

## 2. Grundlagen und Wechselwirkungen

<b>2.</b>	<b>Grundlagen und Wechselwirkungen .....</b>	<b>1</b>
<b>2.1</b>	<b>Magnetismus und magnetisches Moment .....</b>	<b>2</b>
2.1.1	Felder und Dipole; Einheiten .....	2
2.1.2	Magnetischer Dipol im Magnetfeld .....	3
2.1.3	Drehimpuls und magnetische Dipole .....	3
2.1.4	Modellrechnung: Kreisstrom .....	4
2.1.5	Der Elektronenspin .....	5
2.1.6	Kernmomente .....	6
2.1.7	Energie der stationären Zustände .....	7
<b>2.2</b>	<b>Evolution der Spins im Magnetfeld .....</b>	<b>9</b>
2.2.1	Larmorpräzession .....	9
2.2.2	Makroskopische Beschreibung: Magnetisierung .....	10
2.2.3	Radiofrequenzfeld .....	11
2.2.4	Rotierendes Koordinatensystem .....	12
2.2.5	Transformation der Bewegungsgleichung .....	13
2.2.6	Eigenwerte und Eigenvektoren .....	15
2.2.7	Präzession und Pulse .....	16
2.2.8	Verstimmungsabhängigkeit .....	17
<b>2.3</b>	<b>Relaxation und stationäre Lösung .....</b>	<b>19</b>
2.3.1	Phänomenologische Beschreibung der Relaxation .....	19
2.3.2	Transversale Komponenten .....	20
2.3.3	Stationäre Lösung .....	21
2.3.4	Longitudinale Magnetisierung .....	21
2.3.5	Absorbierte Leistung .....	22
2.3.6	Messung von Absorption und Dispersion .....	23
2.3.7	Transversale Komponenten .....	23
<b>2.4</b>	<b>Spektrometer .....</b>	<b>25</b>
2.4.1	Messprinzip .....	25
2.4.2	Magnet .....	25
2.4.3	RF Spule und Schwingkreis .....	26
2.4.4	Detektion .....	27
2.4.5	Spektrometer und Messung .....	28
2.4.6	Computer .....	30
<b>2.5</b>	<b>Frequenzbereiche .....</b>	<b>32</b>
2.5.1	ESR .....	32
2.5.2	NMR .....	33

## 2.1 Magnetismus und magnetisches Moment

### 2.1.1 Felder und Dipole; Einheiten

Wir verwenden SI-Einheiten!

Die wichtigste makroskopische Größe in der magnetischen Resonanz ist die magnetische Induktion  $\vec{B}$ . Sie ist definiert über die von ihr erzeugte Induktionsspannung und wird deshalb in Tesla gemessen :

$$[B] = T = Vs/m^2 .$$

Etwas salopp werde ich sie auch als Magnetfeld oder B-Feld bezeichnen.

Die magnetische Induktion enthält Beiträge des durch makroskopische Ströme erzeugten Magnetfeldes  $\vec{H}$  und der Magnetisierung  $\vec{M}'$ , welche von atomaren Dipolen erzeugt wird:

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

Hier bezeichnet

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$$

die Induktionskonstante des Vakuums und  $\mu$  die Permeabilität des Mediums.  $\mu$  liegt in den für die magnetische Resonanz relevanten Medien meist nahe bei 1,

$$\mu \sim 1 .$$

Die Einheiten von H und M' sind

$$[H] = [M'] = A/m .$$

Der Strich wird hier verwendet, um diesen Anteil der Magnetisierung von der Magnetisierung zu unterscheiden, die zum Signal beiträgt und uns später noch beschäftigen wird.

Die Magnetisierung ist ihrerseits zusammengesetzt aus mikroskopischen Anteilen, nämlich magnetischen Dipolen  $\vec{\mu}$ . Im Gegensatz zu elektrischen Dipolen kann man sich magnetische Dipole nicht als zusammengesetzt aus Elementarladungen vorstellen.

Eine bessere Analogie sind elektrische Kreisströme. Dementsprechend haben magnetische Dipole die Einheit

**Z: Kreisstrom**

$$[|\vec{\mu}|] = A m^2 .$$

Die Magnetisierung ist gegeben durch das räumliche Mittel über alle Dipole,

$$\vec{M} = 1/V \sum_i \vec{\mu}_i ,$$

wobei die Summe über alle im Volumen  $V$  enthaltenen Dipole läuft.

### 2.1.2 Magnetischer Dipol im Magnetfeld

Die Energie eines magnetischen Dipols  $\vec{\mu}$  in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  ist **Z:  $\vec{\mu}, \vec{B}$**

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B},$$

d.h. sie ist minimal wenn der Dipol parallel zum Feld und maximal wenn er antiparallel zum Feld orientiert ist.

Die Energie variiert also mit dem Kosinus des Winkels  $\theta$  zwischen den beiden Vektoren. **Z:  $E(\theta)$**

Wenn wir die Kraft auf den Dipol aus dem Gradienten des Potentials berechnen finden wir, daß das System sich in die Richtung parallel zum Feld drehen möchte, wie von einer Kompaßnadel bekannt. Für den Vektor bedeutet dies, daß ein Drehmoment  $\vec{T}$  auf den Dipol wirkt, welches senkrecht auf dem Magnetfeld und auf dem Dipol steht:

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

Zur Erinnerung: Ein Drehmoment  $\vec{T}$  bewirkt eine Drehung um den Vektor **Z:  $\vec{T}, \vec{B}, \vec{\mu}$**   
 $\vec{T}$  im Uhrzeigersinn!

### 2.1.3 Drehimpuls und magnetische Dipole

Wir werden im Folgenden nur magnetische Dipole diskutieren, die aus einer Eigenrotation von Elementarteilchen entstehen, d.h. aus dem Spin. Die meisten Elementarteilchen besitzen einen Spin. Auch viele Atomkerne besitzen einen Spin, der sich aus den Spins der Nukleonen und deren Bahndrehimpuls zusammensetzt.

Wenn man sich den Spin als eine Eigenrotation vorstellt erwartet man daß bei geladenen Elementarteilchen die rotierende elektrische Ladung einen Kreisstrom erzeugt, welchem in der Elektrodynamik immer ein magnetisches Moment assoziiert ist. Dies entspricht auch dem experimentellen Befund und bildet die Basis für die magnetische Resonanz. **Z: Rotation, Kreisstrom**

Bei zusammengesetzten Teilchen ergibt die Kombination der Drehimpulse der Konstituenten und der damit verbundenen magnetischen Momente auch in neutralen Teilchen (wie z.B. dem Neutron) ein magnetisches Moment. **Z: Neutron**

In allen diesen Fällen findet man, daß das magnetische Moment proportional zum Spin ist,

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}.$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  zwischen dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  und dem Drehimpuls  $\hbar \vec{I}$  wird als **gyromagnetisches Verhältnis** bezeichnet.

Aus dieser Proportionalität folgt sogleich, daß das magnetische Moment immer parallel zum Spin orientiert ist. Dies ist die wichtigste Grundlage für die magnetische Resonanz: sie führt zur Möglichkeit, die Energie der Spinzustände zu beeinflussen und Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen anzuregen. Die Kopplung von magnetischem Dipol und Drehimpuls führt dazu, daß eine magnetische Wechselwirkung die Drehimpulse beeinflußt.

Quantenmechanisch wird ein Teilchen bekanntlich durch die drei Komponenten von Ort oder Impuls (bei freien Teilchen), resp. Bahndrehimpuls (bei lokalisierten Teilchen), sowie durch die Spinkoordinate beschrieben. Die Proportionalität zwischen magnetischem Moment und Spin bedeutet, daß die magnetischen Eigenschaften direkt durch die Spin-Variable beschrieben werden können.

#### 2.1.4 Modellrechnung: Kreisstrom

Die Proportionalität zwischen einem Drehimpuls und einem magnetischen Moment eines geladenen Teilchens kann man relativ leicht für einen Bahndrehimpuls zeigen indem man das oben gezeigt Bild eines Kreisstroms verwendet.

Wir betrachten z.B. ein Elektron, welches auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  rotiert. Sein Impuls ist somit

**Z: rotierendes Elektron**

$$\vec{p} = m_e \vec{v} = m_e \vec{\omega} \times \vec{r} .$$

Der Drehimpuls ist somit

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}) ; \quad |\vec{L}| = m_e \omega r^2 .$$

Der Drehimpuls ist somit proportional zur Masse, zur Winkelgeschwindigkeit und zur Fläche des Kreises. Der Vektor ist in der Zeichnung nach oben gerichtet.

Gleichzeitig bildet das rotierende Elektron einen Kreisstrom

$$I = - e \omega / 2\pi .$$

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, daß ein Kreisstrom ein magnetisches Moment erzeugt, das proportional zum Strom und zur Fläche des Kreises ist.

$$\mu = I \pi r^2 = - e \omega r^2 / 2 .$$

Beide Vektoren sind parallel ausgerichtet.

Wir können somit das Verhältnis von magnetischem Moment und Drehimpuls bilden, welches als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird:

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} = -e \omega r^2 / (2 m_e \omega r^2) = -e / (2 m_e) = \\ &= -1.6 \cdot 10^{-19} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s} / \text{ kg} = -8.8 \cdot 10^{10} \text{ A s} / \text{ kg} .\end{aligned}$$

Dieses gyromagnetische Verhältnis ist somit - bis auf einen Faktor 1/2 - gerade das Verhältnis von Ladung und Masse. Da wir hier eine rein klassische Rechnung durchgeführt haben für ein Elementarteilchen ist nicht automatisch klar, daß dies auch ein sinnvolles Resultat ergibt. Experimentell findet man aber eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

Da der Bahndrehimpuls eines Elektrons quantisiert ist, können wir das magnetische Moment pro Drehimpulsquant  $\hbar$  für das Elektron bestimmen. Es hat den Wert

$$\begin{aligned}\mu_B &= -\vec{\mu} / (\vec{L} / \hbar) = e \hbar / (2 m_e) = \\ &= 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-34} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s J s} / \text{ kg} = 9.274078 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2\end{aligned}$$

und wird als **Bohr'sche Magneton** bezeichnet. Wenn wir als Einheit  $\text{Am}^2$  schreiben implizieren wir damit, daß wir das magnetische Moment des Elektrons auf einer Kreisbahn mit Drehimpuls  $\ell = 1$  (d.h. in einem p-Orbital) bestimmt haben.

Wir können die Einheit auch anders schreiben indem wir

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V A s} \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ J} / \text{ V s}$$

verwenden, so daß

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

Die alternative Einheit J/T zeigt an, daß das Teilchen in einem Feld von einem Tesla gerade die magnetische Energie  $9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J}$  besitzt.

### 2.1.5 Der Elektronenspin

Diese Rechnung bezog sich immer auf einen Bahndrehimpuls, während wir uns in der magnetischen Resonanz ausschließlich mit Spin-Drehimpulsen beschäftigen. Auch dort erwarten wir eine Proportionalität zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment, allerdings mit einer anderen Proportionalitätskonstanten.

Für die Berechnung des magnetischen Moments eines Spins benötigt man eine relativistische Theorie. Diese wurde zuerst von Dirac für das Elektron hergeleitet. Sie ergibt in erster Näherung, daß der Spin des Elektrons im Vakuum bei gleichem Drehimpuls ein doppelt so starkes magnetisches Moment besitzt wie ein gleich großer Bahndrehimpuls. Man schreibt deshalb

$$\vec{\mu}_S = -\mu_B g \vec{S}/\hbar \quad \text{mit } g \approx 2 .$$

Dieser sogenannte g-Faktor ist zunächst auf relativistische Effekte zurückzuführen. Berücksichtigt man verschiedene Korrekturen zur Dirac'schen Theorie findet man

$$g = 2.0023\dots$$

Es sind heute mehr als 10 Stellen bekannt - das sogenannte g-2 Problem hat sowohl die Theoretiker wie auch die Experimentatoren zu Höchstleistungen angespornt. Die meisten Korrekturen stammen aus der Quanten-Elektrodynamik, aber auch die Quanten-Chromodynamik liefert signifikante Beiträge.

### 2.1.6 Kernmomente

Wir berechnen nun analog das gyromagnetische Moment eines Kernspins. Am nächsten dem Elektron verwandt ist der Kern des leichtesten Wasserstoffatoms, das Proton. In Analogie zum Bohr'schen Magneton definiert man ein **Kernmagneton**

$$\mu_N = e \hbar / (2 m_p) = 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-34} / (2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}) = 5 \cdot 10^{-27} \text{ J/T} ,$$

in dem die Protonenmasse die Elektronenmasse ersetzt hat. Da die Masse des Protons mehr als 1000 mal größer ist als die des Elektrons ist das gyromagnetische Verhältnis, welches im wesentlichen durch das Verhältnis von Ladung und Masse gegeben ist, entsprechend kleiner.

Da das Proton einen Spin  $I=1/2$  besitzt, wäre sein magnetisches Moment ein halbes Kernmagneton, also  $2.5 \cdot 10^{-27}$  J/T. Das wirkliche magnetische Moment des Protons liegt jedoch um einen Faktor 2.79 höher. Dies ist einer der Hinweise darauf, daß das Proton kein Elementarteilchen ist, sondern aus mehreren Konstituenten besteht.

Die meisten anderen Kerne besitzen etwas kleinere gyromagnetische Verhältnisse. Im Vergleich zum Proton sind fast alle kleiner, die Mehrheit liegt zwischen 0.1 und 0.3-fachen des Protons.

### 2.1.7 Energie der stationären Zustände

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

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

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

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

Wenn wir das Korrespondenzprinzip verwenden sollte somit der Hamiltonoperator für einen Spin in einem statischen Magnetfeld den Term

$$\mathcal{H} = - \gamma \vec{I} \cdot \vec{B} = - \gamma B_0 I_z$$

enthalten.

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

$$E_m = - \gamma B_0 m .$$

**Z:  $E_m(B_0)$**

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

$$\Delta E = E_m - E_{m+1} = \gamma B_0 .$$

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

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

Kernmomente der stabilen Isotope			
	I	$\mu$	
$^1_1\text{H}^1$	1/2	2.79278	
$^1_1\text{H}^2$	1	0.85742	
$^2_2\text{He}^3$	1/2	-2.1275	
$^2_2\text{He}^4$	0	-	
$^3_3\text{Li}^6$	1	0.82202	7.42 %
$^3_3\text{Li}^7$	3/2	3.2564	92.58 %
$^4_4\text{Be}^9$	3/2	-1.1776	
$^5_5\text{B}^{10}$	3	1.8007	19.78 %
$^5_5\text{B}^{11}$	3/2	2.6885	80.22 %
$^6_6\text{C}^{13}$	1/2	0.7024	1.11 %
$^7_7\text{N}^{14}$	1	0.4036	99.63 %
$^7_7\text{N}^{15}$	1/2	-0.2813	0.37 %
$^8_8\text{O}^{17}$	5/2	-1.8937	0.037 %
$^9_9\text{F}^{19}$	1/2	2.6288	
$^{10}_{10}\text{Ne}^{21}$	3/2	-0.6618	0.257 %
$^{11}_{11}\text{Na}^{23}$	3/2	2.2175	
$^{12}_{12}\text{Mg}^{25}$	5/2	-0.8553	10.13 %
$^{13}_{13}\text{Al}^{27}$	5/2	3.6414	
$^{14}_{14}\text{Si}^{29}$	1/2	-0.5553	4.7 %
$^{15}_{15}\text{P}^{31}$	1/2	1.1317	
$^{16}_{16}\text{S}^{33}$	3/2	0.6433	0.76 %
$^{17}_{17}\text{Cl}^{35}$	3/2	0.82183	75.53 %
$^{17}_{17}\text{Cl}^{37}$	3/2	0.68411	24.47 %
$^{19}_{19}\text{K}^{39}$	3/2	0.3914	93.1 %
$^{19}_{19}\text{K}^{41}$	3/2	0.2149	6.88 %
$^{20}_{20}\text{Ca}^{43}$	7/2	-1.317	0.135 %
$^{21}_{21}\text{Sc}^{45}$	7/2	4.7564	
$^{22}_{22}\text{Ti}^{47}$	5/2	-0.7883	7.28 %
$^{22}_{22}\text{Ti}^{49}$	7/2	-1.1039	5.51 %
$^{23}_{23}\text{V}^{50}$	6	3.3470	0.24 %
$^{23}_{23}\text{V}^{51}$	7/2	5.149	99.76 %
$^{24}_{24}\text{Cr}^{53}$	3/2	-0.4744	9.55 %
$^{25}_{25}\text{Mn}^{55}$	5/2	$\pm 3.444$	
$^{26}_{26}\text{Fe}^{57}$	1/2	0.0902	2.19 %
$^{27}_{27}\text{Co}^{59}$	7/2	4.649	
$^{28}_{28}\text{Ni}^{61}$	3/2	-0.7487	1.134 %
$^{29}_{29}\text{Cu}^{63}$	3/2	2.226	69.09 %
$^{29}_{29}\text{Cu}^{65}$	3/2	2.385	30.91 %
$^{30}_{30}\text{Zn}^{67}$	5/2	0.8755	4.11 %
$^{31}_{31}\text{Ga}^{69}$	3/2	2.016	60.4 %
$^{31}_{31}\text{Ga}^{71}$	3/2	2.562	39.6 %
$^{32}_{32}\text{Ge}^{73}$	9/2	-0.8792	7.76 %
$^{33}_{33}\text{As}^{75}$	3/2	1.439	
$^{34}_{34}\text{Se}^{77}$	1/2	0.534	7.58 %
$^{35}_{35}\text{B}^{79}$	3/2	2.106	50.54 %
$^{35}_{35}\text{B}^{81}$	3/2	2.270	49.46 %

$$\Delta E = \hbar \omega .$$

Somit muß in diesem Fall die Frequenz des angelegten Wechselfeldes gleich

$$\omega_L = \gamma B_0 / \hbar$$

sein.

## 2.2 Evolution der Spins im Magnetfeld

### 2.2.1 Larmorpräzession

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

Da die Energie des Dipols kleiner ist wenn er parallel zum Feld orientiert ist als bei antiparalleler Orientierung wirkt auf den Dipol ein Drehmoment **Z: B,  $\mu$**

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

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

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

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

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

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

$$d\vec{I}/dt = -\gamma \vec{B} \times \vec{I} = \vec{\omega}_0 \times \vec{I} .$$

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

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

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

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}$$

als Larmorfrequenz.

## 2.2.2 Makroskopische Beschreibung: Magnetisierung

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

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

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

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\omega}_0 \times \vec{I}$$

ersetzt man auf beiden Seiten den Drehimpuls durch den magnetischen Dipol, wobei das gyromagnetische Verhältnis eliminiert werden kann.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\omega}_0 \times \vec{\mu} .$$

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

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\omega}_0 \times \vec{M} .$$

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

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

$$dM_x/dt = - \omega_0 M_y$$

$$dM_y/dt = \omega_0 M_x$$

$$dM_z/dt = 0 .$$

Die zwei gekoppelten Bewegungsgleichungen besitzen die allgemeine Lösung

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

$$M_y(t) = M_{xy}(0) \sin(\omega_0 t - \phi) ,$$

wobei die Parameter  $M_{xy}$  und  $\phi$  durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden.

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

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

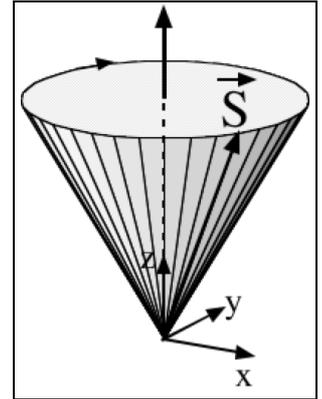
$$M_{\pm} = M_x \pm i M_y .$$

Für diese Größen erhalten wir die Bewegungsgleichungen

$$d/dt M_{\pm} = d/dt M_x \pm i d/dt M_y = -\omega_0 M_y \pm i \omega_0 M_x = \pm i \omega_0 M_{\pm} .$$

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

$$M_{\pm}(t) = M_{\pm}(0) e^{\pm i \omega_0 t} .$$



### 2.2.3 Radiofrequenzfeld

Um Übergänge anzuregen muß ein magnetisches Wechselfeld angelegt werden.

Man verwendet dafür eine Spule, welche senkrecht zum äußeren Magnetfeld orientiert ist, und legt eine Wechselspannung mit der Frequenz  $\omega$  an. Der resultierende Wechselstrom erzeugt einen Beitrag zum äußeren Magnetfeld, der mit der Frequenz  $\omega$  oszilliert. Wir wählen die x-Achse in Richtung der Spulenchse, so daß das RF-Feld geschrieben werden kann als

**Z: B<sub>1</sub>-Spule**

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

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

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

**Z: rotierende Felder**

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

Die beiden Komponenten stellen entgegengesetzt rotierende Felder gleicher Amplitude dar.

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

## 2.2.4 Rotierendes Koordinatensystem

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

Der Übergang in dieses Koordinatensystem ist durch die Transformation

**Z. KS**

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

definiert. In Vektorschreibweise kann dies auch geschrieben werden als

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

wobei  $T(t)$  die zeitabhängige Transformationsmatrix darstellt.

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

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

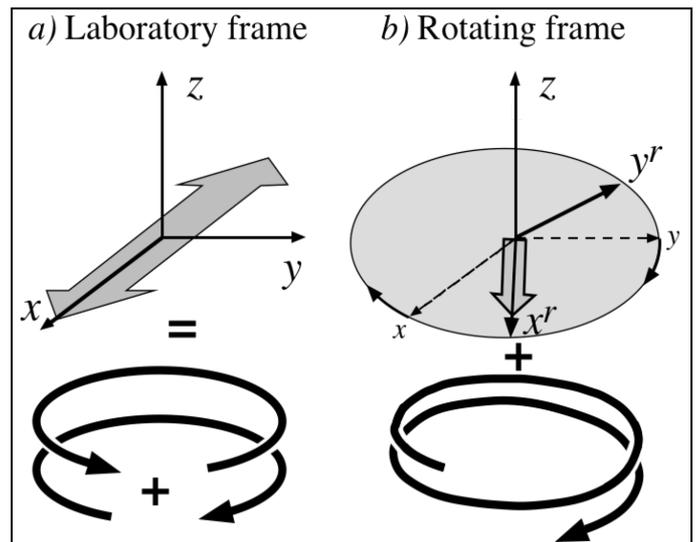
Wir transformieren nun das Radiofrequenzfeld. Für die eine zirkulare Komponente gilt offenbar

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

Für die entgegengesetzt Komponente jedoch

$$\begin{aligned} B_1^r(t) &= B_1 (\cos^2(\omega t) - \sin^2(\omega t), -\sin(\omega t) \cos(\omega t) - \sin(\omega t) \cos(\omega t), 0) = \\ &= B_1 (\cos(2\omega t), -\sin(2\omega t), 0). \end{aligned}$$

Während die beide zirkulären Komponenten im Laborsystem gleichwertig sind, wird durch den Übergang ins rotierende Koordinatensystem die eine Komponente statisch, während die andere mit der doppelten Geschwindigkeit rotiert. Die Unterscheidung liegt in der Rotationsrichtung beim Übergang ins rotierende Koordinatensystem.



### 2.2.5 Transformation der Bewegungsgleichung

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

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

Somit gilt z.B. für die zirkulären Komponenten

$$dM_{\pm}^r/dt = d/dt (M_{\pm} e^{\pm i\omega t}) = dM_{\pm}/dt \pm i \omega M_{\pm} = \pm i (\omega_0 - \omega) M_{\pm} .$$

Somit wird die Präzessionsgeschwindigkeit der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem um die Radiofrequenz reduziert. Dies ist natürlich auch das, was wir aufgrund der Koordinatentransformation erwarten.

Da die Rotation um die z-Achse durch die Larmorpräzession aufgrund des Magnetfeldes erzwungen wird, scheint es, als sei das Magnetfeld um den Betrag  $\omega/\gamma$  kleiner geworden.

Dieser Effekt, daß eine Rotation durch ein virtuelles Magnetfeld beschrieben werden kann, resp. ein Magnetfeld eine Rotation erzeugt, wird als gyromagnetischer Effekt bezeichnet. Er führt z.B. dazu, daß man durch schnelle Rotation eines Eisenstücks darin eine Magnetisierung erzeugen kann.

**Z: Reduktion des B-Feldes**

Wir werden aber im Folgenden die Feldstärke nicht mehr in Tesla, sondern in Frequenzeinheiten messen. Die z-Komponente beträgt nun nicht mehr  $\omega_0$ , sondern

$$\Delta\omega_0 = \omega_0 - \omega .$$

Das gesamte Feld im rotierenden Koordinatensystem beträgt somit in Frequenzeinheiten

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

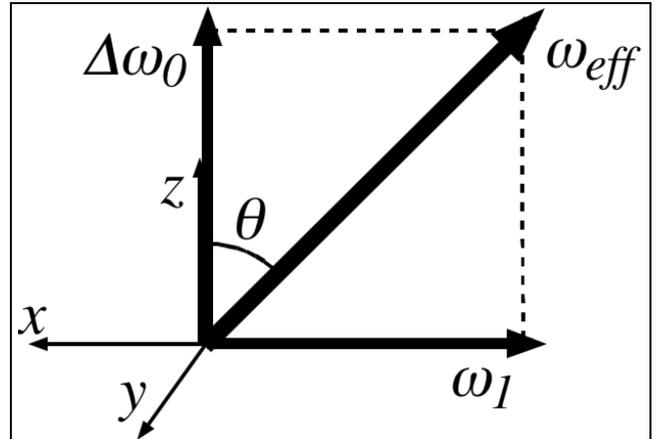
Der Feldvektor liegt somit in der xz-Ebene, unter einem Winkel

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

von der z-Achse. Die Stärke dieses Feldes ist

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

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



Für die Berechnung der Bewegungsgleichung können wir weiterhin den Ausdruck

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

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

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

$$dM_y/dt = \Delta\omega_0 M_x - \omega_1 M_z$$

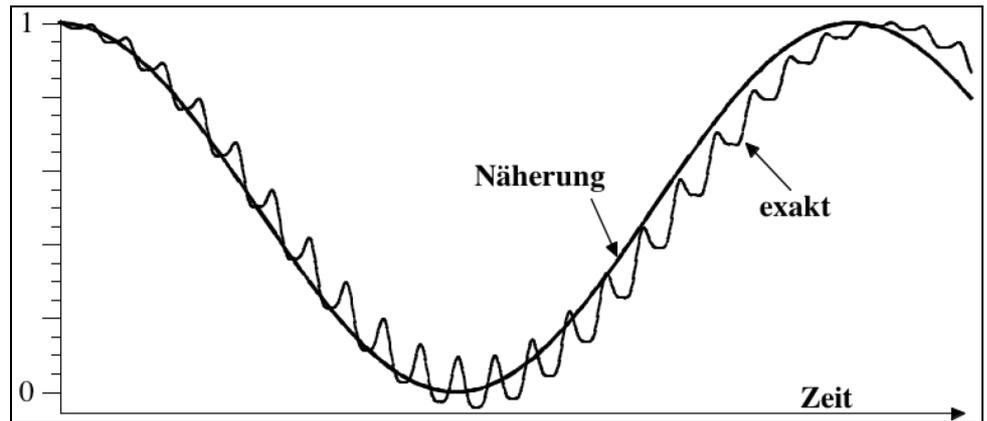
$$dM_z/dt = \omega_1 M_y ,$$

oder in Matrixschreibweise

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

Hier wurde nur eine der beiden zirkular polarisierten Komponenten des RF Feldes berücksichtigt.

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



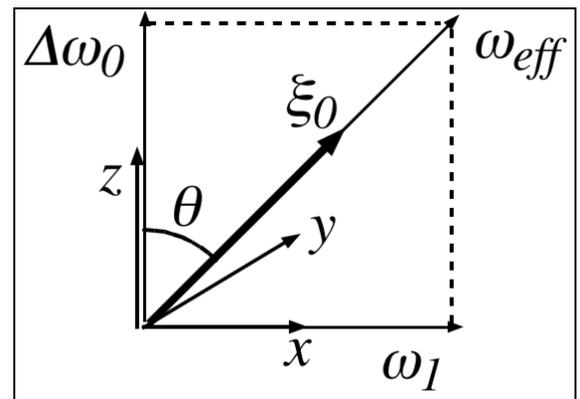
### 2.2.6 Eigenwerte und Eigenvektoren

Wie andere lineare Differentialgleichungssysteme kann man diese Bewegungsgleichung dadurch lösen, daß man die Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmt.

Man erkennt leicht, daß ein Eigenvektor parallel zum effektiven Feld liegen muß,

$$\xi_0 = (\omega_1/\omega_{eff}, 0, \Delta\omega_0/\omega_{eff}) = (\sin\theta, 0, \cos\theta) .$$

Da dieser Eigenvektor parallel zum effektiven Feld liegt, verschwindet seine Larmorpräzession. Er ist somit zeitunabhängig, d.h. der zugehörige Eigenvektor verschwindet.



Dies kann z.B. leicht überprüft werden indem wir ihn in die Bewegungsgleichung einsetzen:

$$d\xi_{0x}/dt = 0$$

$$d\xi_{0y}/dt = \Delta\omega_0 \sin\theta - \omega_1 \cos\theta = \Delta\omega_0 \omega_1/\omega_{eff} - \omega_1 \Delta\omega_0/\omega_{eff} = 0$$

$$d\xi_{0z}/dt = 0 .$$

Aus der Erfahrung im Laborsystem wissen wir, daß die Komponente senkrecht zum Magnetfeld eine Larmorpräzession um das Feld ausführt. Wir können die entsprechenden Eigenvektoren z.B. als

$$\xi_{\pm} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \pm i \begin{pmatrix} \cos\theta \\ 0 \\ -\sin\theta \end{pmatrix}$$

schreiben.

Der Realteil dieses komplexen Vektors liegt somit parallel zur y-Achse, der Imaginärteil senkrecht dazu und ebenfalls senkrecht zum effektiven Feld in der xz-Ebene.

**Z: Re, Im**

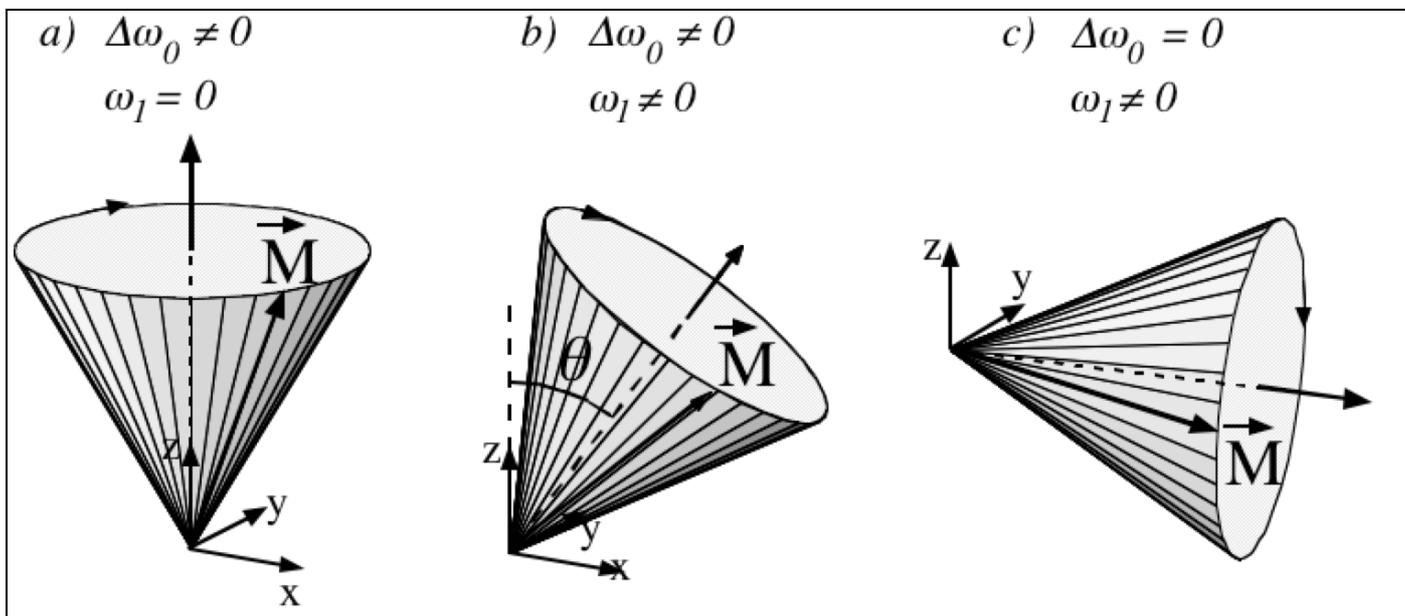
Durch Einsetzen finden wir

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \xi_{\pm x} \\ \xi_{\pm y} \\ \xi_{\pm z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta\omega_0 & \\ \Delta\omega_0 & 0 & -\omega_1 \\ & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pm i \cos \theta \\ 1 \\ -\pm i \sin \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Delta\omega_0 \\ \pm i \Delta\omega_0 \cos \theta \pm i \omega_1 \sin \theta \\ \omega_1 \end{pmatrix} = \pm i \omega_{\text{eff}} \xi_{\pm}$$

Somit sind die entsprechenden Eigenwerte  $\pm i \omega_{\text{eff}}$ . Wie im Laborsystem führt also auch hier die Magnetisierung eine Präzession um das effektive Feld aus. Die Präzessionsfrequenz ist wiederum gegeben durch die Feldstärke.

### 2.2.7 Präzession und Pulse

Die zeitliche Entwicklung des Systems ist damit beinahe trivial. Wie wir beim Fall ohne Radiofrequenzeinstrahlung gesehen hatten erhalten wir in einem statischen Feld eine Präzessionsbewegung des Spinvektors um dieses Feld. Dies entspricht aber gerade der jetzigen Situation. Das Feld  $\omega_{\text{eff}}$  ist hier um den Winkel  $\theta$  von der z-Achse geneigt, so daß die Präzessionsbewegung um diese Richtung erfolgen muß.



Die Anfangsbedingungen bestimmen die Details dieser Präzessionsbewegung. Die Länge des Spinvektors und der Winkel zwischen dem Vektor und der Präzessionsachse bleiben hierbei konstant.

Eine besonders wichtige Anfangsbedingung ist das thermische Gleichgewicht. Der Pseudospinvektor ist dann parallel zur positiven z-Achse ausgerichtet.

Wenn wir uns weiter auf den Fall der resonanten Einstrahlung konzentrieren sehen wir, daß das effektive Feld  $\omega_{\text{eff}} = (\omega_1, 0, 0)$  parallel zur x-Achse liegt. Die Magnetisierung präzediert somit um die x-Achse. Wenn die Anfangsbedingung in Richtung der z-Achse orientiert ist, erfolgt die Präzession somit in der yz-Ebene.

**Z: Präzession um x**

Die Präzessionsbewegung dauert so lange wie die Kopplung an das äußere Feld,

$$\phi = \omega_1 \tau .$$

Es ist somit möglich, beliebige Präzessionswinkel einzustellen, indem man die Stärke  $\omega_1$  der Kopplung und die Dauer  $\tau$  der Einstrahlung wählt.

Ein wichtiger Fall ist z.B. die Drehung um 90 Grad, also ein Präzessionswinkel von

**Z:  $\pi/2$  Puls**

$$\phi = \omega_1 \tau = \pi/2 .$$

Während der Ausgangszustand

$$(M_x, M_y, M_z)(0) = (0, 0, 1)$$

**Z:  $M \parallel z$**

einer longitudinalen Magnetisierung entspricht, ist der Endzustand

$$(M_x, M_y, M_z)(\omega_1 \tau = \pi/2) = (0, 1, 0)$$

**Z:  $M \parallel y$**

rein transversal.

Eine Rotation um  $\pi/2$  wird als 90 Grad oder  $\pi/2$  Puls bezeichnet. Ein solcher Puls wird dazu verwendet, um möglichst viel transversale Magnetisierung zu erzeugen.

**Z:  $\pi/2$  Puls**

Ein weiterer wichtiger Fall entspricht dem  $\pi$ -Puls, also einer Drehung um 180 Grad. Aus dem thermischen Anfangszustand erhält man somit den Endzustand

$$(M_x, M_y, M_z)(\omega_1 \tau = \pi) = (0, 0, -1) ,$$

**Z: Invertierte Magnetisierung**

was offenbar einer Inversion der Magnetisierung entspricht.

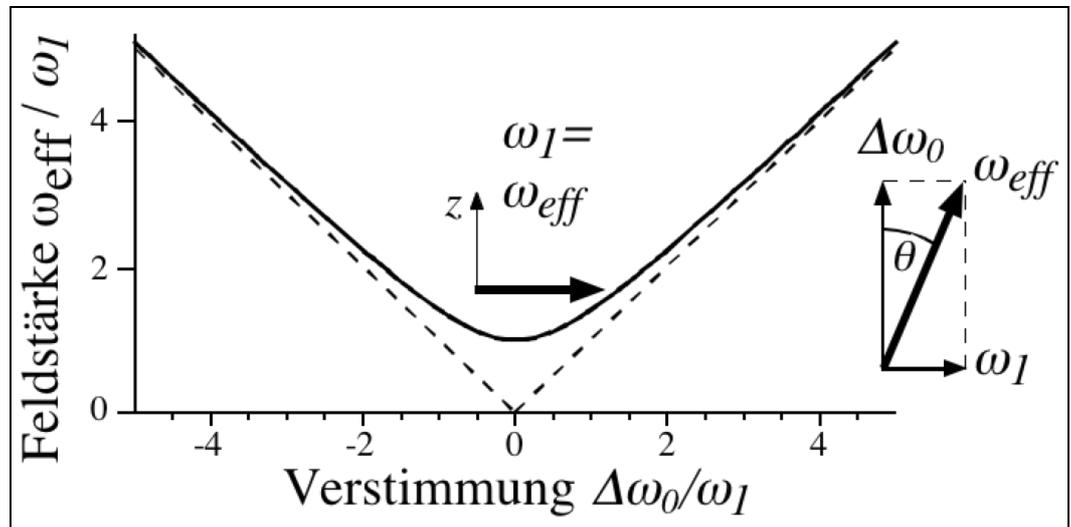
### 2.2.8 Verstimmungsabhängigkeit

Die Präzessionsfrequenz hängt nicht nur vom internen Hamiltonoperator des Spinsystems ab, sondern auch von der Frequenz und der Amplitude des Radiofrequenzfeldes. Aus der allgemeinen Form

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

finden wir für die Verstimmungsabhängigkeit, daß die Präzessionsfrequenz für große Verstimmungen durch die Verstimmung gegeben ist.

Die Figur zeigt die Abhängigkeit der Stärke des effektiven Feldes von der Laserfrequenz. Wir betrachten zunächst den Fall daß die Kopplung ans äußere Feld verschwindet,  $\omega_1 \rightarrow 0$ . Das effektive Feld wird dann



$$\omega_{\text{eff}} = \Delta\omega_0 ,$$

also gleich der Verstimmung. Am Ursprung der x-Achse, bei  $\Delta\omega_0 = 0$ , verschwindet das effektive Feld.

Wenn wir die Kopplung ans äußere Feld mit berücksichtigen, wird das effektive Feld an dieser Stelle gerade gleich  $\omega_1$ . Wird die Verstimmung groß gegenüber der RF-Feldstärke, so wird das effektive Feld durch die Verstimmung dominiert, wie man leicht aus der geometrischen Darstellung der Feldkomponenten ersehen kann. Offenbar ist also der Einfluß der Kopplung auf die Energien am größten wenn die Verstimmung verschwindet, also dann wenn der Laser resonant mit dem Spinübergang ist. Das effektive Feld ist somit für große Verstimmungen am stärksten. Allerdings ist es dann praktisch parallel zur z-Achse ausgerichtet, und der Einfluß des RF Feldes ist dann am geringsten.

Der Effekt des RF Feldes ist auf der Resonanz nicht nur für die Feldstärke am größten, sondern auch für die Eigenvektoren. Dies kann man ebenfalls sehr einfach mit geometrischen Argumenten nachvollziehen: auf der Resonanz ist die Richtung des effektiven Feldes orthogonal zur Richtung des statischen Feldes. Die Eigenvektoren des gekoppelten Systems, welche parallel zum effektiven Feld liegen, sind somit orthogonal zu den entsprechenden Eigenvektoren des ungekoppelten Systems. Dies ist in der Figur durch das kleine Bild dargestellt, welches die Richtung des effektiven Feldes zeigt.

## 2.3 Relaxation und stationäre Lösung

### 2.3.1 Phänomenologische Beschreibung der Relaxation

Es ist physikalisch unplausibel, daß diese Präzessionsbewegung beliebig lange weiterläuft. Wir wissen auch experimentell, daß in einem Material, daß sich längere Zeit in einem Magnetfeld befindet, eine Magnetisierung entsteht, die parallel zum Feld ausgerichtet ist. Dies wird von unserem bisherigen Modell nicht richtig vorausgesagt. Um ein realistischeres Modell zu erhalten, müssen wir zusätzlich Dämpfungsmechanismen einführen, welche die Magnetisierung in Richtung auf die Gleichgewichtslage  $\vec{M} \parallel \vec{B}$  treiben. Man faßt diese Mechanismen unter dem Namen Relaxation zusammen. Wir diskutieren ihren Effekt zunächst ohne das RF-Feld zu berücksichtigen.

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

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

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

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

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

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

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

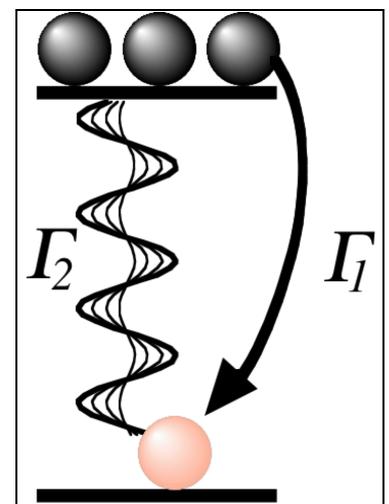
**Z:  $M_z(t)$**

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

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

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

d.h. die Abweichung vom Gleichgewichtswert zerfällt exponentiell.



### 2.3.2 Transversale Komponenten

Die transversalen Komponenten würden aufgrund der Larmorpräzession **Z:  $M_{xy}(t)$**  einfach um das Magnetfeld rotieren.

Experimentell findet man, daß dieser Rotationsbewegung eine Dämpfung überlagert ist, d.h. die transversalen Komponenten zerfallen, wobei der Zerfall in einfachen Fällen wiederum exponentiell abläuft. Anstelle der oben angegebenen Lösung für die transversalen Komponenten findet man deshalb

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

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

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

Die resultierende Bewegung ist offenbar eine Spirale, resp. für die einzelnen Komponenten eine gedämpfte Oszillation. **Z / F:  $M_{xy}(t)$**

Die transversale Relaxation kann wiederum in den Bewegungsgleichungen durch einen Zusatzterm berücksichtigt werden. Die entsprechenden Gleichungen lauten dann im rotierenden Koordinatensystem (aber immer noch ohne RF-Feld)

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

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

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

Die dreidimensionale Lösung der Bewegungsgleichung entspricht jetzt einer spiralförmigen Bewegung in Richtung auf die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$ , welche parallel zur z-Achse ausgerichtet ist. **Z / F / Animation: Spirale**

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

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

Diese Gleichungen werden als Bloch-Gleichungen bezeichnet, nach Felix Bloch, einem der Entdecker der NMR, der sie zuerst verwendete um die Experimente zu erklären (F. Bloch, 'Nuclear induction', Phys. Rev. 70, 460-485 (1946)). Sie werden inzwischen nicht nur in der mag-

netischen Resonanz verwendet, da Feynman, Vernon und Hellwarth gezeigt haben, daß ein beliebiges quantenmechanisches Zweiniveausystem sich wie ein Spin-1/2 verhält und deshalb durch die Blochgleichungen beschrieben werden kann (R.P. Feynman, F.L. Vernon, and R.W. Hellwarth, 'Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems', J. Appl. Phys. 28, 49-52 (1957).).

### 2.3.3 Stationäre Lösung

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

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

nach einer Variablen auflöst

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

Als Resultat erhält man die folgende stationäre Lösung:

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

Wir betrachten nun zunächst die Komponenten einzeln.

### 2.3.4 Longitudinale Magnetisierung

Die z-Komponente wird

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

Wir betrachten folgende Grenzfälle:

1. verschwindende RF-Feldstärke,  $\omega_1 \rightarrow 0$ :

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

d.h. wir erhalten den ungestörten Fall zurück.

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

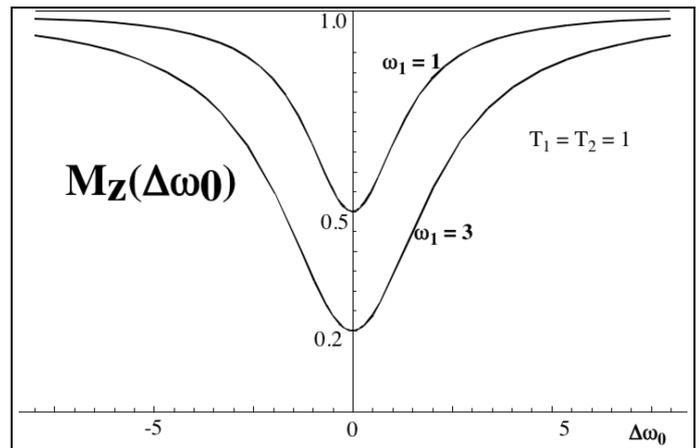
$$M_{z\infty} = M_0 [1 - 1] = 0 ,$$

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

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

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

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



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

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

### 2.3.5 Absorbierte Leistung

Da die Energiedichte der Magnetisierung gegeben ist durch

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

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

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

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

Der Term in Klammern verschwindet für kleine RF Leistungen oder große Verstimmungen. Der Maximalbetrag für große Leistungen ist offenbar

**Z:  $M_z - M_0$**

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

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

### 2.3.6 Messung von Absorption und Dispersion

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

Die Spannung über einer Leiterschleife ist

**Z: Induktion**

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

wobei  $\Phi$  den magnetischen Fluß durch die Schleife darstellt.

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

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

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

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

Der Beitrag der Magnetisierung zur Spannung ist somit proportional zu

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

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

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

Die beiden stationären Komponenten erscheinen somit als Quadraturkomponenten des Signals.

### 2.3.7 Transversale Komponenten

Die transversale Magnetisierung kann geschrieben werden als

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

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

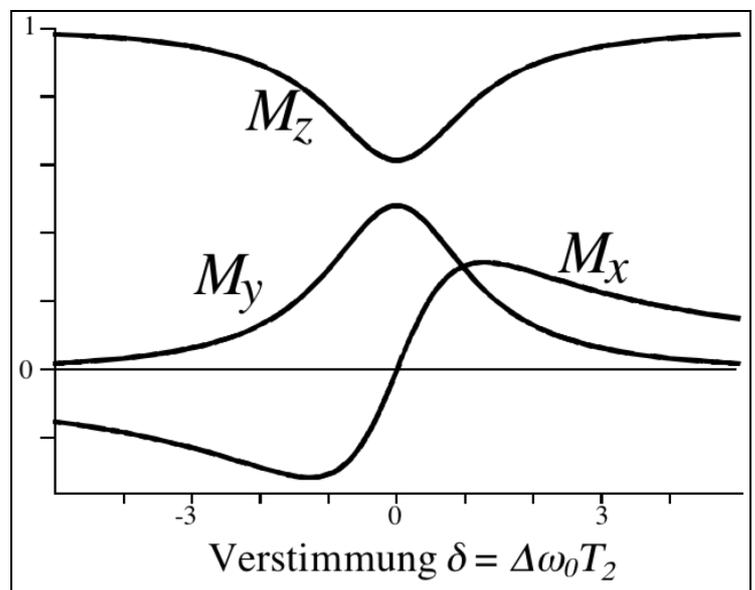
Das Verhalten bei der Resonanz ist jedoch für die beiden Terme unterschiedlich: Die x-Komponente, **Z: Absorption / Dispersion**, welche im Zähler proportional zu  $\Delta\omega_0$  ist, weist auf der Resonanz einen Nulldurchgang auf, während die y-Komponente hier ihr Maximum erreicht.

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

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

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

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



## 2.4 Spektrometer

### 2.4.1 Messprinzip

Ein NMR Experiment beinhaltet als wesentliche Teile unter anderem ein starkes Magnetfeld, welches die Spinzustände aufspaltet.

**Z: Blockschema**

Wie bereits diskutiert wird ein zweites Magnetfeld, das mit einer Radiofrequenz oszilliert, über eine Spule senkrecht zum statischen Magnetfeld angelegt. Die Wechselspannung, welche dieses Feld erzeugt, wird von einem Radiofrequenz-Synthesizer erzeugt. In den meisten Fällen wird das vom Synthesizer erzeugte Signal nicht direkt auf die Probe gebracht, sondern zunächst von Schaltern, Verstärkern, Phasenschiebern etc. aufbereitet.

Die Steuerung dieser Komponenten kann sehr zeitkritisch sein. Sie wird deshalb von einem Pulsgenerator gesteuert, welcher die einzelnen Komponenten in der richtigen Reihenfolge schaltet. Dieser schaltet logische Signale ein oder aus. Da er in diesen Geräten nicht nur ein Bit schaltet, sondern eine ganze Serie von Bits, wird er auch als Wortgenerator bezeichnet. Der Pulsgenerator selber wird von einem Computer programmiert.

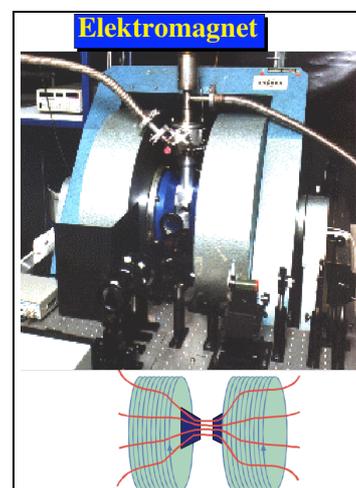
Die in der Probe angeregte Magnetisierung kann über eine Änderung der Spannung über der Spule nachgewiesen werden. Es ist deshalb nötig, diese Spannung zu messen um daraus das Spektrum zu erhalten. Dieses kann entweder direkt über ein Messgerät wie ein Oszilloskop aufgezeigt werden; heute wird das Signal allerdings meistens digitalisiert und wiederum vom Computer weiterverarbeitet.

Nach dieser Kurzübersicht werden im Folgenden die einzelnen Komponenten etwas detaillierter diskutiert.

### 2.4.2 Magnet

Um resonant Radiofrequenz absorbieren zu können muß die Probe zunächst in ein starkes statisches Magnetfeld gebracht werden. Es werden Feldstärken von mehreren Tesla benötigt. Bis zu etwa 2 T kann man dafür einen Elektromagneten verwenden.

Diese bestehen aus einer stromdurchflossenen Spule, in die ein Eisenkern eingelagert ist. Das Magnetfeld der Spule erzeugt im Eisen eine Magnetisierung, welche das äußere Feld verstärkt. Die Probe wird dann in den Luftspalt zwischen den beiden Polschuhen gebracht, wo das Feld am stärksten ist. Mit diesen Magneten kann die Feldstärke relativ leicht variiert werden, indem man den Strom verändert.



Dieses Prinzip funktioniert natürlich nur bis die Sättigungsfeldstärke des Eisens erreicht ist. Man erreicht damit Feldstärken von maximal etwa 2 T. Wesentlich stärkere Felder, bis zu etwa 20 T, erreicht man mit supraleitenden Magneten, also Spulen aus supraleitendem Draht, durch die ein konstanter Strom fließt.

**Z / Bild: supraleitender Magnet**

In der NMR werden diese Magneten typischerweise einmal "geladen" und anschließend bei konstanter Feldstärke betrieben. In der ESR, wo man immer die Möglichkeit braucht, die Feldstärke zu variieren, benutzt man daher immer noch mehrheitlich Eisenmagneten. Da auch hier eine Tendenz besteht, immer höhere Feldstärken zu verwenden, werden aber auch hier vermehrt Supraleitende Magneten eingesetzt, welche aber nie von der äußeren Stromversorgung abgekoppelt werden, so daß der Strom variiert werden kann.

### 2.4.3 RF Spule und Schwingkreis

Die resonante Anregung erfolgt mit Hilfe eines zweiten magnetischen Wechselfeldes, dessen Frequenz in der Nähe der Larmorfrequenz liegt.

Um dieses Wechselfeld zu erzeugen verwendet man eine stromdurchflossene Spule. Um ein möglichst starkes Wechselfeld zu erzeugen werden hohe Ströme benötigt. Das Magnetfeld in einer langen dünnen Spule kann berechnet werden als

**Z: RF-Spule**

$$B = \mu_0 N I / \ell,$$

wobei N die Anzahl Windungen, I den Strom, und  $\ell$  die Länge der Spule darstellt.

Wir verwenden als Beispiel eine Spule mit 10 Windungen im Abstand von 1 mm

$$B = \mu_0 10 I / 10^{-2} \text{ m} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am} 10 I / 10^{-2} \text{ m} \approx 10^{-3} \text{ T/A} .$$

Der Strom wird begrenzt durch die zur Verfügung stehende Leistung. Es wäre somit günstig, eine niedrige Impedanz zu verwenden, um mit gegebener Leistung hohe Ströme erreichen zu können.

Da es sich um Wechselspannungen im MHz Bereich handelt, muß jeweils auch die Ausbreitung der Welle in der Übertragungsleitung berücksichtigt werden. Man kann deshalb nicht beliebig tiefe Impedanzen verwenden, welche dazu führen würden, daß die Leistung in den Verstärker zurück reflektiert würde. Die Standardimpedanz, welche von allen kommerziell erhältlichen Leistungsverstärkern benötigt wird, beträgt 50  $\Omega$ .

Die höchsten in der NMR verwendeten Leistungen für RF Verstärker liegen bei etwa 1 kW. Somit erzeugen sie einen Strom von

**Z: Quelle, Verstärker, Spule, Abschlusswiderstand**

$$I = P/V = \sqrt{P/R} \approx 4.5 \text{ A} .$$

Damit erreicht man offenbar einige mT, d.h. einige zehn Gauß RF Feldstärke.

Die benötigte RF Leistung steigt mit dem Quadrat der Feldstärke. Da Radiofrequenzverstärker im kW Bereich teuer sind und die elektrische Leistung die Geräte zerstören kann, ist man bemüht, die eingestrahlte Leistung möglichst effektiv zu nutzen. Die naheliegendste Idee ist sicher die, den Strom, der durch die Spule geflossen ist, nochmals durchzuschicken, statt in einem Lastwiderstand in (störende) Wärme umzuwandeln. Dies kann erreicht werden, indem man die Spule mit einem Kondensator zu einem Schwingkreis kombiniert.

In einem solchen Schwingkreis wird die Energie bekanntlich zwischen der Spule und dem Kondensator ausgetauscht. Durch geeignete Wahl der Spule und des Kondensators kann man erreichen, daß der Schwingkreis gerade bei der Radiofrequenz resonant ist, bei der man das System anregen möchte.

**Z: Schwingkreis**

#### 2.4.4 Detektion

Die Spule hat eine Doppelfunktion: Zum einen erzeugt man damit das Radiofrequenzfeld, welches die Spins anregt, zum andern dient es auch als Meßsonde: Wenn die Spins resonant angeregt werden, absorbieren sie einen Teil des Radiofrequenzfeldes.

Wie bereits kurz diskutiert erzeugen die präzedierenden Spins in der Spule eine Spannung

**Z: Induktion durch präzedierende Spins**

$$V(t) = d\Phi/dt = - \omega_0 (M_{y\infty} \cos(\omega_0 t) + M_{x\infty} \sin(\omega_0 t)) .$$

Wir können nun zwei Möglichkeiten unterscheiden, wie die präzedierende Magnetisierung nachgewiesen werden kann.

Zum einen den Fall der freien Präzession, in dem zunächst mit einem RF Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt wird, welche anschließend, nach dem Ende des Pulses, ohne RF Einstrahlung nachgewiesen wird. In diesem Fall mißt man offenbar direkt ein Signal

**Z: Puls, FID**

$$V(t) = A \cos(\omega_0 t + \phi) e^{-t/T_2} .$$

Dieses "zeitaufgelöste" Experiment entspricht heute dem Standardexperiment. Es bietet verschiedene Vorteile bezüglich Empfindlichkeit und Flexibilität.

Die andere Methode, welche heute nur noch in Spezialfällen verwendet wird, verwendet kontinuierliche Einstrahlung. In diesem Fall erscheint das durch die präzedierenden Spins erzeugte Signal als eine Änderung der extern angelegten Spannung. Wenn wir die Impedanz der Spule in erster Näherung schreiben als

**Z/F: CW Messung**

$$Z = V/I = (V_{\text{extern}} + V_{\text{spin}})/I = i \omega L_0 + a(\omega) + i b(\omega) ,$$

finden wir zusätzlich zum Beitrag  $i \omega L_0$  der leeren Spule, der im Idealfall rein imaginär ist, einen reellen und einen imaginären Beitrag der Spins. Diese führen in erster Näherung zu einer Änderung der Amplitude, resp. der Phase der Spannung. Entsprechend werden diese Signalbeiträge als Absorption, resp. Dispersion bezeichnet.

Die Änderung der Spulenimpedanz ist durch die oben berechnete Signalspannung gegeben. Sie hängt damit von der Frequenz ab und enthält die wesentliche Information über die Anregung der Spins. Der reelle Teil, welcher die Signalkomponente beschreibt, die mit der Anregung in Phase ist, führt zu einer Reduktion der Spannung, d.h. zu einer Absorption von RF Leistung. Der Imaginärteil, welcher die Signalkomponente beschreibt, welche gegenüber der Anregung außer Phase ist, erzeugt eine Phasenverschiebung und wird als Dispersion bezeichnet.

**Z:  $a(\omega), b(\omega)$**

Um die Resonanz zu bestimmen variiert man bei dieser Messtechnik das Magnetfeld, bis man eine Resonanz findet.

**Z: Feld-Sweep**

Da Schwingkreise aus Spule und Kondensatoren bei Frequenzen oberhalb von

**Z / F / Objekt Hohlraumresonator**

etwa 1 GHz nicht mehr effektiv arbeiten verwendet man in der ESR nicht Schwingkreise aus Spule und Kondensator, sondern z.B. einen Hohlraumresonator, in dem das elektromagnetische Feld stehende Wellen bildet.

#### 2.4.5 Spektrometer und Messung

Der aufwendigste Teil eines Spektrometers ist derjenige, der Radiofrequenzsignale für die Anregung erzeugt und die Resonanzsignale misst.

**F: Bild, Blockschema; Z: Blockschema**

Dies ist grundsätzlich zwar einfach: Man benötigt in der einfachsten Ausführung lediglich einen Radiofrequenzgenerator, der heute für wenige TDM zu kaufen ist, sowie ein Meßgerät, welches als Funktion der Radiofrequenz die komplexe Impedanz des Schwingkreises mißt.

**Z: RF / Messung**

Das grundsätzliche Prinzip dieser Messung kann man relativ einfach zeigen.

**Exp: Messung der Resonanz eines Schwingkreises**

Allerdings sind die Änderungen der Impedanz aufgrund der resonanten Spins sehr klein. Ein Spektrometer benötigt deshalb relativ aufwendige Elektronik um diese kleinen Änderungen effektiv messen zu können. Man verwendet dafür sogenannte Brückenschaltungen, welche den konstanten Anteil der Impedanz des Schwingkreises weitgehend eliminieren, so daß "nur" noch die Änderung gegenüber einer relativ kleinen Restimpedanz gemessen werden muß.

Bei der zeitaufgelösten Messung, wo die Spins zunächst mit einem Radiofrequenzpuls angeregt werden und anschließend die präzedierende Magnetisierung gemessen wurde, ist diese Wechselspannung das eigentliche Signal. Die Schwingungsfrequenz ist gerade die Larmorfrequenz der Spins.

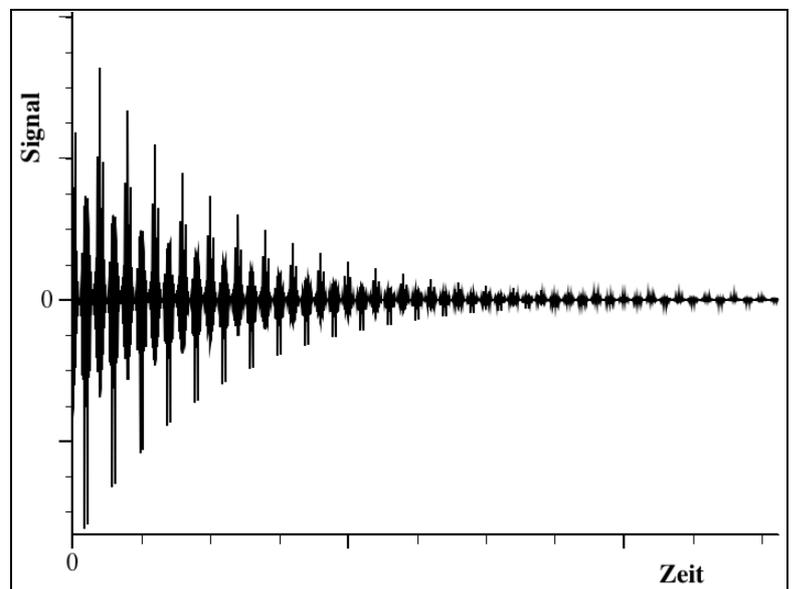
**Z: FID**

Man erhält aus diesem Signal das übliche Spektrum indem man es Fourier-transformiert.

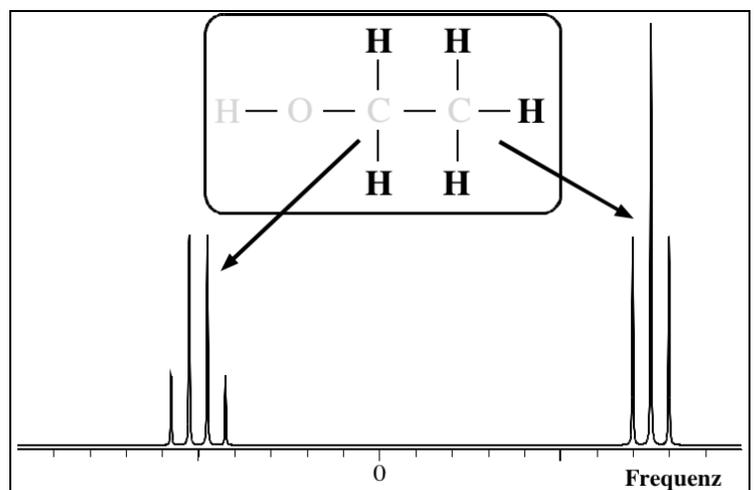
**Z/F: FID / Spektrum**

Bei der Betrachtung dieses einfachen Systems mag es nicht klar sein, weshalb man sich die Mühe macht, das zeitabhängige Signal zu fouriertransformieren. Die in den beiden Datensätzen enthaltene Information, insbesondere Resonanzfrequenz und Relaxationszeit, ist identisch und kann in beiden Fällen relativ leicht abgelesen werden. Die Resonanzfrequenz erhält man im einen Fall über den Abstand zwischen den Nulldurchgängen, im anderen Fall als das Zentrum der Resonanzlinie. Die Zerfallszeit des FID, also  $T_2$ , kann man im Spektrum aus der Linienbreite ablesen.

Im allgemeinen enthält das Signal aber eine große Zahl von Frequenzen, welche sich überlagern und so ein recht komplexes Zeitsignal ergeben. So dürfte es bei diesem immer noch recht einfachen Signalbeispiel schon relativ schwierig sein, eine Aussage über die beteiligten Resonanzfrequenzen zu machen, resp. sogar das Molekül zu bestimmen, welches dieses Signal erzeugt hat.



Wenn ich aber das Signal fouriertransformiere, können die einzelnen Beiträge relativ leicht unterschieden werden, da sie bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen erscheinen. Ein Chemiker würde ein solches Spektrum sofort einem System von 3 identischen Spins, welche an zwei weitere identische Spins gekoppelt sind, zuordnen, oder auch sofort dem Ethanolmolekül.



## 2.4.6 Computer

Zu den wichtigsten Komponenten eines NMR Spektrometers gehört heute eindeutig ein Computer. Er übernimmt einerseits die Steuerung des ganzen Experiments, andererseits die Darstellung und Verarbeitung der Messdaten. Dies war nicht immer so; in den Anfängen der magnetischen Resonanz, als man eine feste Frequenz anlegte, die Stärke des Magnetfeldes variierte, und das Signal als Funktion der Magnetfeldstärke aufzeichnete, war es ohne weiteres möglich, ohne einen Rechner zu arbeiten.

Als die zeitaufgelöste Spektroskopie eingeführt wurde, verwendete man zunächst analoge Pulsgeneratoren um die rf-Pulse zu erzeugen. Die Signale, welche als Funktion der Zeit aufgenommen wurden, waren aber nicht leicht interpretierbar.

Um die wesentlich leichter zu interpretierenden Spektren zu erhalten, müssen sie Fourier-transformiert werden, was natürlich eine Digitalisierung erfordert.

**F: FID / Spektrum**

Seit die Rechner in die Spektrometer integriert wurden, haben sie eine sehr breite Verwendung gefunden. Sie werden nicht nur für die Fouriertransformation eingesetzt, sondern natürlich auch für die Darstellung, Archivierung und Weiterverarbeitung der Messdaten.

So kann der Computer z.B. bei der Analyse der Daten behilflich sein indem er die Positionen und Linienbreiten bestimmt.

**F: PeakPicking**

Natürlich kontrolliert der Computer heute praktisch jeden Teil des Spektrometers, vor allem auch bei kommerziellen Geräten.

Hier als Beispiel (nicht unbedingt als Vorbild) der Bildschirm eines kommerziellen Spektrometers.

**F: Spinsight**

Die Bedeutung des Computers wurde nochmals sehr viel größer als die zweidimensionale Spektroskopie eingeführt wurde. Dabei wird ein Signal als Funktion von zwei Zeiten aufgenommen und anschließend bezüglich beider Zeiten fouriertransformiert.

Zweidimensionale Messdaten sind auch von Spezialisten nicht ohne Fouriertransformation interpretierbar. Da es sich dabei auch um große Datenmengen handelt, ist hier die

Verarbeitung und Analyse der Daten nochmals sehr viel aufwendiger.



Wie rasch die Entwicklung auf diesem Gebiet gelaufen ist, kann man anhand eines Vergleichs der ersten 2D Spektren ablesen. Hier wurde die Intensität eines zweidimensionalen Spektrums zunächst mit Hilfe von Buchstaben codiert, welche auf einem Zeilendrucker ausgedruckt wurden und anschließend von Hand eine Höhenkurve eingezeichnet.

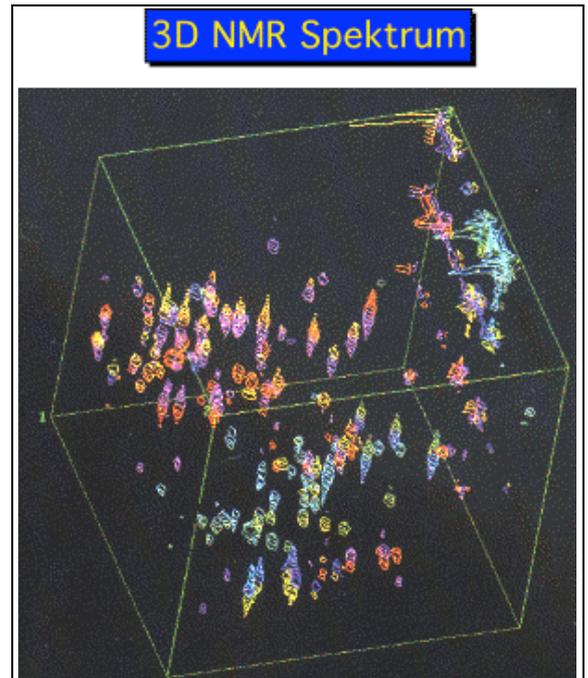
**F: Historische 2D**

Inzwischen druckt natürlich der Computer direkt die Höhenkurven, wie hier am Beispiel des Spektrums eines einfachen Proteins, oder man verwendet eine andere Darstellung.

**F: Einfaches Protein**

Inzwischen sind auch Experimente mit 3, 4, oder fünf Dimensionen durchgeführt worden. Deren Resultate können auch praktisch nur noch mit intensiver Computerunterstützung ausgewertet werden. In einem solchen 3D Spektrum werden die Signalintensitäten als Funktion von 3 unabhängigen Frequenzen dargestellt.

Der Computer ist deshalb in der NMR zu einem zentralen Bestandteil der Spektrometer geworden. Diese Entwicklung wurde zu einem wesentlichen Teil durch Richard Ernst gesteuert, der in sowohl für die Fouriertransformation als auch für die 2D Spektroskopie erstmals einsetzte. Diese Entwicklungen wurden 1991 mit dem Nobelpreis gewürdigt.



Er selber sagt, daß moderne NMR ohne Computer nicht mehr möglich ist.

**F: Without Computers no modern NMR**

## 2.5 Frequenzbereiche

### 2.5.1 ESR

Die Larmorfrequenz eines Spins ist gegeben durch

$$\omega_L = \gamma B_0 / \hbar ,$$

wobei die Kopplungskonstante  $\gamma$  eine "Materialkonstante" ist, also für jedes Teilchen gegeben ist. Das Magnetfeld  $B_0$  ist an der Stelle des Spins zu nehmen, d.h. die Abschwächung, resp. Verstärkung durch die Umgebung muß berücksichtigt werden. In einer ersten Näherung können wir aber immer für das lokale Feld das externe Feld einsetzen, da die Abweichungen  $\Delta B_0/B_0$ , wie wir noch sehen werden, lediglich im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  liegen.

Für freie Elektronenspins ist die Larmorfrequenz durch den g-Faktor und das Bohr'sche Magneton gegeben,

$$\begin{aligned} \omega_L/B_0 &= - g e / (2 m_e) = - 2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} = - 1.76 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} , \\ &= - 2 \pi 28 \text{ GHz T}^{-1} . \end{aligned}$$

Allerdings sind freie Elektronen keine besonders interessanten Untersuchungsobjekte. Meistens arbeitet man mit Elektronen, die sich in einem Material befinden, und hier kann der g-Faktor stark variieren, vor allem aufgrund der Spin-Bahn Kopplung. Er kann in speziellen Systemen bis zu 50 werden, er kann aber auch kleiner als 2 sein und sogar negativ werden. So ist der g-Faktor von Elektronen im Leitungsband des Halbleiters GaAs -0.44. Werden aber 40% der Ga Atome durch Al ersetzt, so steigt der g-Faktor auf +0.4 an. Da Ga und Al in beliebigen Verhältnissen mischbar sind, kann jeder Wert dazwischen auch erreicht werden.

ESR Spektren können deshalb sehr breit sein. Da die verwendeten Instrumente meist relativ schmalbandig sind (abgestimmte Resonatoren) arbeitet man typischerweise bei einer festen Frequenz (z.B. 9 GHz, 36 GHz, 300 GHz). Diese Frequenzen wurden durch die vorhandene Ausrüstung bestimmt. Als die ESR nach dem zweiten Weltkrieg entwickelt wurde, wurde Mikrowellentechnik praktisch ausschließlich für Radar verwendet.

Dafür wählte man Frequenzen, bei denen die Mikrowellen in der Luft möglichst wenig absorbiert wurden.

**F: Bänder**

Sie werden häufig mit einem Buchstaben bezeichnet, welcher die Frequenz codiert. Allerdings ist diese Nomenklatur

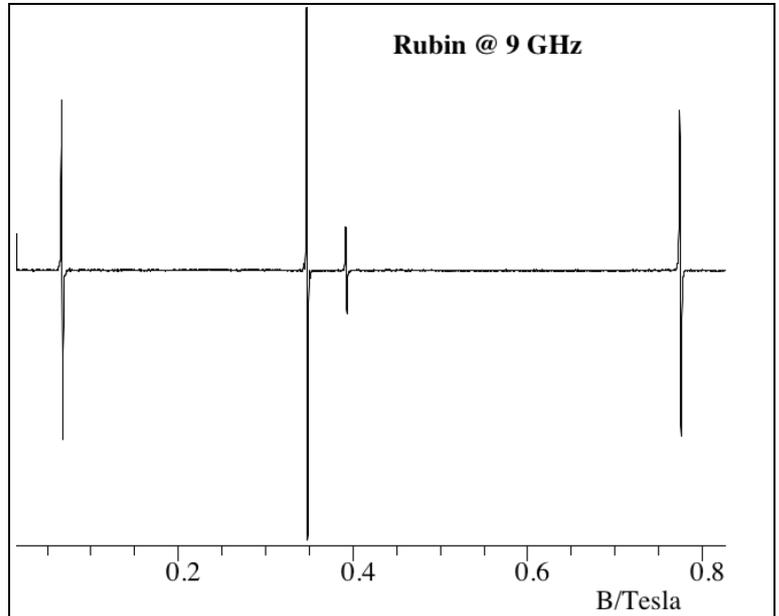
**Z: Liste der Bänder**

nicht einheitlich und hat inzwischen auch an Bedeutung verloren. Mikrowellen werden heute sehr viel intensiver in der Telekommunikation eingesetzt. Auch hier spielt zwar die atmosphärische Absorption eine wichtige Rolle, aber gleichzeitig sind breitbandige Komponen-

ten wichtiger geworden. Aufgrund der Entwicklung der Mikroelektronik ist dies auch praktisch möglich geworden.

Bei diesen fixen Frequenzen variiert man das Magnetfeld bis die Resonanzbedingung erfüllt ist.

Hier ist als Beispiel ein Spektrum von Rubin dargestellt. Die ESR Frequenz wurde auf 9 GHz eingestellt und das Magnetfeld durchgefahren. Der Bereich zwischen 0 und 1 Tesla, der hier abgefahren wurde, ist relativ typisch. Um hohe Frequenzen (z.B. 300 GHz erreichen zu können, werden heute Magneten mit Feldstärken bis zu 18 T eingesetzt.



## 2.5.2 NMR

In der Kernspinresonanz kann man Spektren auf ähnliche Weise aufnehmen. Wenn man bei gegebener Hochfrequenz die Stärke des Magnetfeldes variiert, findet man jeweils bei bestimmten Feldern die Resonanz einer Kernsorte, resp. eines Isotops.

In diesem Beispiel wurde das Spektrum von GaAs aufgenommen. Man findet hier die Resonanzen von  $^{75}\text{As}$ ,  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$ . Die Resonanzfrequenzen sind somit gut getrennt, und sie variieren von Material zu Material kaum.

**F: GaAs NMR**

Hier kann das gyromagnetische Verhältnis als Konstante tabelliert werden.

Die Variationen, die hier noch auftreten, können am besten als eine Änderung der lokalen Magnetfeldstärke durch die Elektronen verstanden werden. In den meisten nichtleitenden Materialien handelt es sich in erster Linie um einen diamagnetischen Abschirmeffekt, also eine Verringerung der lokalen Magnetfeldstärke durch die gepaarten Elektronen. In leitenden Materialien können die Leitungselektronen einen starken Effekt ausüben, die sogenannte Knight-Verschiebung, welche positiv oder negativ sein kann. Diese Effekte werden im nächsten Kapitel im Einzelnen diskutiert.

Diese Verschiebungen sind für die Analytik sehr nützlich, da man relativ genaue Aussagen über die Umgebung eines Kernspins machen kann wenn man seine genaue Resonanzfrequenz kennt.

So kann man z.B. in einem Protein, in dem sich viele Hundert Protonen und Kohlenstoffatome befinden, meist das Signal eines bestimmten Kerns einer bestimmten Position im Molekül zurechnen.

Kernmomente der stabilen Isotope			
	I	$\mu$	
$^1\text{H}^1$	1/2	2.79278	
$^1\text{H}^2$	1	0.85742	
$^2\text{He}^3$	1/2	-2.1275	
$^2\text{He}^4$	0	-	
$^3\text{Li}^6$	1	0.82202	7.42 %
$^3\text{Li}^7$	3/2	3.2564	92.58 %
$^4\text{Be}^9$	3/2	-1.1776	
$^5\text{B}^{10}$	3	1.8007	19.78 %
$^5\text{B}^{11}$	3/2	2.6885	80.22 %
$^6\text{C}^{13}$	1/2	0.7024	1.11 %
$^7\text{N}^{14}$	1	0.4036	99.63 %
$^7\text{N}^{15}$	1/2	-0.2813	0.37 %
$^8\text{O}^{17}$	5/2	-1.8937	0.037 %
$^9\text{F}^{19}$	1/2	2.6288	
$^{10}\text{Ne}^{21}$	3/2	-0.6618	0.257 %
$^{11}\text{Na}^{23}$	3/2	2.2175	
$^{12}\text{Mg}^{25}$	5/2	-0.8553	10.13 %
$^{13}\text{Al}^{27}$	5/2	3.6414	
$^{14}\text{Si}^{29}$	1/2	-0.5553	4.7 %
$^{15}\text{P}^{31}$	1/2	1.1317	
$^{16}\text{S}^{33}$	3/2	0.6433	0.76 %
$^{17}\text{Cl}^{35}$	3/2	0.82183	75.53 %
$^{17}\text{Cl}^{37}$	3/2	0.68411	24.47 %
$^{19}\text{K}^{39}$	3/2	0.3914	93.1 %
$^{19}\text{K}^{41}$	3/2	0.2149	6.88 %
$^{20}\text{Ca}^{43}$	7/2	-1.317	0.135 %
$^{21}\text{Sc}^{45}$	7/2	4.7564	
$^{22}\text{Ti}^{47}$	5/2	-0.7883	7.28 %
$^{22}\text{Ti}^{49}$	7/2	-1.1039	5.51 %
$^{23}\text{V}^{50}$	6	3.3470	0.24 %
$^{23}\text{V}^{51}$	7/2	5.149	99.76 %
$^{24}\text{Cr}^{53}$	3/2	-0.4744	9.55 %
$^{25}\text{Mn}^{55}$	5/2	$\pm 3.444$	
$^{26}\text{Fe}^{57}$	1/2	0.0902	2.19 %
$^{27}\text{Co}^{59}$	7/2	4.649	
$^{28}\text{Ni}^{61}$	3/2	-0.7487	1.134 %
$^{29}\text{Cu}^{63}$	3/2	2.226	69.09 %
$^{29}\text{Cu}^{65}$	3/2	2.385	30.91 %
$^{30}\text{Zn}^{67}$	5/2	0.8755	4.11 %
$^{31}\text{Ga}^{69}$	3/2	2.016	60.4 %
$^{31}\text{Ga}^{71}$	3/2	2.562	39.6 %
$^{32}\text{Ge}^{73}$	9/2	-0.8792	7.76 %
$^{33}\text{As}^{75}$	3/2	1.439	
$^{34}\text{Se}^{77}$	1/2	0.534	7.58 %
$^{35}\text{B}^{79}$	3/2	2.106	50.54 %
$^{35}\text{B}^{81}$	3/2	2.270	49.46 %

## F: Protein / Proteinspektrum