

# VL 17

---

## VL16. Hyperfeinstruktur

- 16.1. Hyperfeinstruktur
- 16.2. Kernspinresonanz

## VL 17

- 17.1. Elektronenspinresonanz
- 17.2. Kernspintomographie

# Magnetische Resonanz

"electron paramagnetic resonance" (EPR)

"nuclear magnetic resonance" (NMR)

$\vec{B} \rightarrow$  Energieaufspaltung  $\rightarrow$  Absorption HF

ESR/EPR: Energiedifferenz der Nachbarniveaus:

$$\Delta E = g_S \mu_B B_0 \quad (\text{für reinen Spinmagnetismus})$$

$$\nu = 28.026 \text{ GHz} \times B_0 \frac{1}{\text{Tesla}} \quad (\text{Mikrowellen / cm-Wellen})$$

NMR: Energiedifferenz Nachbarniveaus

$$\Delta E = g_I \mu_K B_0 \quad (\text{Paschen-Back-Fall})$$

$$\nu = 7.62 \text{ MHz} \times g_I B_0 \frac{1}{\text{Tesla}} \quad (\text{Radiowellen})$$

# Anwendungen Magnetischer Resonanz

---

## ESR/NMR:

Untersuchungen aller Art von paramagnetischen Zentren  
( $S \neq 0$ ) in Festkörperphysik und Chemie  
(Einfluss Umgebung auf  $e^-$ ;  
Beobachtung Änderung Valenzzustand ...)

## NMR:

Konzentrationsmessung von Isotopen z. B. in der Medizin  
„Kern-Spin-Tomographie“ (Umgebung mischt weniger mit)

# NMR Spektrometer

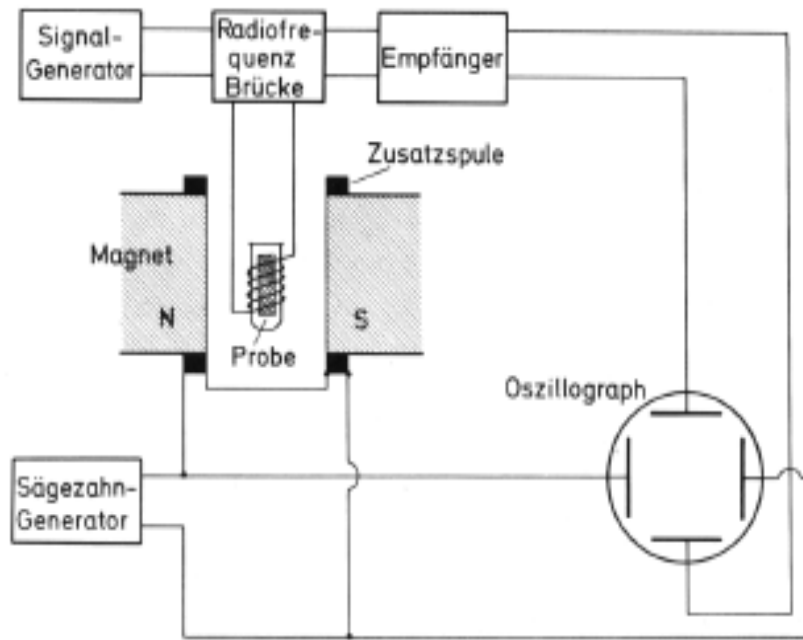


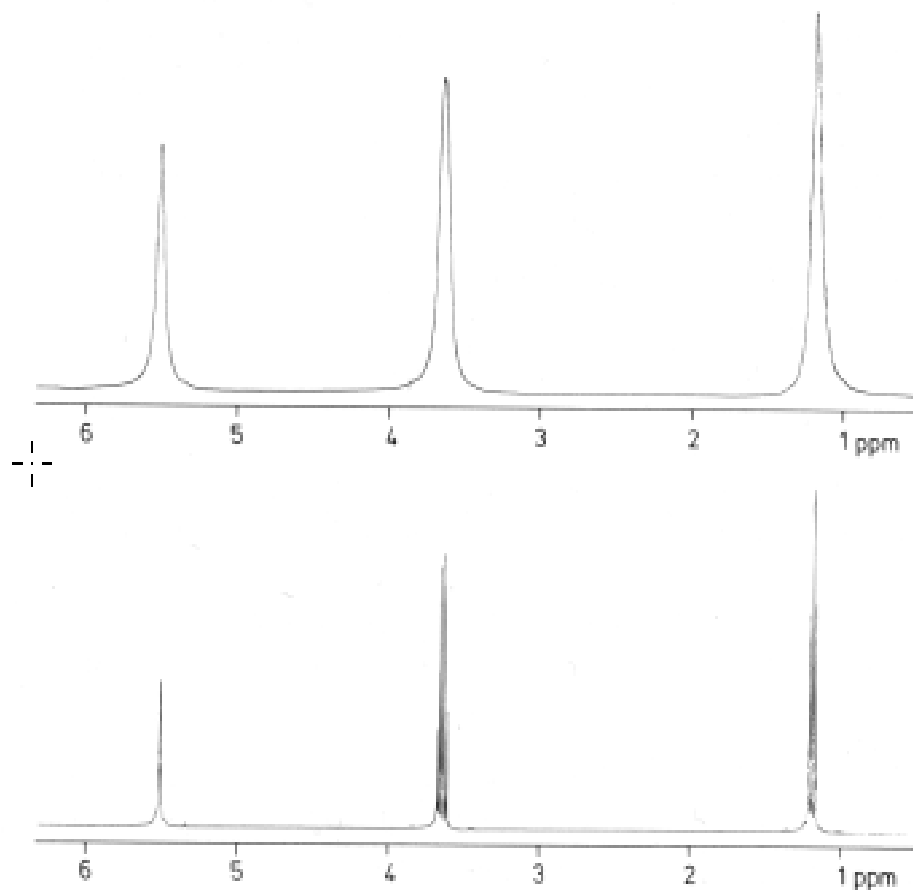
Abb. 20.18. Schema einer einfachen Kernspin-Resonanz-Apparatur. Die Probe befindet sich im Reagenzglas zwischen den Polschuhen eines homogenen Magneten. Das hochfrequente  $B_1$ -Feld wird über eine Brücke und eine Induktionsspule eingestrahlt. Zum besseren Nachweis der Resonanz kann das  $B_0$ -Feld durch eine Zusatzspule moduliert werden

B statisch und homogen und RF-Frequenz wird variiert (NMR)  
oder umgekehrt (ESR)

Resonanz: Leistungsabfall am Empfänger

Bei NMR RF-Feld durch Spule möglich, da kapazitive Verluste ( $\propto 1/\omega C$ ) nicht zu groß. Bei ESR im Mikrowellen Bereich Transport des RF-Feldes nur durch Hohlleiter und Resonanz in einem Mikrowellenkavität

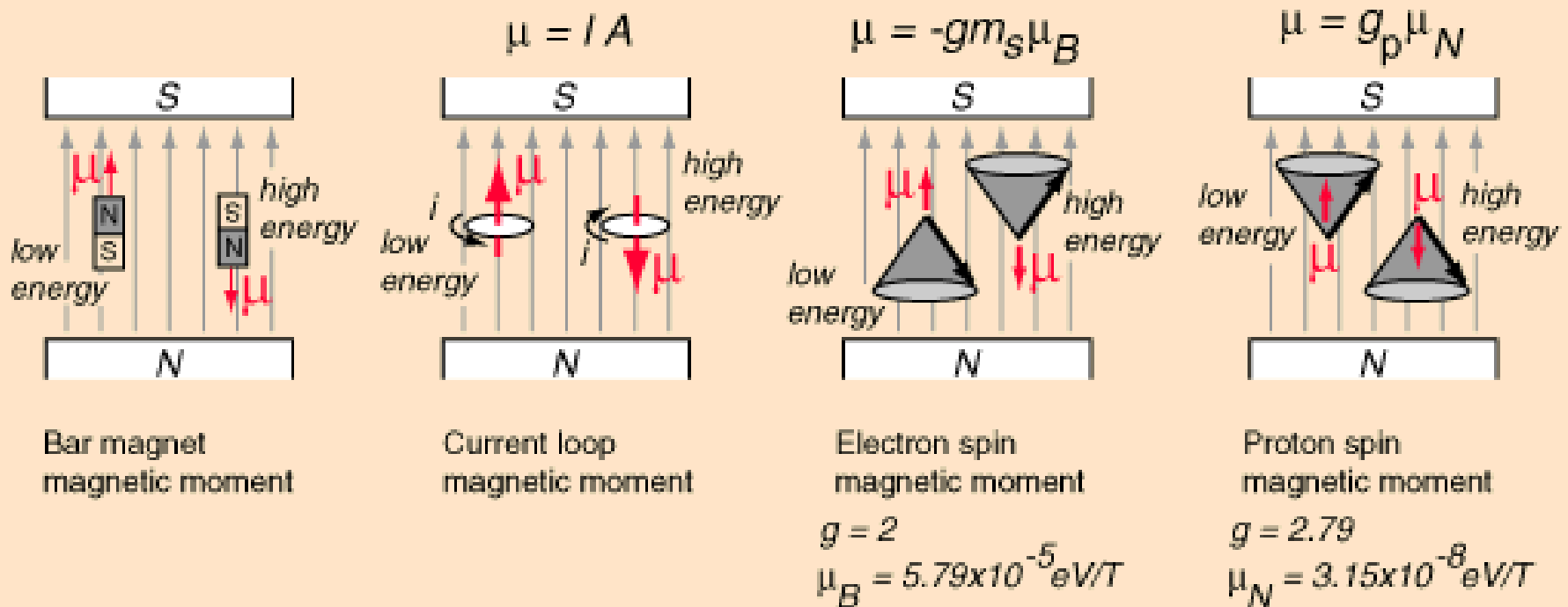
# NMR Spektrum



**Schmale Linien nur in Flüssigkeiten, wo mittlere B-Feld der Umgebung gemittelt wird**

**Abb. 20.20.** Kernspinresonanz von Aethylalkohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Aufgetragen ist die Signalintensität am Empfänger als Funktion der Übergangsfrequenz. Diese ist in ppm (parts per million) relativ zu einem geeigneten Standard gemessen. Man sieht im oberen Teilbild 3 Signale mit dem Flächenverhältnis 1:2:3. Sie gehören zu den Protonenspins in der OH-, der  $\text{CH}_2$ - und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe mit 1, 2 und 3 Protonen. Durch die unterschiedliche chemische Bindung unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen der Protonen in den verschiedenen Bindungen um einige ppm. – Im unteren Teilbild ist dasselbe Spektrum mit höherer Auflösung gemessen. Das  $\text{CH}_2$ -Signal ist jetzt durch indirekte Kernspin-Wechselwirkung mit den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in ein Quartett aufgespalten, das  $\text{CH}_3$ -Signal durch indirekte Wechselwirkung mit den  $\text{CH}_2$ -Protonen in ein Triplett. – Die Protonen der OH-Gruppe werden rasch zwischen verschiedenen Molekülen ausgetauscht. Dadurch wird indirekte Wechselwirkung ausgemittelt und die Linie bleibt einfach

# Vergleich NMR und ESR



$$\omega_{\text{electron spin}} = \frac{2\mu_B B}{\hbar} = \frac{2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} (5.79 \times 10^{-5} \text{ eV/T})(1 \text{ T})}{6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}} = 1.7608 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 28.025 \text{ GHz} \quad \text{Larmor frequency}$$

$$\omega_{\text{proton spin}} = \frac{2\mu_p B}{\hbar} = \frac{2(2.79)(3.15 \times 10^{-8} \text{ eV/T})(1 \text{ T})}{6.58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}} = 2.6753 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 42.5781 \text{ MHz} \quad \text{Larmor frequency}$$

# Spin-Flip Signal steigt mit B/T

$$\frac{N_+}{N_-} = 1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T}$$

Verteilung der Teilchen im thermischen Gleichgewicht über Energieniveaus gegeben durch Boltzmannverteilung:  $N \propto \exp(-E/kT)$

$$N_- - N_+ = N_- \left[ 1 - \left( 1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right) \right] = \frac{N g \mu_B B}{2 k_B T} \quad (2.6)$$

$$\text{Signal} \propto N_- - N_+ \propto B/T$$

Da Bohrmagneton ca. 2000 x Kernmagneton ist ESR Signal 2000x NMR Signal bei gleichem Wert von B/T

# ESR-Spektrometer

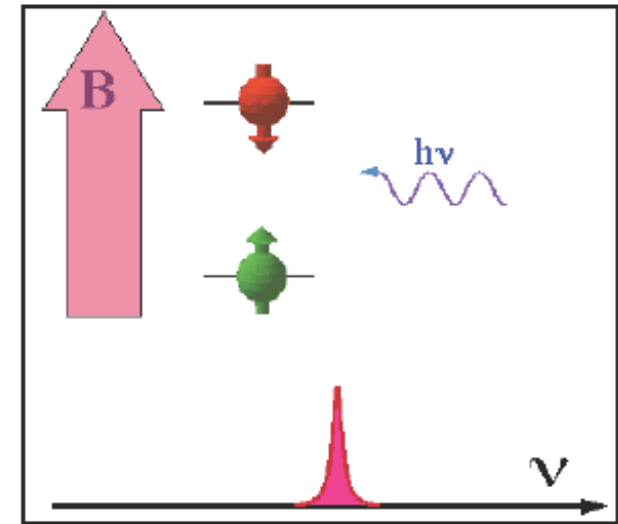
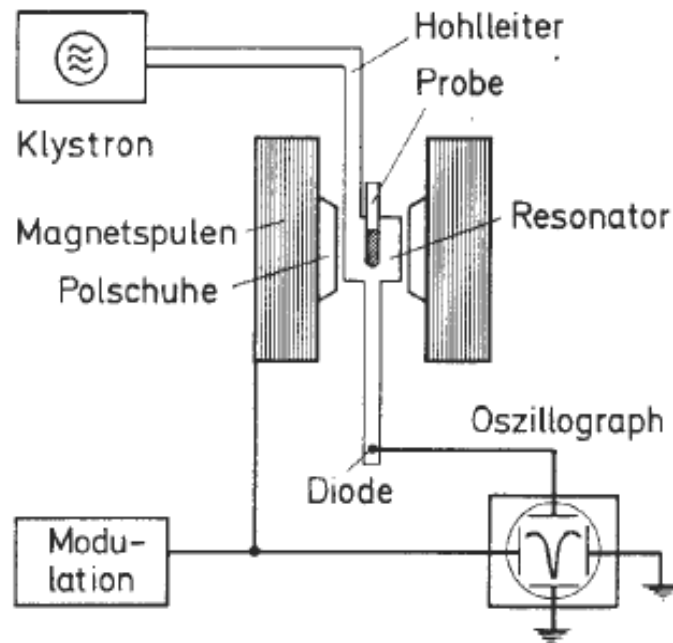
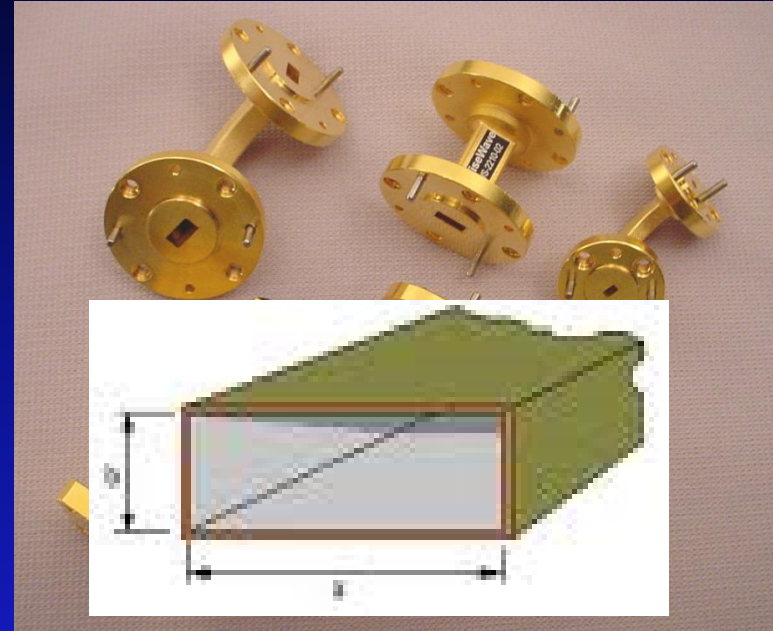


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Versuchs. Die Spannung an den Spulen des Modulationsfeldes wird an die  $x$ -Ablenkung und das Signal der Diode an die  $y$ -Ablenkung eines Oszillographen gelegt. Im Falle der Resonanz nimmt das Signal in der Diode ab, da dem Feld Energie entzogen wird. Aus Haken Wolf, Atomphysik

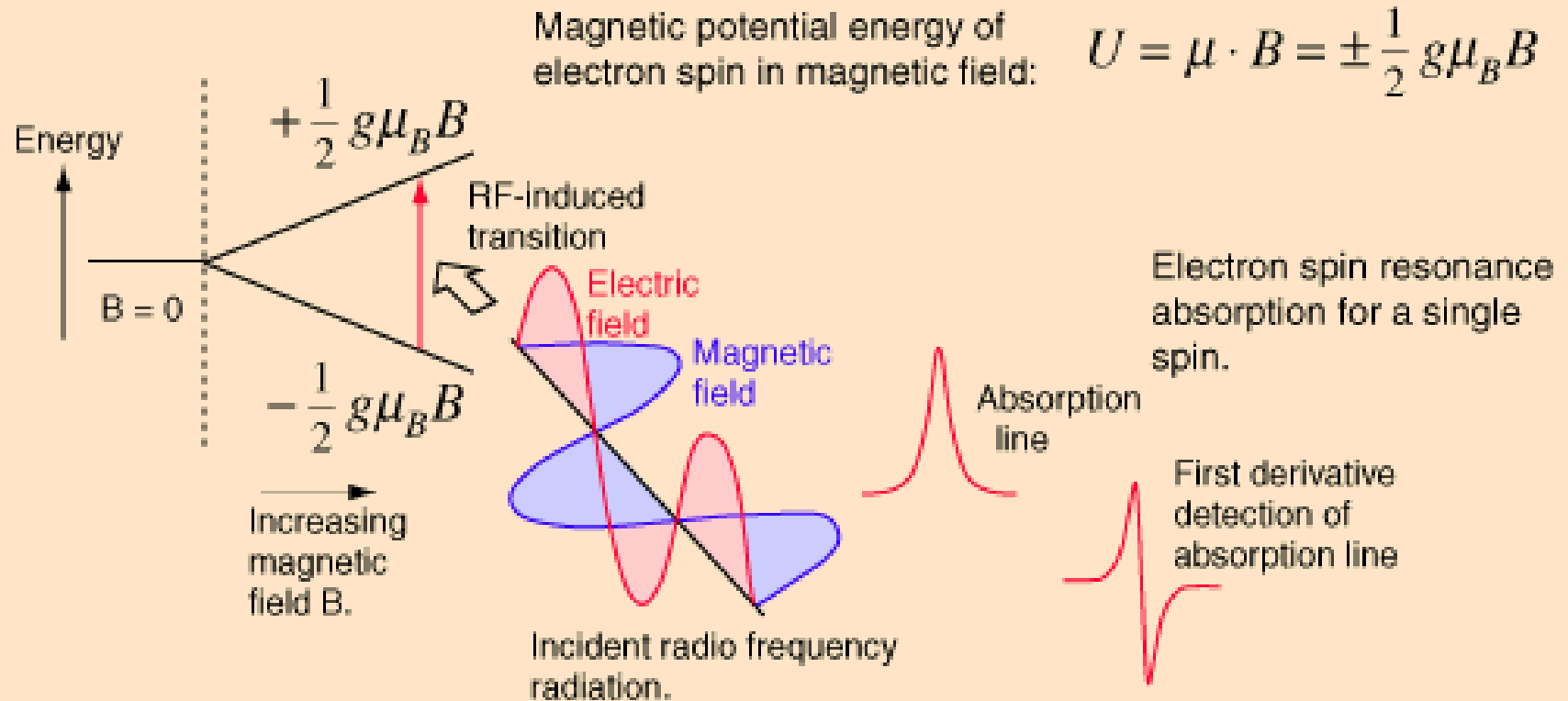
## Energieabsorption bei der Resonanzfrequenz

# ESR Spektrometer und Hohlleiter



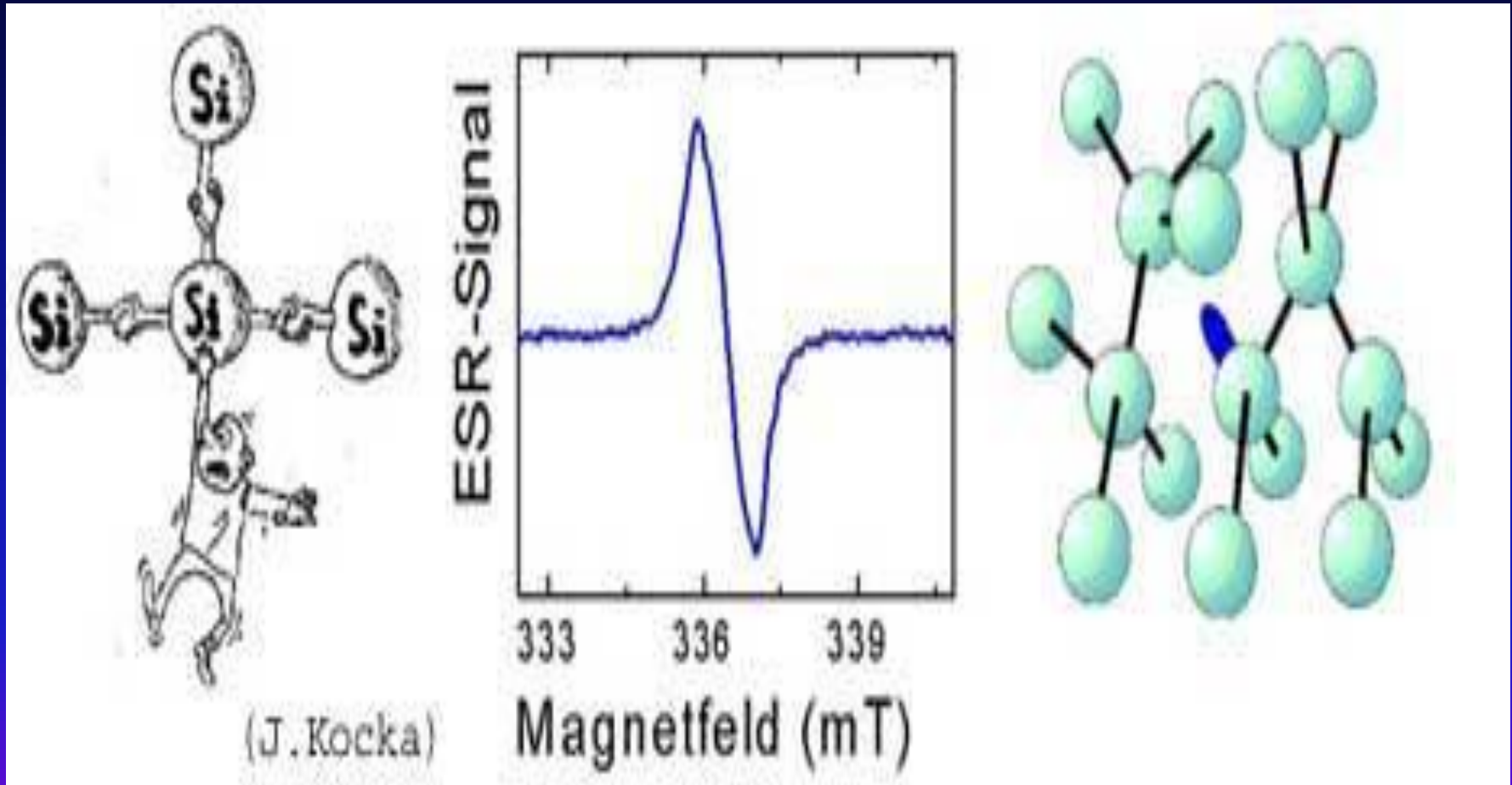
In Hohlleitern sind die elektrische und magnetische Felder begrenzt im Innern, da im Metall die Felder Null sind. Daher keine Verlust durch Abstrahlung oder kapazitive Verluste.

# Elektronenspinresonanz (ESR)



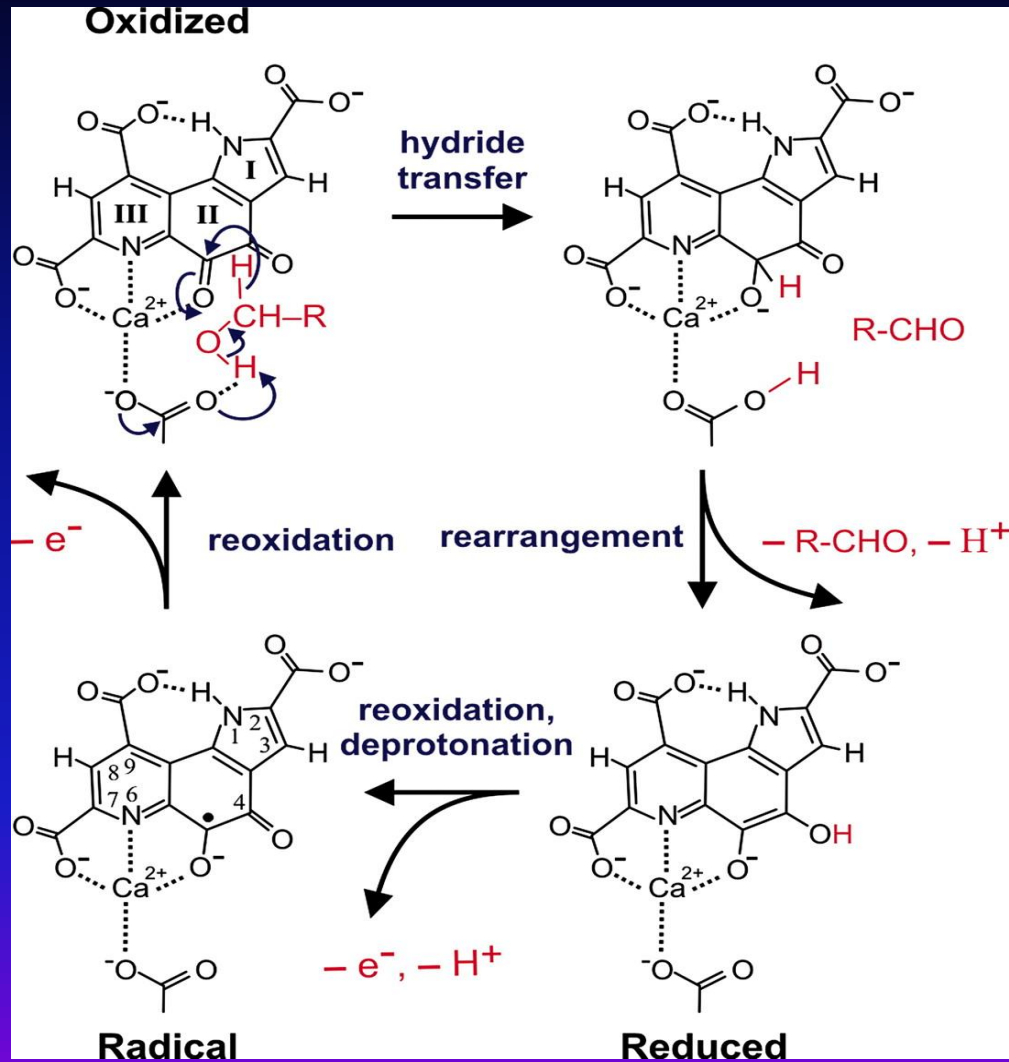
If the radio frequency excitation was supplied by a klystron at 20 GHz, the magnetic field required for resonance would be 0.71 Tesla, a sizable magnetic field typically supplied by a large laboratory magnet.

# ESR Spektrum



Silicon dangling bond - its ESR signal - and structure in the Si-lattice

# Beobachtung der Umgebung des Elektrons mit ESR



Kay C W M et al. PNAS 2006;103:5267-5272

# Hyperfeinstruktur im starken Magnetfeld (Paschen-Back)

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \underbrace{+ g_J \mu_B m_J B_0}_{\text{Zeemann-Effekt Hülle}} \underbrace{- g_I \mu_K m_I B_0}_{\text{Zeemann-Effekt Kern}} \underbrace{+ a m_I m_J}_{\text{Hyperfein-WW.}}$$

Zeemann-Effekt  
Hülle

Zeemann-Effekt  
Kern

Hyperfein-WW.  
Entkoppelte  $\vec{I}$  und  $\vec{J}$   
Aus Vektormodell

Bei starkem Magnetfeld wieder Paschen-Back Effekt,  
d.h. keine Kopplung zum gesamten Drehimpuls  $F$ ,  
sondern Kernspin richtet sich im äußeren statt inneren  
Magnetfeld

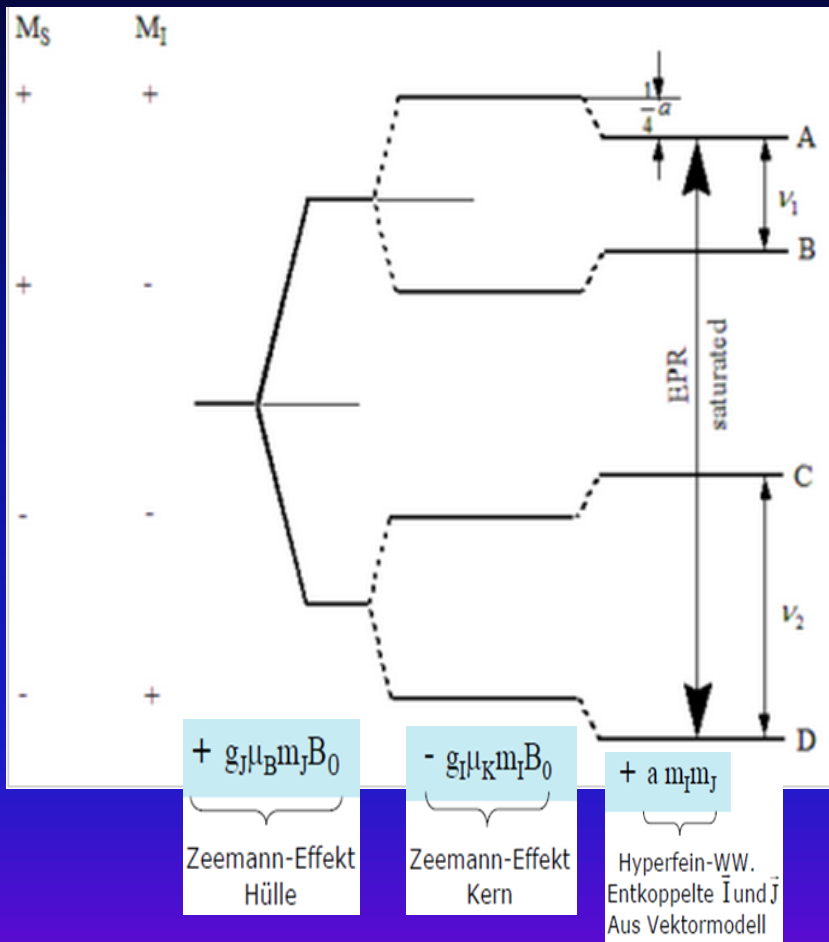
Achtung:

- Vorzeichen  $m_I$  richtet sich nach  $\vec{B}_0$
- $B_J$  kann aber  $\parallel$  oder  $\uparrow\downarrow$  sein und das Vorzeichen des  $\Delta E$  bestimmen

$$a = \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Transversale  
Komponenten von  
 $B_J$  durch schnelle  
Präzession von  $J$   
im Mittel null.

# ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)



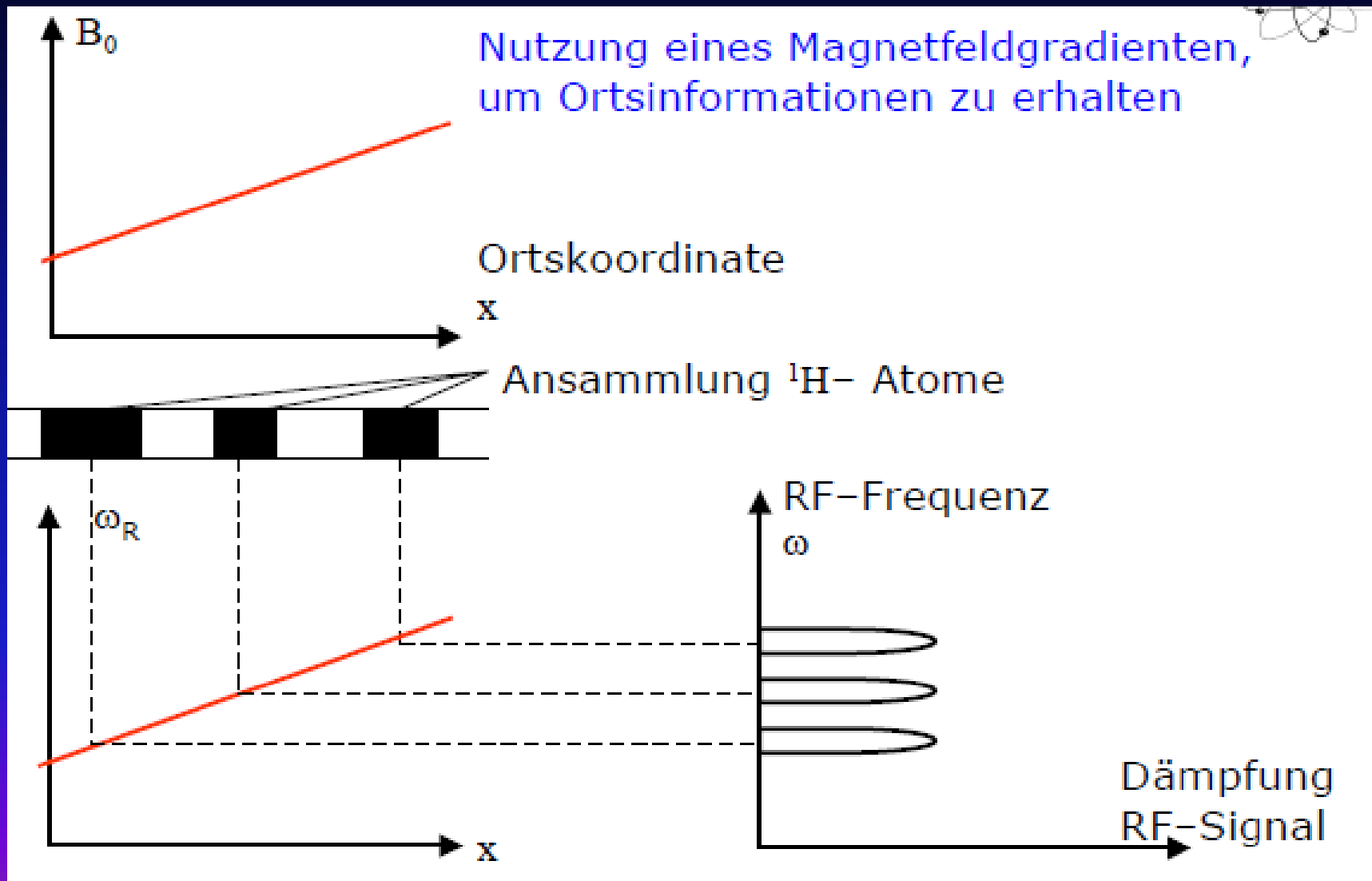
**Idee:** man strahlt gleichzeitig mit Mikrowellen (AD-Übergang=EPR) und RF (AB oder CD=NMR).

Wenn die NMR Resonanz-Bedingung erfüllt ist, ändern sich die Besetzungszahlen von A oder D. Damit ändert sich das EPR Signal  $\rightarrow$  man detektiert NMR mit Empfindlichkeit von EPR (Electron Paramagnetic Resonance).

Man misst gleichzeitig NMR Frequenz und Hyperfeinstruktur-Konstante  $a$ , da:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= |\nu_n - a/2| \\ \nu_2 &= |\nu_n + a/2| \end{aligned}$$

# Prinzip der Kernspintomographie



# Trick der Kernspintomographie

---

Verschiedene Projektionen + Computer  $\Rightarrow$  3D-Bild

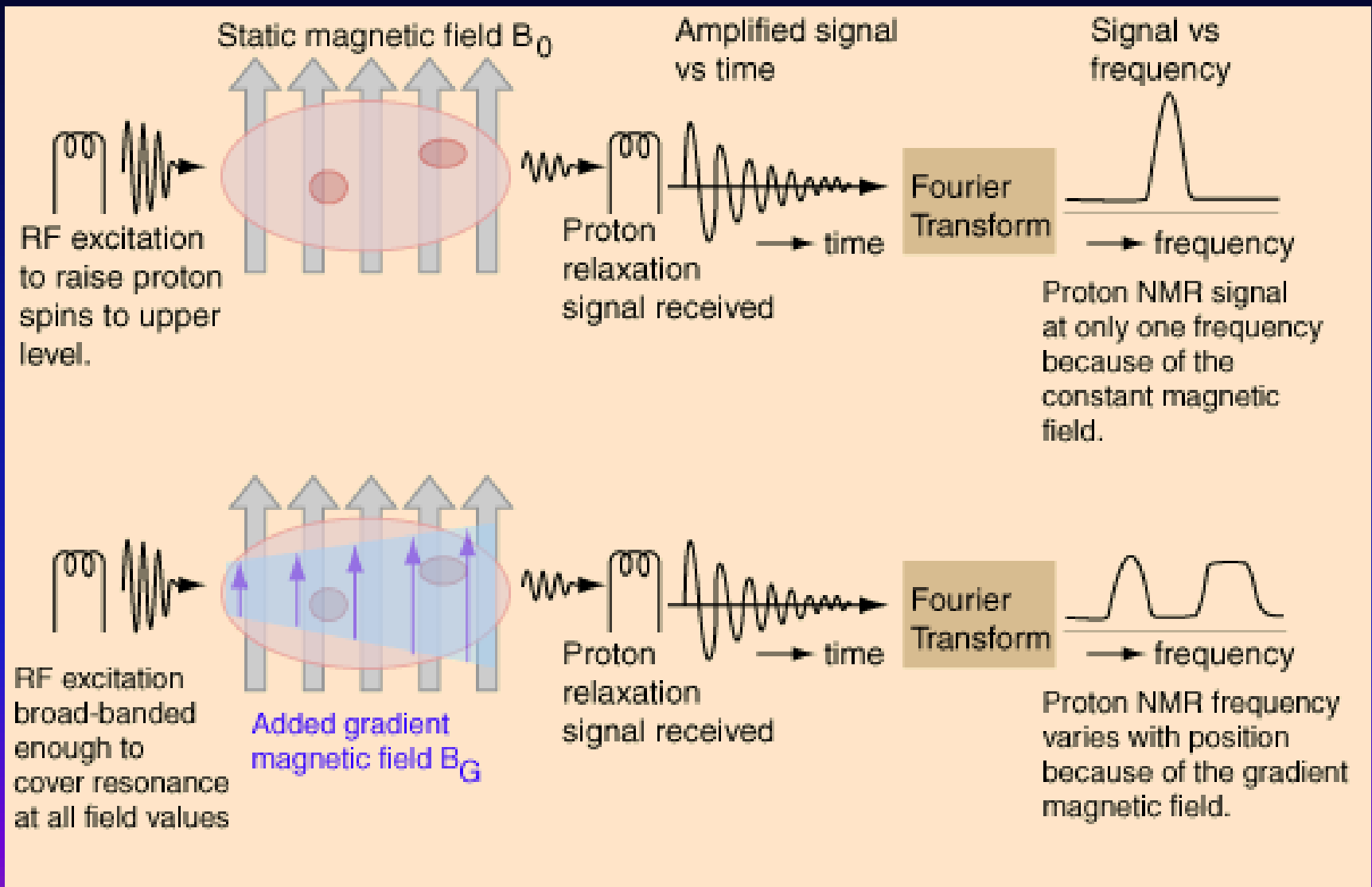
Trick:

kurzer HF-Puls und Messung der von den Kernen erzeugten HF-Strahlung + Fourieranalyse

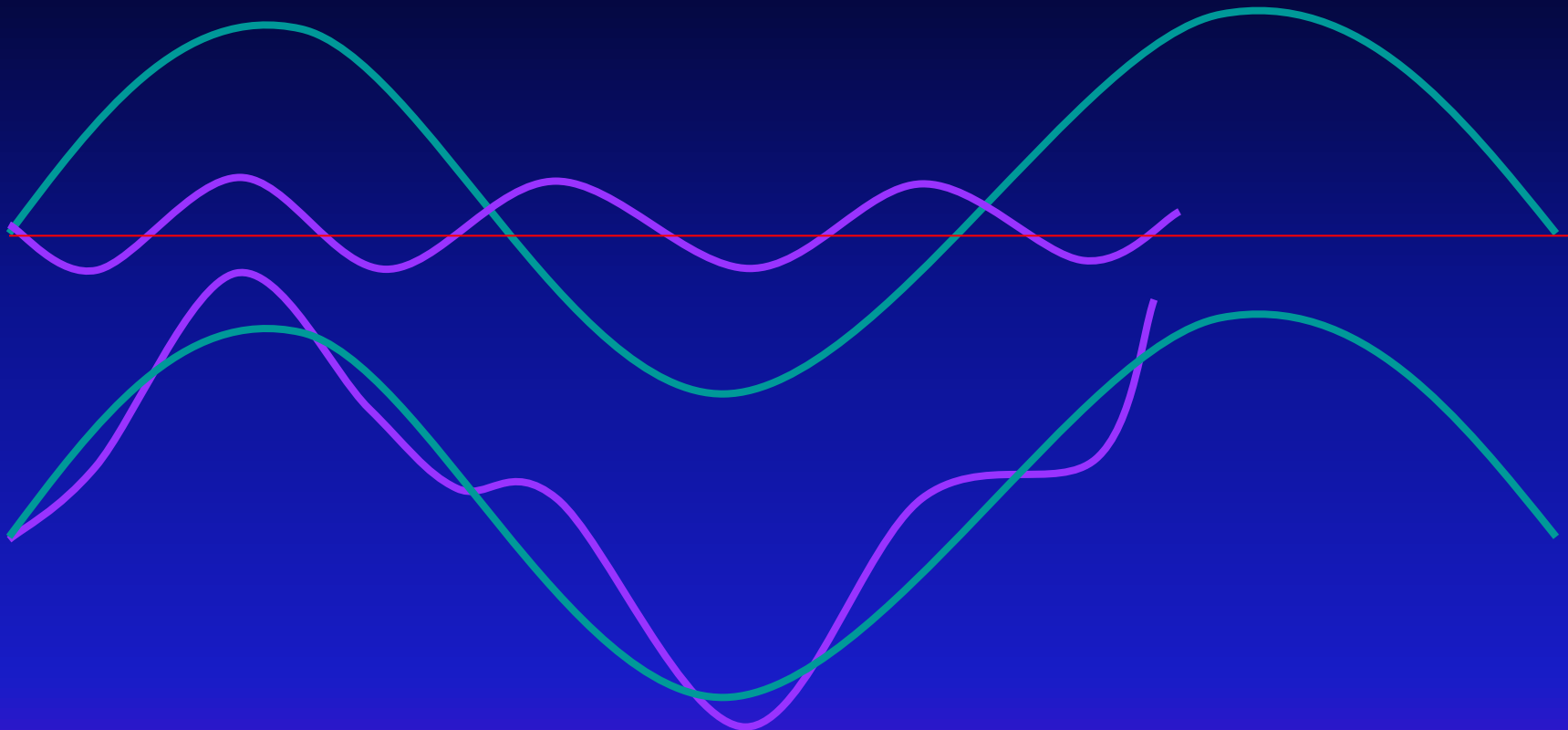
Um Fourier-Transformationen in NMR zu verstehen, besuche z.B.

<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>

# Gepulste Kernspinresonanz



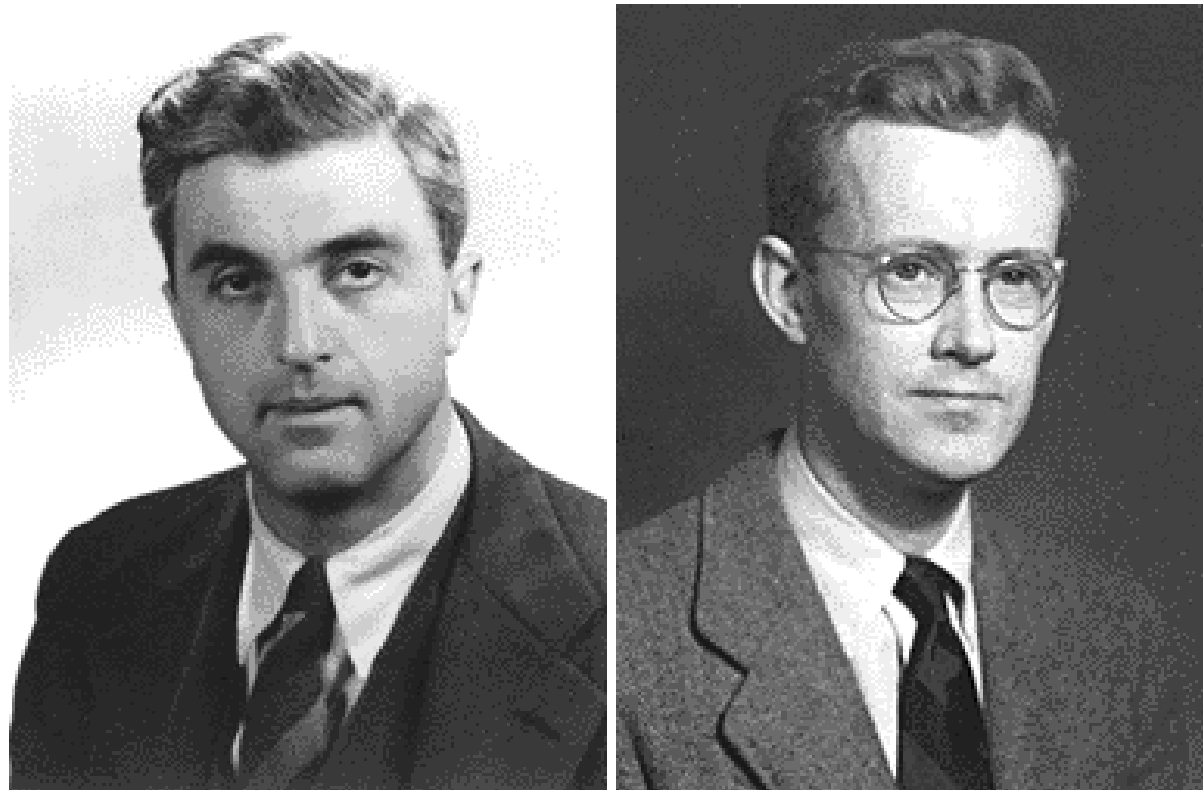
# Interferenz



**Aus diesem gemessenen Signal kann man mittels Fourier-Analyse die ursprünglichen Frequenzen wieder bestimmen**

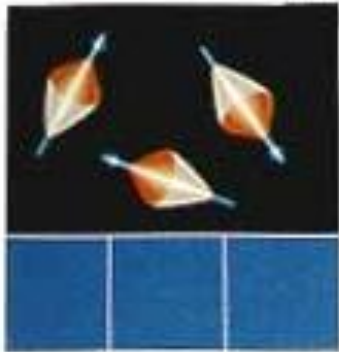
# Beginn der NMI (Nuclear Magnetic Imaging)

The foundations for imaging using magnetic resonance were laid in 1946 by Bloch and Purcell; Bloch at Stanford, studying liquids, and Purcell at Harvard, in solids. Though they received Nobel prizes for their discover, it was not until 1973 that nuclear magnetic resonance (NMR) was used to generate images.

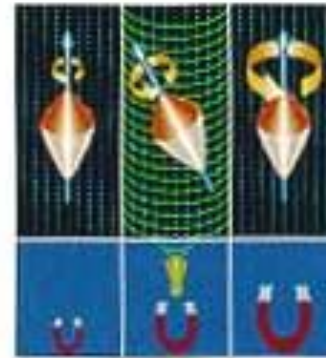


[READ MORE ABOUT THE HISTORY OF MRI](#)

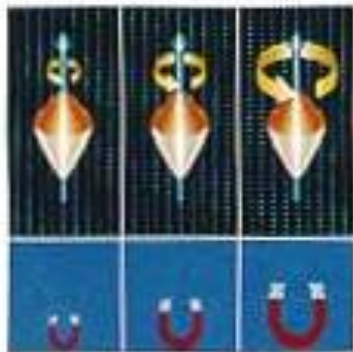
# Wie "MRI" (Magnetic Resonance Imaging) funktioniert



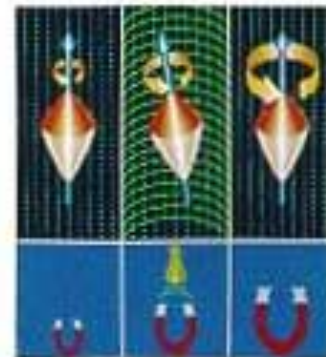
1. Hydrogen protons, positively charged particles in the hydrogen molecule's nucleus, normally spin in random directions



3. A brief radio signal, whose soundwave frequency equals the frequency of wobble of certain protons, knocks those protons out of alignment



2. Protons wobble in alignment with magnetic fields of varying intensity; frequency of wobble is proportionate to strength of individual magnetic field



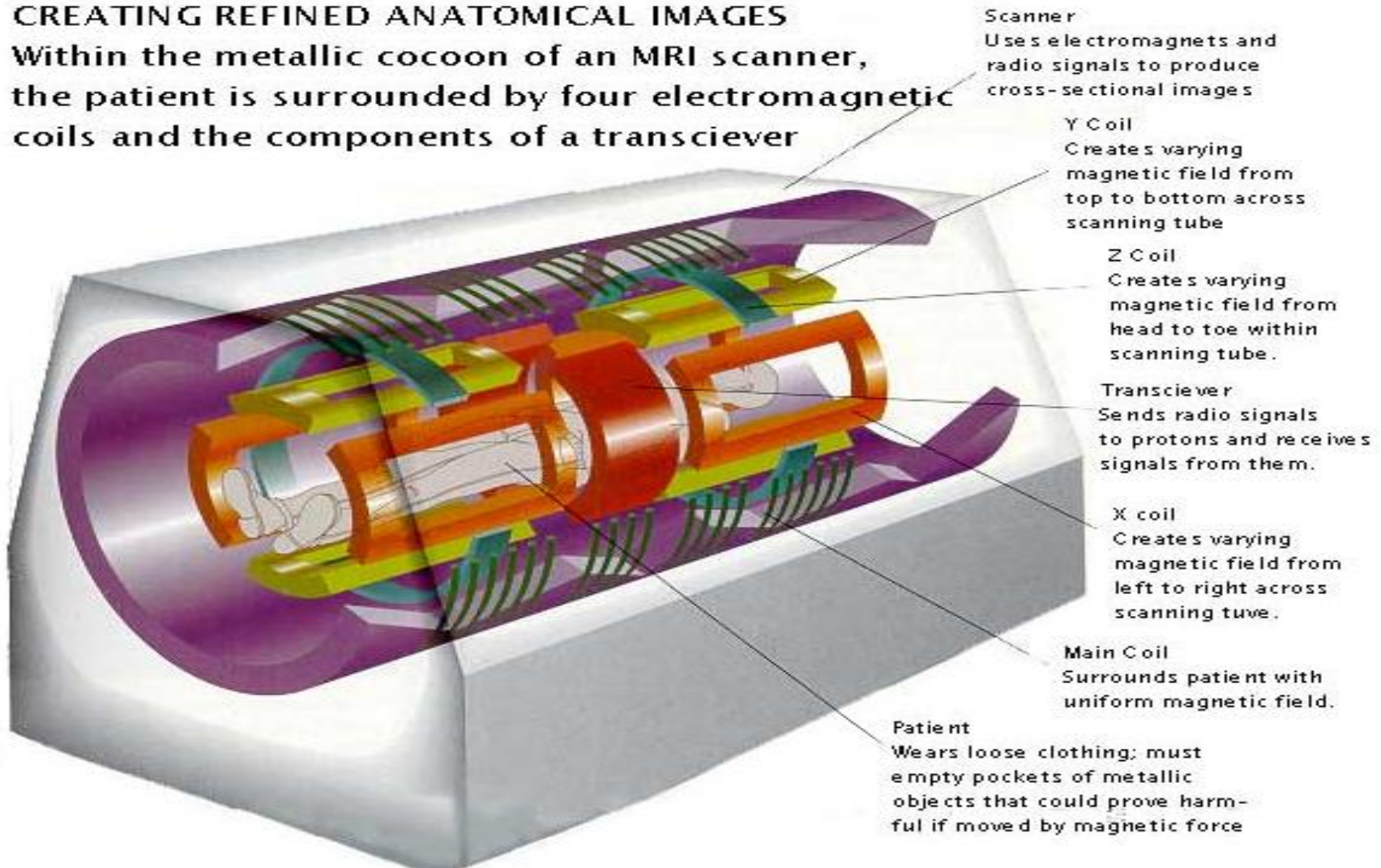
4. When radio signal ceases, protons snap back into alignment with magnetic field, emitting a radio signal of their own, that announces the presence of a specific tissue

Like X ray, MRI is based on a discovery in the physic lab: when the nuclei of hydrogen atoms--single protons, all spinning randomly--are caught suddenly in a strong magnetic field, they tend to line up like so many compass needles. If the protons are then hit with a short, precisely tuned burst of radio waves, they will momentarily flip around. Then, in the process of returning to their original orientation, they resound with a brief radio signal of their own. The intensity of this emission reflects the number of protons in a particular "slice" of matter.

# MRI scanner

## CREATING REFINED ANATOMICAL IMAGES

Within the metallic cocoon of an MRI scanner, the patient is surrounded by four electromagnetic coils and the components of a transceiver



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>

# 3D-Bilder möglich

---

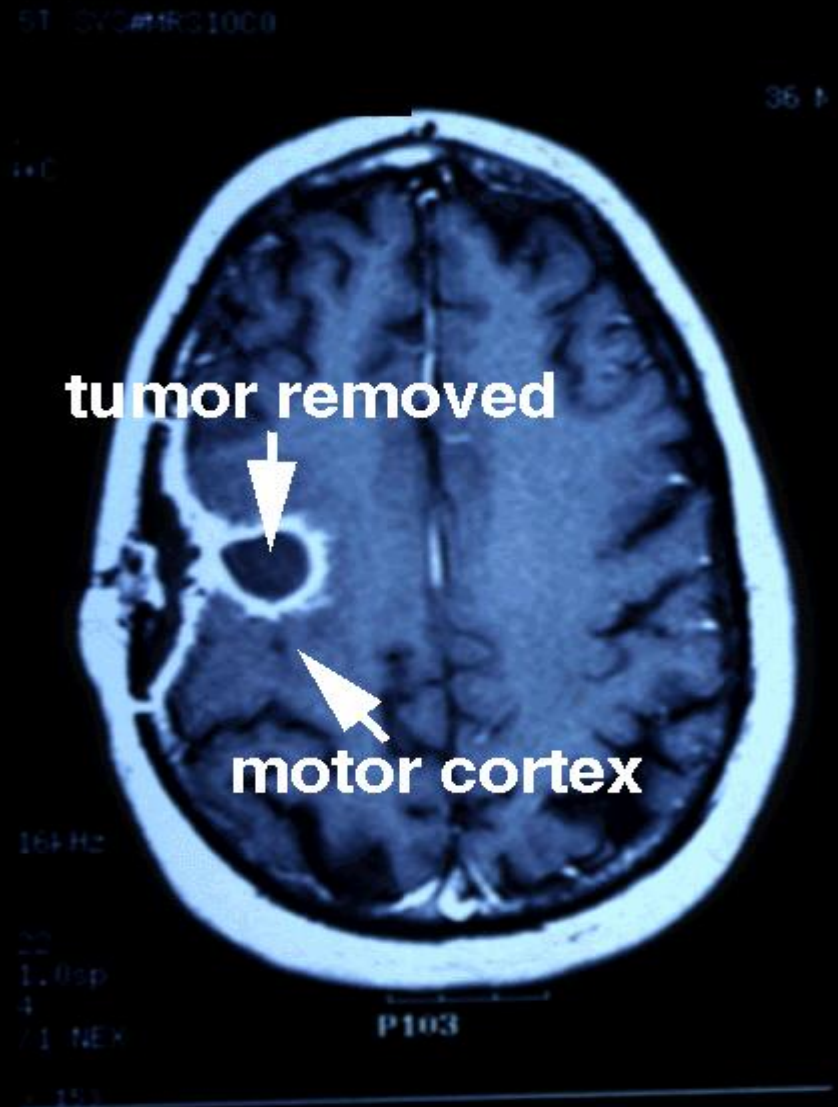
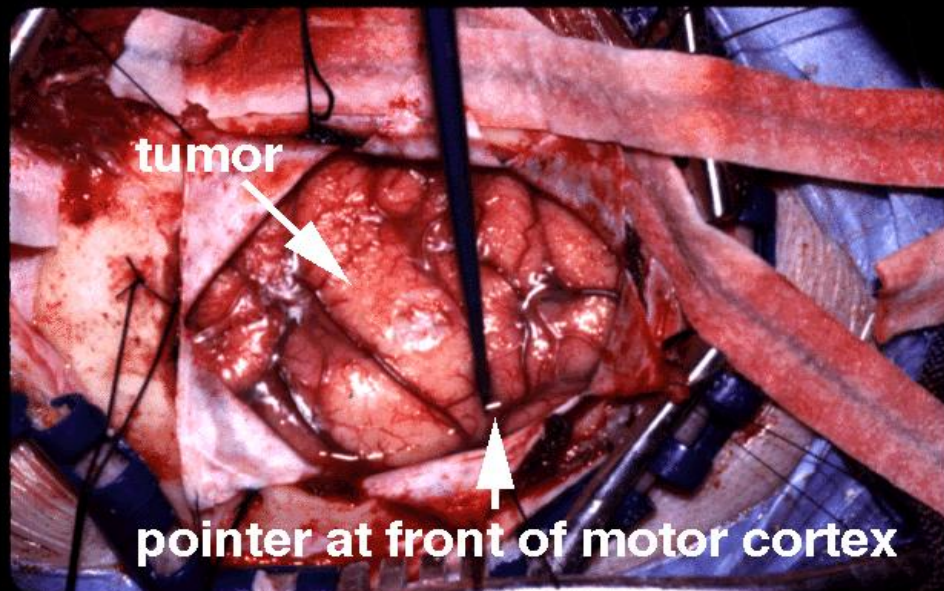
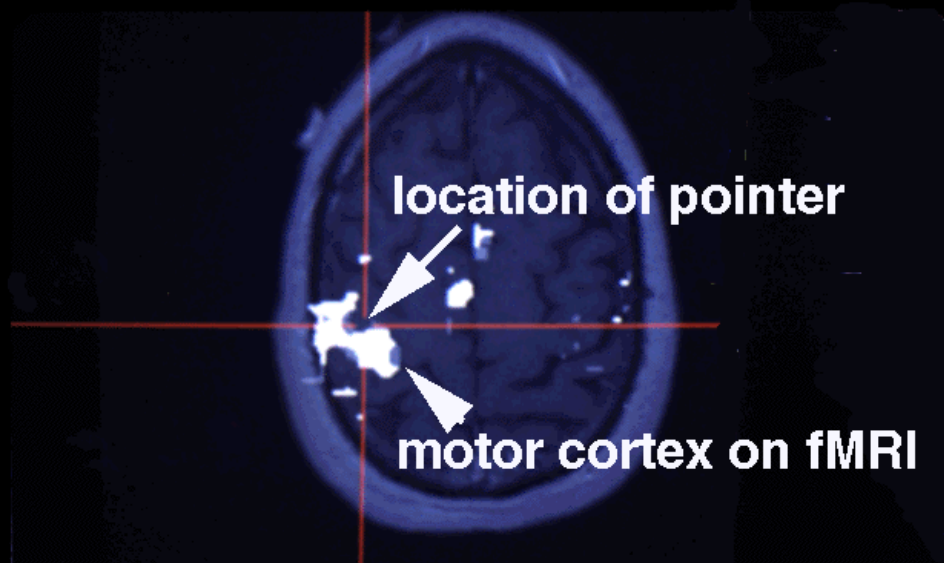


Gehirn



Kiwi

# functional MRI (=interactive MRI) Beispiel für “image guided robotic surgery”



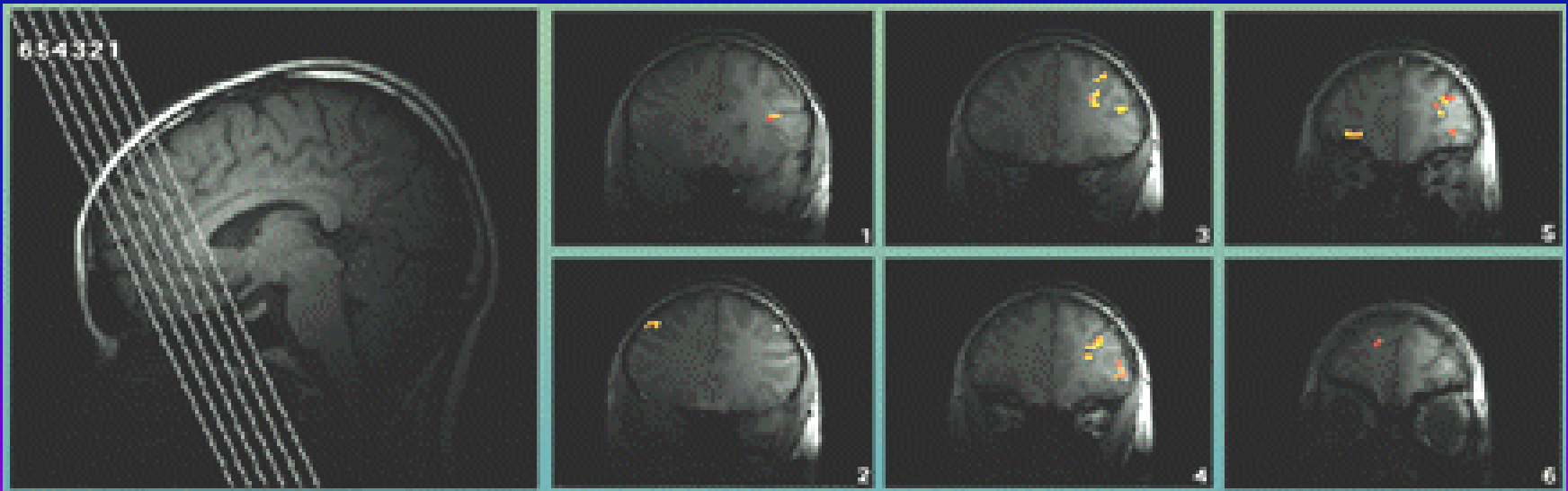
# Violent Video Games Trigger Unusual Brain Activity in Aggressive Adolescents

Adolescents with disruptive behavior disorders (DBD) have different brain structure and brain activation patterns than nonaggressive adolescents.

When watching violent video games, aggressive adolescents had less brain activation than the nonaggressive control group.

Normal adolescents previously exposed to greater amounts of violent media also exhibited differences in brain function.

Adolescents with DBD showed abnormal development of the brain's frontal lobes.



# Zum Mitnehmen

---

Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld kann im optischen Bereich (normaler und anomaler) Zeeman-Effekt, im Mikrowellenbereich (ESR) und Radiobereich (NMR) beobachtet werden.

NMR führt zu interessanten Anwendungen als 3D Imaging und computergesteuerte Operationen im Bereich der Medizin