus den Definitionen (C.13) zu

$$\begin{aligned} a_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= g_0 + \varepsilon g_1 + \varepsilon^2 g_2 + \varepsilon^3 g_3 + \varepsilon^4 g_4 + \varepsilon^5 g_5 \\ a_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= g_1 + 2\varepsilon g_2 + 3\varepsilon^2 g_3 + 4\varepsilon^3 g_4 + 5\varepsilon^4 g_5 \\ a_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= g_2 + 3\varepsilon g_3 + 6\varepsilon^2 g_4 + 10\varepsilon^3 g_5 \\ a_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= g_3 + 4\varepsilon g_4 + 10\varepsilon^2 g_5 \\ a_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= g_4 + 5\varepsilon g_5 \\ a_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= g_5 \\ b_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= h_0 + \varepsilon^2 h_2 + \varepsilon^4 h_4 + \varepsilon^6 \\ &= (\varepsilon^2 - \gamma^2)^3 + \varepsilon^2 [\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - \gamma^2 (\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2)^2] + \varepsilon^4 (\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2) \\ &\quad - \gamma^2 (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2 - 2\gamma^4 \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 \\ b_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= 2\varepsilon [h_2 + 2\varepsilon^2 h_4 + 3\varepsilon^4] \\ &= 2\varepsilon [\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - \gamma^2 (\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2)^2 + 3(\varepsilon^2 - \gamma^2)^2 + 2\varepsilon^2 (\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2)] \\ b_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= h_2 + 6\varepsilon^2 h_4 + 15\varepsilon^4 \\ b_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= 4\varepsilon h_4 + 20\varepsilon^3 \\ b_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= h_4 + 15\varepsilon^2 \\ b_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= 6\varepsilon \\ b_6(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \gamma, \lambda) &= 1 \end{aligned} \quad (D.10)$$

Da die Koeffizienten g_i und h_j von λ unabhängig sind, ist es nicht möglich, diese Beziehungen durch explizites Aufsummieren der einzelnen Beiträge zu vereinfachen. Auch die alternativen Beziehungen für b_0 und b_1 stellen keine wesentliche Vereinfachung dar — sie dienen im wesentlichen einer besseren Handhabung in der Programmierung.

Nähere analytische Hinweise über den Prozeßverlauf in diesem erweiterten RTF-Modell findet man durch die Betrachtung einiger Spezialfälle, die zudem die Konsistenz des Modells zu früheren Rechnungen verdeutlichen.

Ohne Übergangsprozeß ($\lambda = 0$)

Trivialerweise entspricht diese Parameterwahl dem eigentlichen RTF-Modell. Hierbei lassen sich die jeweiligen Terme durch Einsetzen der Koeffizienten g_i, h_j stark vereinfachen.

$$\begin{aligned}
 a_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 4\gamma^3(\omega_{1z} + \omega_{2z})^2 + \gamma(\omega_{1z}\vec{\omega}_2 + \omega_{2z}\vec{\omega}_1)^2 \\
 a_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 2\gamma^2(\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2)^2 + 8\gamma^2(\omega_{1z} + \omega_{2z})^2 - 8\gamma^2\omega_{1z}\omega_{2z} + \omega_{1z}^2\vec{\omega}_2^2 + \omega_{2z}^2\vec{\omega}_1^2 \\
 a_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 16\gamma^3 + 5\gamma(\omega_{1z} + \omega_{2z})^2 - 8\gamma\omega_{1z}\omega_{2z} + 2\gamma(\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2) + \gamma(\vec{\omega}_1 - \vec{\omega}_2)^2 \\
 a_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 24\gamma^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 + \omega_{1z}^2 + \omega_{2z}^2 \\
 a_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 12\gamma \\
 a_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 2 \\
 b_0(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= \gamma^2 [\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 - (\vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2)^2] \\
 b_1(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 2\gamma\vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 + 2\gamma^3(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)^2 \\
 b_2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= \vec{\omega}_1^2 \vec{\omega}_2^2 + 2\gamma^2 \vec{\omega}_1 \cdot \vec{\omega}_2 + 5\gamma^2(\vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2) \\
 b_3(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 8\gamma^3 + 4\gamma(\vec{\omega}_2^2 + \vec{\omega}_1^2) \\
 b_4(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 12\gamma^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2 \\
 b_5(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 6\gamma \\
 b_6(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \lambda) &= 1
 \end{aligned} \tag{D.11}$$

Reiner Übergangsprozeß ($\gamma = 0$)

In diesem Grenzfall läßt sich die aus (D.9) erhaltene gebrochen-rationale Funktion mit "REDUCE" in die Partialsummen

$$\begin{aligned}
 \tilde{P}_{zz}^\gamma(s + \lambda)|_{\gamma=0} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \frac{1}{s + \lambda} + \frac{\vec{\omega}_1^2 - \omega_{1z}^2}{\vec{\omega}_1^2} \frac{s + \lambda}{(s + \lambda)^2 + \vec{\omega}_1^2} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_{2z}^2}{\vec{\omega}_2^2} \frac{1}{s + \lambda} + \frac{\vec{\omega}_2^2 - \omega_{2z}^2}{\vec{\omega}_2^2} \frac{s + \lambda}{(s + \lambda)^2 + \vec{\omega}_2^2} \right)
 \end{aligned} \tag{D.12}$$

zerlegen. Da die Frequenzmittelungen jeweils unabhängig über $\vec{\omega}_1$ und $\vec{\omega}_2$ durchgeführt

werden, erhält man aus (D.7) — wie erwartet — die Polarisationsentwicklung im "strong-collision" Modell von Hayano et al. [109].

$$\tilde{P}_z^\lambda(s) = \frac{f_z(s + \lambda)}{1 - \lambda f_z(s + \lambda)} \quad (\text{D.13})$$

mit $f_z(s) = \left\{ \tilde{P}_{zz}^\gamma(s) |_{\gamma=0} \right\}_{\omega_1, \omega_2}$.

Unter Berücksichtigung einer Gaußverteilung folgt speziell für den Nullfeldfall, d.h. für $\langle \omega_1 \rangle = 0$ mit der Varianz σ

$$f_z(s) = \frac{1}{3s} + \frac{2s}{3\sigma^2} \left[1 - \sqrt{\pi} z \exp(z^2) \underbrace{(1 - \text{erf}(z))}_{\text{erfc}(z)} \right] \quad (\text{D.14})$$

mit $z := s/(\sqrt{2}\sigma)$ und der Error-Funktion aus (A.17).

Aus dieser Beziehung können einfache asymptotische Lösungen des "strong-collision" Modells für große und kleine Übergangsraten hergeleitet werden. Diese Langzeitentwicklungen werden durch die Beiträge kleiner s -Werte im Laplace-Raum bestimmt.

A) Kleine Übergangsrate:

Mit der Entwicklung

$$\begin{aligned} \exp(x^2) \text{erfc}(x) &= \left(1 + \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^4) \right) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} [x - x^3/3 + \mathcal{O}(x^5)] \right) \\ &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x + \mathcal{O}(x^2) \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

für kleine Argumente x [131] folgt aus der Beziehung (D.14), in diesem Grenzfall langsamer Sprungprozesse, für $\hat{s} = s + \lambda \ll 1$ zu

$$f_z(\hat{s}) \approx \frac{1}{3\hat{s}} - \frac{\sqrt{2\pi}}{3\sigma^3} \underbrace{\left[\hat{s}^2 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\hat{s}^3}{\sqrt{2}\sigma} + \mathcal{O}(\hat{s}^4) \right]}_{\ll 1} \approx \frac{1}{3\hat{s}} \quad (\text{D.16})$$

In einfacher Weise führt die inverse Laplace-Transformation von (D.13) auf den asymptotisch einfach-exponentiellen Zerfall

$$P_z^\lambda(t) = \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2}{3}\lambda t\right) \quad (\text{D.17})$$

B) Große Übergangsrate:

Für komplexe Variablen z mit $|z| \rightarrow \infty$ und $|\arg(z)| < \frac{3}{4}\pi$ gilt alternativ die "asymptotische Entwicklung" [131]

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi} z \exp(z^2) \text{erfc}(z) &\approx 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1 \cdot 3 \cdots (2m-1)}{(2z^2)^m} \\ &\approx 1 - \frac{1}{2z^2} + \frac{3}{4z^4} - \mathcal{O}(z^{-6}) \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

Mit der Substitution $z = \hat{s}/(\sqrt{2}\sigma)$ kann diese Approximation auf die Beziehung (D.14) angewendet werden

$$f_z(\hat{s}) = \frac{1}{\hat{s}} - \frac{2\sigma^2}{\hat{s}^3} + \mathcal{O}(\hat{s}^{-5}) \quad (\text{D.19})$$

und man erhält aus (D.13) die Polarisation im Laplace-Raum zu

$$\tilde{P}_z^\lambda(s) = \frac{s^2 + 2\lambda s + \lambda^2 - 2\sigma^2}{s^3 + 2\lambda s^2 + \lambda^2 s + 2\lambda\sigma^2} \quad (\text{D.20})$$

Beschränkt man sich im Rahmen des Grenzfalles großer Übergangsraten und langer Zeiten auf die Beiträge erster (nullter) Ordnung in s im Nenner (Zähler), folgt ebenfalls ein einfach-exponentieller Relaxationsabfall mit

$$P_z^\lambda(t) = \left(1 - \frac{2\sigma^2}{\lambda^2}\right) \exp\left(-\frac{2\sigma^2}{\lambda}t\right) \quad (\text{D.21})$$

Betrachtung des Grenzfalles ($\lambda \gg \gamma \gg |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|, s$):

Um einen geeigneten Näherungsausdruck in diesem Grenzfall zu gewinnen, werden

1. alle Beiträge höherer Ordnung in λ mitgenommen,
2. innerhalb einer Ordnung von λ weitere Näherungen entsprechend der obigen Problemstellung vorgenommen.

Beschränkt man sich in den Koeffizienten a_i, b_j auf die Beiträge vierter und höherer Ordnung in λ , ergibt sich die Polarisation aus (D.9) zu

$$\tilde{P}_{zz}^\gamma(s + \lambda) = \frac{5s + 6\gamma + \lambda}{15s^2 + 6[5\gamma + \lambda]s + 3\gamma^2 + (3\gamma + \lambda)^2 + \vec{\omega}_1^2 + \vec{\omega}_2^2} \quad (\text{D.22})$$

Unter der zusätzlichen Annahme $|\vec{\omega}_1^2|, |\vec{\omega}_2^2| \ll \gamma s$ kann die Frequenzabhängigkeit in (D.22) und somit die Mittelung über $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ in (D.7) vernachlässigt werden. Mit dem Näherungsansatz

$$\tilde{P}_{zz}^\gamma(s + \lambda) = \frac{6\gamma + \lambda}{6[5\gamma + \lambda]s + 3\gamma^2 + (3\gamma + \lambda)^2} \quad (\text{D.23})$$

im "Langzeitlimit" liefert das "time-dependent" RTF-Modell (D.7)

$$\tilde{P}_z^\lambda(s) = \frac{1}{6} \frac{6\gamma + \lambda}{5\gamma + \lambda} \frac{1}{s + 2\gamma^2/(5\gamma + \lambda)} \quad (\text{D.24})$$

Dies entspricht einem einfach-exponentiellen Polarisationsabfall mit der Relaxationsrate

$$T_1^{-1} = 2 \frac{\gamma^2}{5\gamma + \lambda} \quad (\text{D.25})$$

D.3 Die Langzeitentwicklung im "time-dependent" RTF-Modell

Wie bekannt, wird die Polarisierung in ihrem Langzeitverhalten durch die Beiträge kleiner s -Werte aus der Laplace-Transformierten $\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda)$ (D.9) bestimmt. Hinsichtlich einer asymptotischen Entwicklung werden in der Darstellung

$$\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda) = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=0}^5 a_i s^i \right] \left[\sum_{j=0}^6 b_j s^j \right]^{-1} \quad (\text{D.26})$$

in der Näherung $s \ll \varepsilon$ nur die Terme bis zur ersten Ordnung $\mathcal{O}(s)$ im Zähler und zweiter Ordnung $\mathcal{O}(s^2)$ im Nenner berücksichtigt. So wird der Ansatz

$$\underline{\tilde{P}}_{zz}^\gamma(s + \lambda) \approx \frac{1}{2} \frac{a_0 + a_1 s}{b_0 + b_1 s + b_2 s^2} \quad (\text{D.27})$$

für die weitere Auswertung des "time-dependent" RTF-Modell im Langzeitbereich wichtig.

Grundsätzlich sind das allgemeine RTF-Modell² und der Ansatz zweier Sprungraten (siehe S. 110) auch in der allgemeinen Form (D.26) darstellbar. Die Unterschiede liegen nur in den abweichenden Beziehungen für die Koeffizienten a_i, b_j in Abhängigkeit der wesentlichen Parameter (Frequenzen, Sprungraten). So findet der Näherungsausdruck (D.27) in entsprechender Weise auch in der Diskussion des asymptotischen Polarisationsverhaltens dieser Modelle in den Kapiteln 4 und 5 Anwendung. Hinsichtlich des Gültigkeitsbereiches dieses Ausdruckes muß aber berücksichtigt werden, daß die Polarisation neben der Variablen s (bzw. t) von weiteren Parametern abhängt. Für bestimmte Kombinationen dieser Parameterwerte können aber vernachlässigte Beiträge aus den Termen $\sim s^3$ im Nenner (bzw. $\sim s^2$ im Zähler) von (D.26) größenordnungsmäßig die gleiche Wichtigkeit erlangen wie die in (D.27) berücksichtigten Koeffizienten.

Die Diskussion dieser Problemstellung für das "time-dependent" RTF-Modell vereinfacht sich, wenn die einzelnen Beiträge bzw. Koeffizienten in (D.9) und (D.10) mit $\varepsilon = \gamma + \lambda$ skaliert werden. Die Abschätzungen können dann auf die Grenzfälle $|\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2| \ll \varepsilon$ — im folgenden der Fall [I] — und $|\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2| \gg \varepsilon$ (Fall [II]) beschränkt werden. Zusätzlich muß zwischen $\gamma \ll \varepsilon$ oder $\gamma \leq \varepsilon$ unterschieden werden.

Für $\gamma \ll \varepsilon$ zeigt sich, daß die Beziehung (D.27) in beiden Fällen [I] und [II] die Langzeitentwicklung der Polarisierung geeignet approximieren kann. Verworrener sieht die Situation aus, wenn mit $\lambda \rightarrow 0$ auch $\varepsilon \geq \gamma$ gilt. Wie auf S. 161 diskutiert wird, ist in diesem Grenzfall das allgemeine RTF-Modell prozeßbestimmend. Eine entsprechende Untersuchung der zugehörigen Koeffizienten (D.11) zeigt, daß sich die Parameterwahl [II] mit $|\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2| \gg \varepsilon \simeq \gamma$ ebenfalls als unproblematisch darstellt. Die Näherung (D.26) ist weiterhin unter der einzigen Bedingung $s \gg \varepsilon$ gültig. Probleme treten jedoch im Bereich des "motional narrowing" für $|\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2| \ll \varepsilon \simeq \gamma$ auf, wo z.B. Beiträge aus $b_3 s^3$

²Wie auf S. 161 dargestellt ist, ergibt sich dieses im Parameterfall $\gamma = 0$.

(im Nenner) größer werden wie Summanden aus $b_2 s^2$ etc.³. Ausgleichbar ist dies durch die Mitnahme dieser Terme im Näherungsansatz⁴ (D.27) bzw. durch Erweiterung der Gültigkeitsbedingung auf

$$\gamma^3 s \ll |\vec{\omega}_1|^4, |\vec{\omega}_2|^4 \quad (\text{D.28})$$

Der Einfluß der vernachlässigten Glieder gewinnt in dem Maße an Bedeutung, je weiter man in den Bereich des "motional narrowing" "vordringt"⁵. Vorsicht ist vor allem geboten, wenn die vernachlässigten Beiträge in die Größenordnung der Terme niedrigster Ordnung in s in (D.27) gelangen, und somit das grundsätzliche asymptotische Lösungsverhalten in gleichem Maße bzw. sogar stärker beeinflussen können.

Deutlich wird diese Problematik bei der allgemeinen Herleitung der Kubo-Toyabe-Lösung als Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$ (für $\lambda = 0$); mit Hilfe der Näherung (D.27) und den Koeffizienten aus (D.11) ist dies nicht möglich. Statt dessen müssen alle Terme $\sim \gamma^3$ im Nenner und Zähler von (D.9) in dem relevanten Ansatz berücksichtigt werden. Die entsprechenden Summanden aus den Koeffizienten a_0, a_2, b_1 und b_3 in (D.11) führen in der Näherung $\gamma \gg s, |\vec{\omega}_1|, |\vec{\omega}_2|$ auf

$$\begin{aligned} P_z(s) &= \frac{(\omega_{1z} + \omega_{2z})^2 + 4s^2}{(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)^2 s + 4s^3} \\ &= \frac{(\omega_{1z} + \omega_{2z})^2}{(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)^2} \frac{1}{s} + \frac{[(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)^2 - (\omega_{1z} + \omega_{2z})^2]}{(\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)^2} \frac{4s}{4s^2 + (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)^2} \end{aligned} \quad (\text{D.29})$$

Die inverse Laplace-Transformation führt dann auf die Kubo-Toyabe-Lösung⁶ für das Summenfeld $\vec{\omega}_{res} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2)/2$

$$P_z(t) = \frac{\omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} + \frac{\vec{\omega}_{res}^2 - \omega_{res,z}^2}{\vec{\omega}_{res}^2} \cos(|\vec{\omega}_{res}|t) \quad (\text{D.30})$$

Die Polarisation $\tilde{P}_{zz}^\gamma(s + \lambda)$ ist vor der Auswertung des "time-dependent" RTF-Modells (D.7) über die Frequenzen $\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2$ zu mitteln; so dient der Näherungsansatz (D.27) ausschließlich der Vereinfachung und Rechenzeiterparnis in der numerischen Berechnung. Unter Berücksichtigung der oben diskutierten Näherungsproblematik kann diese Beziehung aber im Spezialfall $\lambda = 0$, d.h. für das allgemeine RTF-Modell, näher ausgewertet werden. So läßt sich die gebrochen-rationale Funktion (D.27) mit den Nennernullstellen

$$s_{1,2} = \frac{1}{2b_2} \left[-b_1 \pm \sqrt{b_1^2 - 4b_0b_2} \right] \quad (\text{D.31})$$

³Ähnliche Abschätzungen ergeben sich auch für die Beiträge im Zähler.

⁴Gleichzeitig können die weniger wichtig gewordenen Terme vernachlässigt werden.

⁵Für festes s und γ , wie bei den Rechnungen in Kapitel 5, bedeutet dies eine Verkleinerung der Frequenzwerte.

⁶Vergleiche hierzu die Gleichungen (C.17) bzw. (2.78).

in den Zeitraum transformieren. Mit den in (D.11) gegebenen Koeffizienten folgt die Polarisation zu

$$P_z^\lambda(t) = \frac{1}{2b_2} \left\{ \frac{a_0}{s_1 - s_2} [\exp(s_1 t) - \exp(s_2 t)] + \frac{a_1}{s_1 - s_2} [s_1 \exp(s_1 t) - s_2 \exp(s_2 t)] \right\} \quad (\text{D.32})$$

In der Diskussion dieser Gleichung für den RTF-Prozeß im Langzeitverhalten im Kapitel 5 sind, neben den obigen Parameterbedingungen, die folgenden Punkte zu beachten:

1. Die Nullstellenberechnung in (D.31) ist für $b_2 = 0$ nicht definiert. Gemäß (D.11) ist dies gleichbedeutend mit $\vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_2 = 0$. Hierfür folgt aber allgemein (auch ohne Näherung), daß $P_z(t) \equiv 1$, $\forall t$.
2. Eine negative oder verschwindende Determinante ($b_1^2 - 4b_0b_2$) in (D.31) hat keinen Einfluß auf die grundsätzliche Herleitung der Beziehung (D.32). Aufgrund der komplexwertigen bzw. entarteten Nullstellen führt dies ausschließlich auf eine modifizierte Darstellung von (D.32).

Anhang E

Herleitung der diversen random walk Modelle

In den folgenden Überlegungen wird der random walk der Spinteilchen auf einer linearen Kette diskutiert. Jeder Platz der Kette wird durch eine charakteristische Rotationsmatrix $\underline{\Omega}_i$ bzw. Larmorfrequenz $\tilde{\omega}_i$ bestimmt. Mit der Annahme eines diskreten random walks erfolgen die Sprünge instantan nach einer konstanten Wartezeit $\tau = 1/\gamma$. Dieser so definierte Bewegungsprozeß wird im Rahmen des allgemeinen Modellansatzes (2.93) durch die Prozeßgleichung

$$\vec{P}(t_n) = \left\{ \left\langle \underline{P}_n(\underline{\Omega}, \tau) \right\rangle_{RW} \right\}_{\text{Subsysteme}} \cdot \vec{S}_0 \quad (\text{E.1})$$

mit der Polarisationsmatrix

$$\underline{P}_n(\underline{\Omega}, \tau) = \prod_{i=1}^n \exp(\underline{\Omega}_i \tau) \quad (\text{E.2})$$

beschrieben. Entsprechend der Konvention zum transversalen Modell in Kapitel 3.3 bezeichnet $\vec{P}(t_n)$ die Polarisation zum Zeitpunkt $t_n = n\tau$ unmittelbar vor dem n -ten Sprung. Demnach haben die Spins bei den $(n-1)$ -Sprüngen bis zu n verschiedene Plätze besucht. Ist die Ensemblemittelung wieder durch die Mittelung über alle auftretenden Frequenzen gegeben, erstreckt sich die random walk Mittelung über die Anzahl r der in diesem $(n-1)$ -Schritt random walk tatsächlich besuchten Plätze.

In diesem Zusammenhang ist die von Weiss und Rubin [156] eingeführte "Spanverteilung" $W_n(\mathbf{r})$ für die random walk Mittelung von Bedeutung. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Spanlänge r_l in Richtung l nach dem n -ten Schritt eines d -dimensionalen, diskreten random walks. Hierbei definieren sie den Span $\mathbf{r}$ als die kleinste, "rechteckige" Box mit der Seitenlänge r_l ($l = 1, \dots, d$). Abweichend von der in [156] hergeleiteten Verteilungsfunktion im eindimensionalen Fall findet eine Darstellung für $W_n(r)$ Anwendung, die von Anlauf [159] vorgestellt wurde.

$$W_n(r) = T_r - 2T_{r+1} + T_{r+2} \quad (\text{E.3})$$

Hierbei geht die Definition

$$T_r = \frac{2}{r} \sum_{m=1}^{r-1'} \cos^n \left(\frac{m\pi}{r} \right) \cot^2 \left(\frac{m\pi}{2r} \right) \quad (\text{E.4})$$

ein. Der Strich an der Summe bedeutet, daß die Summation nur über ungerade Indizes vorgenommen wird.

Bei der Diskussion des random walk Prozesses muß die genaue Bezeichnungswahl beachtet werden. Z.B. definiert Anlauf den Span r_A als die Anzahl der verschiedenen besuchten Plätze während des n -Schritt random walk; der Fall $r_A = 1$ tritt ausschließlich im Nullschritt random walk auf, der genau einen Platz, den Startpunkt, besucht. Im Gegensatz hierzu bezeichnen Weiss und Rubin [156] mit dem Span r_{WR} — wie oben angegeben — den Abstand zwischen dem Startpunkt und dem entferntesten besuchten Punkt. Mit der Beziehung $r_A = r_{WR} + 1$ stimmt dann die Verteilung $W_n(r)$ aus (E.3) mit der entsprechenden Definition in [159] überein.

Wie Anlauf aber bemerkt, weist das exakte Resultat (E.3) für die Spanverteilung einige unpraktische Eigenschaften auf. Unter anderem wird die Berechnung konkreter Wahrscheinlichkeiten durch das Auftreten trigonometrischer Funktionen erschwert, die auf dem Computer zu erheblichen Zeitverlusten führen. So leitet er eine alternative Formel her, die für die numerische Auswertung besser geeignet scheint. Neben zeitsparender und genauerer Integerarithmetik treten nur noch relativ leicht zu berechnende Binomialkoeffizienten auf.

Einfachere Darstellungen für die Spanverteilung lassen sich im Grenzfall großer Schrittzahlen n gewinnen. So leiten Weiss und Rubin folgende Näherungsformel her, die für $r \geq \sqrt{n}$ schnell konvergent ist

$$W_n(r) = \frac{8}{\sqrt{2n\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} j^2 \exp \left(-\frac{z^2}{2} j^2 \right) \quad , \quad z = \frac{r+1}{\sqrt{n}} \quad (\text{E.5})$$

In einer expliziten Berechnung sind ausschließlich die ersten Glieder in j zu berücksichtigen.

Generell ist diese Reihenentwicklung auch für alle $r < \sqrt{n}$ gültig, jedoch nimmt die Konvergenz für fallendes r immer stärker ab. Für diesen Parameterbereich ergibt sich aber durch Umgruppierung etc. [156, 159, 161] der verschiedenen Reihenglieder in (E.5) die Reihendarstellung

$$W_n(r) = \frac{8}{z^3 \sqrt{n}} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{(2m+1)^2 \pi^2}{z^2} - 1 \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \left\{ \frac{(2m+1)\pi}{z} \right\}^2 \right) \quad (\text{E.6})$$

Diese asymptotische Näherungsformel konvergiert nunmehr sehr gut für alle $r \leq \sqrt{n}$. Wie Anlauf in [159] darstellt, kann schon der erste Term der Reihe (mit $m = 0$) die Funktion in diesem Grenzfall kleiner r quantitativ recht gut beschreiben.

Um im weiteren die random walk Mittelung ausführen zu können, muß untersucht werden, wie sich der wiederholte Besuch auf den r verschiedenen Plätzen in der Polarisationsmatrix (E.2) auswirkt. In dieser Hinsicht werden zwei Modelle diskutiert, die sich in der generellen Auswahl der Rotationsmatrix $\underline{\Omega}_i$ auf dem Platz i der linearen Kette unterscheiden. Mit der Anfangsbedingung $\vec{S}_0 = \vec{e}_z$ wird speziell die longitudinale Polarisation untersucht.

E.1 Unabhängige Mittelung

In einem ersten Ansatz sind die einzelnen Frequenzen $\vec{\omega}_i$ unkorreliert. Beim ersten Besuch auf Platz i wird die Frequenz $\vec{\omega}_i$, unabhängig von der letzten Frequenz $\vec{\omega}_{i-1}$, aus einer Gaußverteilung $w(\vec{\omega})$ gemäß (B.1) gezogen. In Analogie zum "strong-collision" Modell nach Kehr [95] bzw. Hayano [109] läßt sich die Frequenzmittelung über das Ensemble der Subsysteme in (E.1) prinzipiell über jeden Faktor $\underline{T} = \exp(\underline{\Omega}_i)$ einzeln ausführen.

Für das weitere Vorgehen ist es illustrativ, diesen Term $\underline{T}$ bzw. $\{\underline{T}\}_{\vec{\omega}}$ explizit zu diskutieren. Da sich Matrizen wie einfache Variablen in den Laplace-Raum überführen lassen, folgt für die Laplace-Transformierte

$$\mathcal{L}\{\exp(\underline{\Omega}t)\}(s) \equiv \frac{1}{s\underline{1} - \underline{\Omega}} \equiv \underline{T}(s) \quad (\text{E.7})$$

Eine Berechnung der Inversen $(s\underline{1} - \underline{\Omega})^{-1}$ mit der Darstellung (2.76) für $\underline{\Omega}$ zeigt, daß diese wie folgt charakterisiert werden kann.

1. Off-Diagonal-Elemente:

$$T_{lj}(s) \sim \frac{s\omega_k \pm \omega_l\omega_j}{s(s^2 + \vec{\omega}^2)}, \quad l \neq j \neq k \quad (\text{E.8})$$

2. Diagonal-Elemente:

$$T_{ll}(s) = \frac{s^2 + \omega_l^2}{s(s^2 + \vec{\omega}^2)} \quad (\text{E.9})$$

Aus Symmetriebetrachtungen wie bei der Diskussion im "time-dependent" RTF-Modell in Anhang D.1 auf S. 158 erkennt man leicht, daß die Beiträge $\sim \omega_l$ ($l = x, y, z$) in den Nichtdiagonalelementen verschwinden, wenn eine symmetrische Verteilung $w(\omega_l)$ zugrundegelegt wird. Insbesondere führt eine Gaußverteilung mit longitudinalem externem Feld ($\langle\omega_x\rangle = \langle\omega_y\rangle = 0 \neq \langle\omega_z\rangle$) auf die Darstellung

$$\{\underline{T}\}_{\vec{\omega}}(s) \equiv \begin{pmatrix} \{T_{xx}\} & \{T_{xy}\} & 0 \\ \{T_{yx}\} & \{T_{yy}\} & 0 \\ 0 & 0 & \{T_{zz}\} \end{pmatrix} (s) \quad (\text{E.10})$$

Gilt zudem $\langle\omega_z\rangle = 0$, ist die Matrix $\underline{T}(s)$ vollständig diagonal.

Als Folge dieser Matrixdarstellung ist die Entwicklung der z -Komponente vom x - y -Unterraum entkoppelt, so daß im weiteren das Element $T_{zz}(s)$ wichtig wird. Hierbei ist leicht zu erkennen, daß die Beziehung (E.9) für $l = z$ der Laplace-Transformierten der einfachen Bewegungsgleichung (2.78) mit

$$T_{zz}(t) = \frac{\omega_z^2}{\bar{\omega}^2} + \frac{\bar{\omega}^2 - \omega_z^2}{\bar{\omega}^2} \cos(|\bar{\omega}|t) \quad (\text{E.11})$$

aus der Kubo-Toyabe-Theorie [108, 109] entspricht¹. Somit führt die gaußsche Mittelung (mit der Varianz σ) auf die Funktion $g_{KT}(t) = \{T_{zz}\}_{\bar{\omega}}(t)$, die, je nach der Größe des externen Feldes $\langle \omega_z \rangle = \bar{\omega}_0$, durch die Gleichungen (2.79) bzw. (2.80) bestimmt ist.

In Abänderung zum "strong-collision" Modell soll in diesem ersten random walk Prozeß die Rückkehr der Spins zu einem schon besuchten Platz Berücksichtigung finden. Da sich die Umgebung des Platzes während der Spinbewegung nicht verändert haben soll, unterliegt der Spin bei einem erneuten Besuch auf dem Platz i wieder der Präzession mit der einmal bestimmten Frequenz $\bar{\omega}_i$. In Anlehnung an die random walk Diskussion von R. Czech für die transversale Polarisierung werden die Matrizen aufgrund der Darstellung (E.10) schon vor der Mittelung als kommutierbar angesehen. So lassen sich Mehrfachbesuche an den einzelnen Plätzen zusammenfassen. Erst danach wird die unabhängige Frequenzmittelung ausgeführt.

Mit dieser Vorgehensweise reduziert sich der Bewegungsprozeß (E.2) auf

$$\{P_n\}_{\underline{\Omega}} = \prod_{i=1}^r \left\{ \exp(\underline{\Omega} h_n(i)\tau) \right\}_{\underline{\Omega}} = \prod_{i=1}^r g_{KT}(h_n(i)\tau) \quad (\text{E.12})$$

$h_n(i)$ entspricht dabei der Anzahl der Besuche des Spins auf dem Platz i ($i = 1, \dots, r$) während des $(n-1)$ -Schritt random walk. Die noch ausstehende Mittelung über alle möglichen Werte von r , also der Anzahl der tatsächlich besuchten Plätze ergibt dann mit der in Einleitung beschriebenen Spanverteilung $W_n(r)$

$$P_z(t_n) = \sum_{r=2}^n \left\{ g_{KT}\left(\frac{n\tau}{r}\right) \right\}^r W_{n-1}(r) \quad (\text{E.13})$$

Hierbei geht die Annahme ein, daß jeder der r verschiedenen Plätze gleich oft, d.h. n/r -mal besucht worden ist. Hinsichtlich der Indizierung sei daran erinnert, daß bis zur Zeit $t_n = n\tau$ nur $(n-1)$ Sprünge stattgefunden haben. Dabei sind mindestens 2 und maximal n Plätze aufgesucht worden. In der Notation von Weiss und Rubin ist deswegen die Spanverteilung $W_{n-1}(r)$ zu berücksichtigen.

Abschließend kann festgehalten werden, daß das diskrete "strong-collision" Modell aus der Einschränkung $n = r$ in (E.13) folgt, d.h.

$$P_z(t_n) = (g_z(\tau))^n \underbrace{\sum_{r=2}^n W_{n-1}(r)}_{=1} \quad (\text{E.14})$$

¹Vergleiche hierzu auch die Überlegungen auf S. 165.

für den diskreten random walk. Dies entspricht der Spinbewegung auf einem d -dimensionalen Gitter im Grenzfall " $d = \infty$ ", bei dem kein Platz mehrfach besucht wird.

E.2 Anwendung der Trotter-Formel

Grundlage der folgenden Überlegungen ist die Annahme, daß die Frequenz am Platz i durch die Summe einer mittleren Frequenz (im "Subsystem") und einer ortsabhängigen Frequenzabweichung bestimmt ist.

$$\underline{\underline{\Omega}}(i) \equiv \underline{\underline{\Omega}}_0 + f(i, \underline{\underline{\Delta\Omega}}) \quad (\text{E.15})$$

In Anwendung der Trotter-Formel (4.13), die beim RTF-Modell auf S. 76 dargestellt wurde, werden die einzelnen Operatoren in der Polarisationsmatrix $\underline{\underline{P}}$ (E.2) in erster Ordnung kommutierbar. Voraussetzung ist die Wahl kleiner Sprungzeiten τ (im Vergleich zu den typischen inversen Frequenzen $|\vec{\omega}_i|^{-1}$). Der Fehler, der bei jedem einzelnen Vertauschungsschritt auftritt, wird durch die BCH-Formel (4.14) [14] ausgedrückt². In der Näherung kleiner Sprungzeiten τ folgt dann

$$\begin{aligned} \exp(\underline{\underline{A}}\tau + \underline{\underline{B}}\tau) &= \exp(\underline{\underline{A}}\tau) \cdot \exp(\underline{\underline{B}}\tau) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}[\underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}}]\tau^2\right) \\ &\simeq \exp(\underline{\underline{A}}\tau) \cdot \exp(\underline{\underline{B}}\tau) \cdot \left\{1 - \frac{1}{2}[\underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}}]\tau^2 + \mathcal{O}(\tau^4)\right\} \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

In einem ersten Schritt wird das Produkt $\underline{\underline{P}}_n$ in eine Exponentialfunktion über eine Summe von Operatoren umgeformt. Mit (E.16) bedeutet dies im Spezialfall $n = 3$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{P}}_{n=3} &= \prod_{i=1}^3 \exp(\underline{\underline{\Omega}}(i)\tau) \\ &= \exp(\{\underline{\underline{\Omega}}(1) + \underline{\underline{\Omega}}(2) + \underline{\underline{\Omega}}(3)\}\tau) \\ &\quad \cdot \left\{1 + \frac{\tau^2}{2}([\underline{\underline{\Omega}}(3), \underline{\underline{\Omega}}(2)] + [\underline{\underline{\Omega}}(3), \underline{\underline{\Omega}}(1)] + [\underline{\underline{\Omega}}(2), \underline{\underline{\Omega}}(1)]) + \mathcal{O}(\tau^4)\right\} \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Die Verallgemeinerung auf beliebige Schrittzahlen n liefert

$$\underline{\underline{P}}_n = \exp\left(\sum_{i=1}^n \underline{\underline{\Omega}}(i)\tau\right) \cdot \left\{1 + \frac{\tau^2}{2} \sum_{i>j=1}^n [\underline{\underline{\Omega}}(i), \underline{\underline{\Omega}}(j)] + \mathcal{O}(\tau^4)\right\} \quad (\text{E.18})$$

Größenordnungsmäßig bedeutet dies für den Fehler in niedrigster Ordnung

$$\Delta \underline{\underline{P}}_n = \frac{\tau^2}{2} \sum_{i>j=1}^n [\underline{\underline{\Omega}}(i), \underline{\underline{\Omega}}(j)] \approx \frac{\tau^2}{2} \frac{n(n-1)}{2} \mathcal{O}([\underline{\underline{\Omega}}(s), \underline{\underline{\Omega}}(\bar{s})]) \quad , \quad (\text{E.19})$$

wobei s und $\bar{s}$ typische Längen des random walk beschreiben.

²Die notwendigen Voraussetzungen zu deren Anwendung sind entsprechend zur Trotter-Formel erfüllt.

In einem zweiten Schritt werden alle Beiträge zusammengefaßt, die durch den gleichen Platz i bestimmt sind. Dazu wird für die Frequenzabweichung $f(i, \underline{\Delta\Omega})$ der einfachste, d.h. lineare Ansatz gewählt

$$f(i, \underline{\Delta\Omega}) = (i - 1) \cdot \underline{\Delta\Omega} \quad , \quad (\text{E.20})$$

der einer Taylor-Entwicklung erster Ordnung des Ansatzes (E.15) für die platzabhängige Frequenz $\underline{\Omega}(i)$ entspricht.

Nimmt man wiederum an, daß alle r verschiedenen Plätze gleich oft besucht werden, vereinfacht sich die Gleichung (E.18)

$$\underline{P}_n = \exp \left(\underline{\Omega}_0 n \tau + \frac{(r-1)}{2} \underline{\Delta\Omega} n \tau \right) \cdot \left\{ 1 + \frac{\tau^2 n}{4 r} \left(\frac{n}{r} - 1 \right) \mathcal{O}([\underline{\Delta\Omega}, r \underline{\Delta\Omega}]) \right\} \quad (\text{E.21})$$

Hierbei geht ein, daß der Ansatz (E.20) auf die arithmetische Folge

$$\sum_{i=1}^r (i-1) = \frac{r}{2}(r-1) \quad (\text{E.22})$$

im Exponentialterm von (E.18) führt. Die Vereinfachung in den Kommutatoren ergibt sich dadurch, daß die Frequenzabweichung $f(i, \underline{\Delta\Omega})$ ausschließlich durch die Matrix $\underline{\Delta\Omega}$ bestimmt ist. Berücksichtigt man, daß die typische Zahl der besuchten Plätze eines n -Schritt random walks ($n \gg 1$) durch den Mittelwert der Spanlänge

$$\langle r \rangle \sim \sqrt{\frac{8n}{\pi}} \quad (\text{E.23})$$

gegeben ist [132], wächst der obige Fehler mit $n^{3/2}$ "in der Zeit".

Insgesamt führt der allgemeine Ansatz (E.1) mit der Darstellung (E.21) und der Spanverteilung $W_{n-1}(r)$ (E.3) auf folgende Prozeßgleichung.

$$\begin{aligned} \bar{P}(t_n) &= \left\{ \sum_{r=2}^n W_{n-1}(r) \exp(\underline{B} n \tau) \right\}_{\underline{\Omega}, \underline{\Delta\Omega}} \cdot \vec{e}_z \\ &= \sum_{r=2}^n W_{n-1}(r) \left\{ \exp(\underline{B} n \tau) \right\}_{\underline{\Omega}, \underline{\Delta\Omega}} \cdot \vec{e}_z \end{aligned} \quad (\text{E.24})$$

Abkürzend wurde definiert: $\underline{B}(\vec{\omega}_0, \Delta\vec{\omega}, r) = \underline{\Omega}_0 + (r-1)\underline{\Delta\Omega}/2$.

Will man die Mittelung — jeweils über Gaußverteilungen für $\underline{\Omega}_0$ (Mittelwert $\omega_{ext} = \omega_{ext} \vec{e}_z$ und Varianz σ_1) und $\underline{\Delta\Omega}$ (Mittelwert 0 und Varianz σ_2) — explizit ausführen, erscheint die Substitution

$$\vec{\omega}' = \vec{\omega}_0 + \frac{r-1}{2} \Delta\vec{\omega} \quad , \quad \Delta\vec{\omega}' = \Delta\vec{\omega} \quad (\text{E.25})$$

sinnvoll. Mit der Jacobideterminante [151]

$$\det \underline{J}(\vec{\omega}_0, \Delta\vec{\omega}; \vec{\omega}', \Delta\vec{\omega}') = \det \begin{pmatrix} \partial \vec{\omega}_0 / \partial \vec{\omega}' & \partial \Delta\vec{\omega} / \partial \vec{\omega}' \\ \partial \vec{\omega}_0 / \partial \Delta\vec{\omega}' & \partial \Delta\vec{\omega} / \partial \Delta\vec{\omega}' \end{pmatrix} \equiv 1 \quad (\text{E.26})$$

führt diese Substitution auf die transformierte Mittelung

$$\begin{aligned} \{\exp(\underline{B}n\tau)\}_{\underline{n}, \underline{\Delta n}} &= \underbrace{\left(\frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2}\right)^3}_{=a} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{\omega}' \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\vec{\omega}' \exp(\underline{B}(\vec{\omega}')n\tau) \\ &\cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{(\vec{\omega}' - [(r-1)\Delta\vec{\omega}'/2 + \omega_{ext}\vec{e}_z])^2}{2\sigma_1^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\vec{\omega}'^2}{2\sigma_2^2}\right)}_{\equiv w(\vec{\omega}', \Delta\vec{\omega}')} \end{aligned} \quad (E.27)$$

Formt man die Gewichtsfunktion $w(\vec{\omega}', \Delta\vec{\omega}')$ mittels einer "quadratischen Ergänzung" und der Definition

$$\tilde{\sigma}^2 = \left(\frac{r-1}{2}\right)^2 \sigma_2^2 + \sigma_1^2 \quad (E.28)$$

in die Darstellung

$$\begin{aligned} w(\vec{\omega}', \Delta\vec{\omega}') &= \exp\left(-\frac{\tilde{\sigma}^2 [\Delta\vec{\omega}' - (r-1)\sigma_2^2(\vec{\omega}' - \omega_{ext}\vec{e}_z)/(2\tilde{\sigma}^2)]^2}{2\sigma_1^2\sigma_2^2}\right) \\ &\cdot \exp\left(-\frac{1}{2\tilde{\sigma}^2}(\vec{\omega}' - \omega_{ext}\vec{e}_z)^2\right) \end{aligned} \quad (E.29)$$

um, ist die Mittelung über $\Delta\vec{\omega}'$ ausführbar. Da diese aber einer unnormierten gaußschen Normalverteilung mit der Varianz $\sigma_1\sigma_2/\tilde{\sigma}$ und dem Mittelwert $(r-1)\sigma_2^2(\vec{\omega}' - \omega_{ext}\vec{e}_z)/(2\tilde{\sigma}^2)$ entspricht, erhält man trivialerweise

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\vec{\omega}' \exp\left(-\frac{\tilde{\sigma}^2 [\Delta\vec{\omega}' - (r-1)\sigma_2^2(\vec{\omega}' - \omega_{ext}\vec{e}_z)/(2\tilde{\sigma}^2)]^2}{2\sigma_1^2\sigma_2^2}\right) = (\sqrt{2\pi})^3 \left(\frac{\sigma_1\sigma_2}{\tilde{\sigma}}\right)^3 \quad (E.30)$$

Die aus (E.27) verbleibende Mittelung über $\vec{\omega}'$

$$a(\sqrt{2\pi})^3 \left(\frac{\sigma_1\sigma_2}{\tilde{\sigma}}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{\omega}' \exp(\underline{B}(\vec{\omega}')n\tau) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\tilde{\sigma}^2}(\vec{\omega}' - \omega_{ext}\vec{e}_z)^2\right) \quad (E.31)$$

entspricht aber der in Anhang E.1 beschriebenen Mittelung aus der statischen Kubo-Toyabe-Theorie (S. 169) mit einem longitudinalen externen Feld ω_{ext} . Dementsprechend besitzt die Matrix $\{\exp(\underline{B}n\tau)\}_{\underline{n}, \underline{\Delta n}}$ die allgemeine Gestalt (E.10) und die Systementwicklung der longitudinalen Polarisation läßt sich — unabhängig von der hier gewählten Anfangsbedingung — vom x - y -Unterraum entkoppelt betrachten.

Schließlich folgt die Polarisation aus den Beziehungen (E.11) und (E.24) zu

$$P_z(t_n) = \sum_{r=2}^n g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}, \omega_{ext}) W_{n-1}(r) \quad (E.32)$$

Die Kubo-Toyabe-Funktion $g_{KT}(t_n; \tilde{\sigma}\omega_{ext})$ ist wiederum durch die Beziehung (2.79) (für $\omega_{ext} = 0$) bzw. (2.80) ($\omega_{ext} > 0$) mit der resultierenden Varianz $\tilde{\sigma}$ (E.28) bestimmt. Aufgrund der expliziten r -Abhängigkeit der Varianz kann diese Funktion aber nicht aus der Summe herausgezogen werden.

Generell ist festzuhalten, daß eine quantitative Fehlerabschätzung aus den Operatorvertauschungen hinsichtlich der Herleitung der Gleichung (E.21) nur schwer möglich ist. Insbesondere ist es nahezu unmöglich, alle auftretenden Kommutatoren explizit zu berücksichtigen. Vermutlich sind diese aber alle mindestens von der Ordnung $\mathcal{O}(\tau^3)$.

Abschließend ist aber festzustellen, daß die Beziehung (E.32) mit dem linearen Ansatz (E.15) exakt wird, wenn die mittlere Frequenz $\underline{\Omega}_0$ in einem "Subsystem" der Nullmatrix entspricht.

Literatur

- [1] R.R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun; Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions (Clarendon Press, Oxford, 1988)
- [2] H. Ackermann, P. Heitjans und H.-J. Stöckmann; Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei, edited by J. Christiansen; Topics in Current Physics **31** (1983) 291
- [3] P. Heitjans; Solid State Ionics **18 & 19** (1986) 50
- [4] A. Schenck; Muon Spin Rotation Spectroscopy: Principles and Applications in Solid State Physics (Hilger, Bristol, 1985)
- [5] J.H. Van Vleck; Phys. Rev. **74** (1948) 1168
- [6] N. Bloembergen, E.M. Purcell und R.V. Pound; Phys. Rev. **73** (1948) 679
- [7] A. Schirmer, P. Heitjans, B. Bader, P. Freiländer, H.-J. Stöckmann und H. Ackermann; J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 4323
- [8] W. Faber; Dissertation Universität Hannover (1989)
- [9] A. Schirmer; Dissertation Universität Marburg (1986)
- [10] A. Körblein; Dissertation Universität Heidelberg (1978)
- [11] A. Körblein, P. Heitjans, H.-J. Stöckmann, F. Fujara, H. Ackermann, W. Buttler, K. Dörr und H. Grupp; J. Phys. F: Metal Phys. **15** (1985) 561
- [12] P. Heitjans, W. Faber und A. Schirmer; J. Non-Crystalline Solids **131-133** (1991) 1053
- [13] F. Hartmann-Boutron; Ann. Phys. **9** (1975) 285
- [14] C.P. Slichter; Principles of Magnetic Resonance, 3. Auflage (Springer, Berlin, 1990)
- [15] A. Abragam; Principles of Nuclear Magnetism, 1. Auflage (Oxford University Press, London, 1961)

- [16] R. Kubo; in: Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, Scottish Universities Summer School Proceedings 1961, edited by D. ter Haar (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962) 23
- [17] R. Kubo und K. Tomita; J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 888
- [18] P.W. Anderson; J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 316
- [19] P. Borgs, K.W. Kehr und P. Heitjans; Phys. Lett. A **155** (1991) 429
- [20] A.G. Redfield; in: Magnetic Resonance and Relaxation, Proceedings of the XIVth. Colloque Ampere Ljubljana, 1966, edited by R. Blinc (North-Holland, Amsterdam, 1967) 824
- [21] W. Puin, P. Heitjans, W. Dickenscheid und H. Gleiter; Proc. Int. Conf. Defects in Insul. Mat., Schloss Nordkirchen, Aug. 16-22, 1992 (to be published by World Scientific Publ. Co.)
- [22] D.W. Davidson und R.H. Cole; J. Chem. Phys. **19** (1951) 1484
- [23] E. Göbel, W. Müller-Warmuth und H. Olyschläger; J. Magn. Res. **36** (1979) 371
- [24] M.D. Zeidler; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 971
- [25] E. Rössler, M. Taupitz und H.M. Vieth; J. Phys. Chem. **94** (1990) 6879
- [26] O. Kanert, M. Kloke, R. Kuchler, S. Rückstein und H. Jain; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 1061
- [27] P.A. Beckmann; Phys. Rep. **171** (1988) 85
- [28] P. Freiländer; Dissertation Universität Marburg (1985)
- [29] K.L. Ngai; Solid State Ionics **5** (1981) 27
- [30] K.L. Ngai; Comments Solid State Phys. **9** (1979) 127 und 141
- [31] K.L. Ngai, J.N. Mundy, H. Jain, O. Kanert und G. Balzer-Jollenbeck; Phys. Rev. B **39** (1989) 6169
- [32] K. Funke und I. Riess; Z. Phys. Chem. Neue Folge **140** (1984) 217
- [33] K. Funke; Z. Phys. Chem. Neue Folge **154** (1987) 251
- [34] K. Funke und D. Wilmer; Europhys. Lett. **12** (1990) 363
- [35] K. Funke und R. Hoppe; Solid State Ionics **40 & 41** (1990) 200
- [36] K. Funke; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 955
- [37] M. Grüne und W. Müller-Warmuth; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 1068

- [38] P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich und H.E. Roman; Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 52
- [39] D. Wilmer, K. Funke, T. Kloidt und C.J. Carlile; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 1137
- [40] S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens und L. Börjesson; Phys. Rev. B **41** (1990) 6154
- [41] S.R. Elliott und A.P. Owens; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 987
- [42] W. Schirmacher und A. Schirmer; Solid State Ionics **28-30** (1988) 134
- [43] M. Wagener und W. Schirmacher; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 983
- [44] S.R. Elliott und A.P. Owens; Phys. Rev. B **44** (1991) 47
- [45] C.A. Sholl; J. Phys. F: Metal Phys. **4** (1974) 1556
- [46] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **7** (1974) 3378
- [47] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **8** (1975) 1737
- [48] W.A. Barton und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **9** (1976) 4315
- [49] W.A. Barton und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **11** (1978) 4405
- [50] W.A. Barton und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980) 2579
- [51] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **14** (1981) 447
- [52] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **14** (1981) 1479
- [53] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **15** (1982) 1177
- [54] I.R. MacGillivray und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **16** (1983) 5659
- [55] I.R. MacGillivray und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **18** (1985) 1691
- [56] I.R. MacGillivray und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **18** (1985) L 829
- [57] D.A. Faux, D.K. Ross und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 4115
- [58] I.R. MacGillivray und C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 4771
- [59] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 2547
- [60] C.A. Sholl; J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 319
- [61] L.R. Lichty, J.-W. Han, R. Ibanez-Meier, D.R. Torgeson, R.G. Barnes, E.F.W. Seymour und C.A. Sholl; Phys. Rev. B **39** (1989) 2012

- [62] J.-P. Korb, Th. Bredel, C. Chachaty und J.R.C. van der Maarel; *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1964
- [63] R. Der und W. Schumacher; *Phys. Lett. A* **134** (1988) 413
- [64] R. Der; *Physica A* **154** (1989) 421
- [65] R. Der und W. Schumacher; *Physica A* **165** (1990) 207
- [66] R. Der und W. Schumacher; *Z. Phys. B* **83** (1991) 295
- [67] R.F. Fox; *J. Math. Phys.* **16** (1975) 289
- [68] R.F. Fox; *J. Math. Phys.* **17** (1976) 1148
- [69] K. Faid und R.F. Fox; *Phys. Rev. A* **34** (1986) 4286
- [70] J. Budimir und J.L. Skinner; *J. Stat. Phys.* **49** (1987) 1029
- [71] H.M. Sevian und J.L. Skinner; *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 1775
- [72] M. Aihara, H.M. Sevian und J.L. Skinner; *Phys. Rev. A* **41** (1990) 6596
- [73] E. Bize, S. Clément und J.-P. Renard; *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8652
- [74] D. Kivelson und K. Ogan; in: *Advances in magnetics resonances*, Vol. 7, edited by J.S. Waugh (Academic Press, New York, 1974) 71
- [75] H.-J. Stöckmann und P. Heitjans; *J. Non-Crystalline Solids* **66** (1984) 501
- [76] G. Diezemann und W. Schirmacher; *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 6681
- [77] I.A. Campbell, J.-M. Flesselles, R. Botet und R. Jullien; in: *Proceedings of the fourth International Conference on Physics of Magnetic Materials* (Singapore, World Scientific, 1989) 382
- [78] I.A. Campbell, J.-M. Flesselles, R. Jullien und R. Botet; *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3825
- [79] I.A. Campbell; *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9800
- [80] I.A. Campbell, J.-M. Flesselles, R. Jullien und R. Botet; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (1987) L 47
- [81] I.A. Campbell; *J. Physique Lett.* **46** (1985) L 1159
- [82] A.T. Ogielsky; *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7384
- [83] S.F. Edwards und P.W. Anderson; *J. Phys. F: Metal Phys.* **5** (1975) 965
- [84] M.A. Whitaker und L.N. Oliveira; *Physica B* **171** (1991) 69

- [85] W.A. Roshen; Phys. Rev. B 27 (1983) 364
- [86] M. Adam, M. Delsanti J.P. Munch und D. Durand; Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 706
- [87] M.A. Continentino und A.P. Malozemoff; Phys. Rev. B 33 (1986) 3591
- [88] R. Kubo; J. Math. Phys. 4 (1963) 174
- [89] R. Kubo; in: Stochastic Processes in Chemical Physics, edited by Shuler (Wiley & Son, 1969) 101
- [90] R. Kubo; J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 935
- [91] N.G. van Kampen; Stochastic Processes in Physics and Chemistry (North-Holland, Amsterdam, 1981)
- [92] M.G. Kendall und A. Stuart: The Advanced Theory of Statistics, Vol. I, 3. Auflage (Griffin & Company, London, 1969)
- [93] R.H. Silsbee und D.W. Hone; Phys. Rev. B 27 (1983) 85
- [94] R. Kubo; J. Phys. Soc. Jpn. 26 (1969) 1
- [95] K.W. Kehr, G. Honig und D. Richter; Z. Phys. B 32 (1978) 49
- [96] R.G. Gordon; J. Chem. Phys. 44 (1966) 1830
- [97] W.R. Bauer und K. Schulten; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992) 721
- [98] R. Czech; Dissertation Universität zu Köln (1988)
- [99] D. Hone und K.G. Petzinger; Phys. Rev. B 6 (1972) 245
- [100] R.E. Dietz, F.R. Merritt, R. Dingle, D. Hone, B.G. Silbernagel und P.M. Richards; Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1186
- [101] P.M. Richards; Phys. Rev. B 10 (1974) 805
- [102] P.M. Richards und M.B. Salamon; Phys. Rev. B 9 (1974) 32
- [103] G.F. Reiter und J.P. Boucher; Phys. Rev. B 11 (1975) 1823
- [104] R. Czech und K.W. Kehr; Phys. Rev. B 34 (1986) 261
- [105] R. Czech und K.W. Kehr; Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1783
- [106] R. Czech; Z. Phys. B: Condens. Matter 75 (1989) 513
- [107] J.W. Haus und K.W. Kehr; Diffusion in regular and disorderd lattices; Phys. Reports 150 (1987) 263

- [108] R. Kubo und T. Toyabe; in: Magnetic Resonance and Relaxation, Proceedings of the XIVth. Colloque Ampere Ljubljana, 1966, edited by R. Blinc (North-Holland, Amsterdam, 1967) 810
- [109] R.S. Hayano, Y.J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki und R. Kubo; Phys. Rev. B **20** (1979) 850
- [110] G. Honig und U. Hirdes; J. Comput. Appl. Math. **10** (1984) 113
- [111] R.S. Hayano, Y.J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, K. Nagamine, T. Yamazaki und H. Yasuoka; Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 421
- [112] R.S. Hayano, Y.J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, H. Yasuoka und Y. Ishikawa; Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1743
- [113] R. Angstmann; Z. Phys. **189** (1966) 433
- [114] R. Angstmann; Z. Phys. **205** (1967) 56
- [115] M. Celio; Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2720
- [116] E. Holzschuh und P.F. Meier; Phys. Rev. B **29** (1984) 1129
- [117] M. Celio und P.F. Meier; Phys. Rev. B **27** (1983) 1908
- [118] G. Baym; Lectures on Quantum Mechanics, 9. Auflage (Benjamin, Cummings Publishing Comp., Reading, 1981)
- [119] L.S. Schulman; Techniques and Applications of Path Integration (Wiley, New York, 1981)
- [120] H.F. Trotter; Proc. Am. Math. Soc. **10** (1959) 545
- [121] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc und J.P. Boucher; Hyperfine Interactions **65** (1990) 1121
- [122] P. Dalmas de Réotier und A. Yaouanc; J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 4533
- [123] R.E. Turner; Phys. Rev. B **31** (1985) 112
- [124] R.E. Turner; Hyperfine Interactions **30** (1986) 17
- [125] E.I. Kornilov und V.Yu. Pomjakushin; Phys. Lett. A **153** (1991) 364
- [126] D.R. Harshman, G. Aepli, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, J.P. Remeika, E.J. Ansaldo, T.M. Riseman, D.Ll. Williams, D.R. Noakes, B. Ellman und T.F. Rosenbaum; Phys. Rev. B **38** (1988) 852
- [127] I.G. Ivanter; Sov. Phys. JETP **72** (1991) 94
- [128] Zheng-Yu Peng und Chien Ho; J. Magn. Resonance **82** (1989) 318

- [129] H.-J. Stöckmann; *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 5101
- [130] S. Dattagupta; *Relaxation Phenomena in Condensed Matter Physics* (Academic Press, Inc. London, 1987)
- [131] M. Abramowitz und I.A. Stegun; *Handbook of Mathematical Functions*, 9. Auflage (Dover, New York, 1970)
- [132] E.W. Montroll und G.H. Weiss; *J. Math. Phys.* **6** (1965) 167
- [133] E.W. Montroll; in: *Proceedings of the Sixteenth Symposium on Applied Mathematics Vol. 16* (American Mathematical Society, Providence, R.I., 1964) 193
- [134] I.S. Gradshteyn und I.M. Ryzhik; *Table of Integrals, Series, and Products*, 4. Auflage (Academic Press, New York, 1980)
- [135] W. Gröbner und N. Hofreiter; *Integraltafel I + II*, 5. Auflage (Springer, Wien, 1975)
- [136] H.-J. Fell, R. Hempelmann, O. Hartmann, S. Harris und R. Wäppling; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 1091
- [137] O. Pätzold; *Dissertation Universität zu Köln* (1992)
- [138] W.F. Lankford, H.K. Birnbaum, A.T. Fiory, R.P. Minnich, K.G. Lynn, C.E. Stronach, L.H. Bieman, W.J. Kossler und J. Lindemuth; *Hyperfine Interactions* **4** (1978) 833
- [139] M. Borghini, T.O. Niinikoski, J.C. Soulié, O. Hartmann, E. Karlsson, L.O. Norlin, K. Pernestål, K.W. Kehr, D. Richter und E. Walker; *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 1723
- [140] R.J. Rubin und G.H. Weiss; *J. Math. Phys.* **23** (1982) 250
- [141] H. van Beijeren und H. Spohn; *J. Stat. Phys.* **31** (1983) 231
- [142] P.L. Leath und P.M. Duxbury; *J. Phys. A: Math. Gen.* **18** (1985) 1435
- [143] G. Arfken; *Mathematical Methods for Physicists*, 3. Auflage (Academic Press, Orlando, 1985) 290
- [144] R. Risch und K.W. Kehr; *Phys. Rev. B* **46** (1992) 5246
- [145] W. Franke; *Diplomarbeit Universität Hannover* (1990) (unveröffentlicht)
- [146] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann und H. Sillescu; *Chem. Phys. Lett.* **166** (1990) 381
- [147] F. Fujara, W. Petry, R.M. Diehl, W. Schnauss und H. Sillescu; *Europhys. Lett.* **14** (1991) 563

- [148] E. Rössler und W. Schnauss; Chem. Phys. Lett. **170** (1990) 315
- [149] J. Machta; Phys. Rev. B **24** (1981) 5260
- [150] J. Machta; J. Stat. Phys. **30** (1983) 305
- [151] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew; Taschenbuch der Mathematik, 21. Auflage (Deutsch, Frankfurt, 1981)
- [152] G.E. Roberts und H. Kaufman; Table of Laplace Transforms (Saunders, Philadelphia, 1966)
- [153] F. Oberhettinger und L. Badii; Tables of Laplace Transforms, 1. Auflage (Springer, Berlin, 1973)
- [154] J. Stoer; Einführung in die Numerische Mathematik I, 4. Auflage (Springer, Berlin, 1983)
- [155] H.J. Bartsch; Taschenbuch mathematischer Formeln, 3.-5. Auflage (Deutsch, Frankfurt, 1980)
- [156] G.H. Weiss und R.J. Rubin; J. Stat. Phys. **14** (1976) 333
- [157] G.H. Weiss und S. Havlin; J. Stat. Phys. **37** (1984) 17
- [158] H. Larralde, P. Trunfio, S. Havlin, H.E. Stanley und G.H. Weiss; Nature **355** (1992) 423
- [159] J.K. Anlauf; Diplomarbeit Universität zu Köln (1984) (unveröffentlicht)
- [160] J.K. Anlauf; Dissertation Universität zu Köln (1989)
- [161] M.J. Lighthill; Introduction to Fourier Analysis and Generalised Functions (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1958)

Herrn Prof. P. Heitjans und Herrn Prof. Dr. K.W. Kehr danke ich für die Vergabe des sehr interessanten, praxisnahen Themas und die ständige Unterstützung meiner Arbeit. Ich danke Herrn Prof. K.W. Kehr herzlich für sein engagiertes Bemühen, meine Arbeiten konstruktiv und ehrlich zu bewerten, und zur Klärung offener Fragestellungen beizutragen. Profitieren konnte ich von seinen Erfahrungen in der Theorie ungeordneter Systeme. Herr Prof. P. Heitjans konnte mir aufgrund seiner Sachkenntnis zu den nuklearen Meßmethoden, insbesondere zur β -NMR-Methode, wertvolle Ideen und Tips zu den verschiedenen Theorieansätzen und deren möglichen Anwendung vermitteln. Hierfür bedanke ich mich sehr.

Bezüglich spezieller experimenteller Probleme und Fragen konnte ich großen Nutzen aus den Erfahrungen von Herrn Dr. A. Schirmer ziehen. Ihm, Herrn Dr. W. Faber und Herrn Dipl.-Chemiker W. Puin danke ich für ihre Geduld bei vielen Diskussionen und für das freundschaftliche, mehr als kollegiale Verhältnis.

Herrn Prof. Dr. K. Kitahara, Herrn Prof. P. Argyrakis und Herrn Dr. Vlath sei für die anregenden Diskussionen während ihres Aufenthaltes am IFF gedankt.

Bei den Mitarbeitern des Instituts für Theoretische Physik II am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich bedanke ich mich für die Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt dem Forschungszentrum Jülich und dem Sonderforschungsbereich 173 der DFG, die mir die Gelegenheit zur Promotion gegeben haben.

Mein herzlicher Dank gilt meiner Familie.

Jül-2722

Januar 1993

ISSN 0366-0885