

Atome & Kerne

Sommersemester 2019

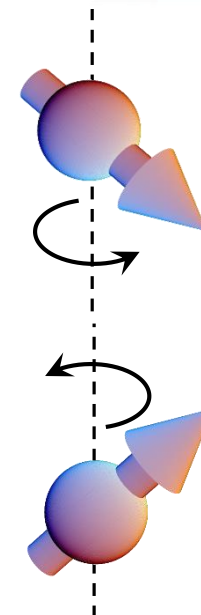
Vorlesung # 14, 11.06.19



Guido Drexlin, Institut für Experimentelle Teilchenphysik, Fakultät für Physik

Atome im B-Feld und E-Feld

- anomaler Zeeman-Effekt
- Paschen-Back Effekt
- Kernspin-Resonanz (NMR):
Grundlagen
MRT-Scanner (Tomographie)
- Stark-Effekt



Präzession im externem B-Feld



■ Präzession von Spin- und Bahnmomenten

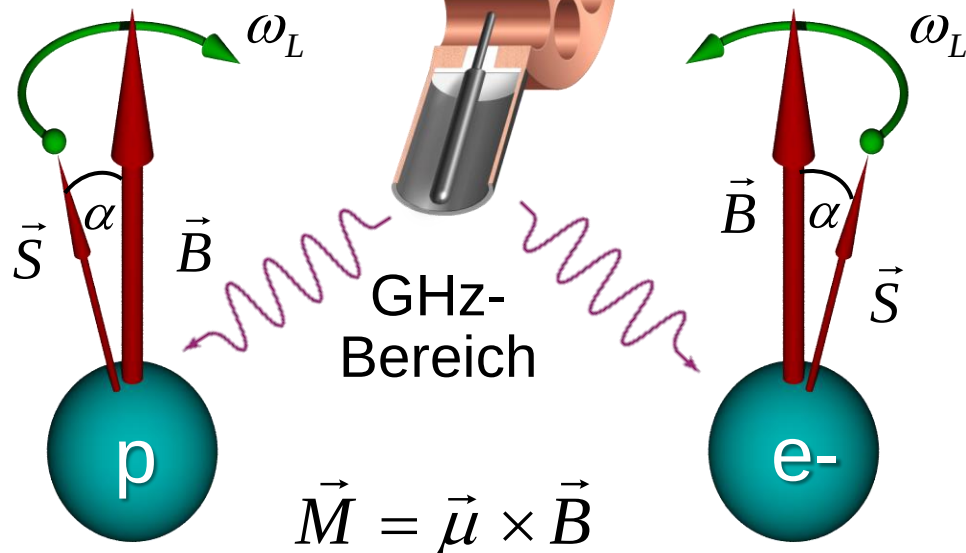
■ Präzession - Larmorfrequenz:

Larmorfrequenz: $\omega_L = g \cdot \frac{\mu_{B,N}}{\hbar} \cdot B_0$

Resonanz:

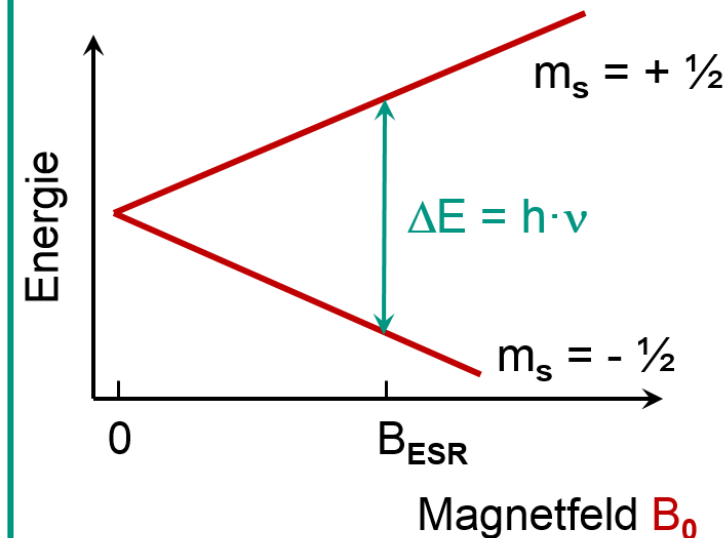
$$\omega = \omega_L$$

$$\sim g_p \cdot \mu_N$$



■ Elektron-Spin-Resonanz (ESR):

- Variation des externen B-Felds für Resonanzfall $\omega = \omega_L$



$$\nu = 9,5 \text{ GHz}$$

$$B_0 \sim 0,3 \text{ T}$$

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega_L = g_S \cdot \mu_B \cdot B_0$$

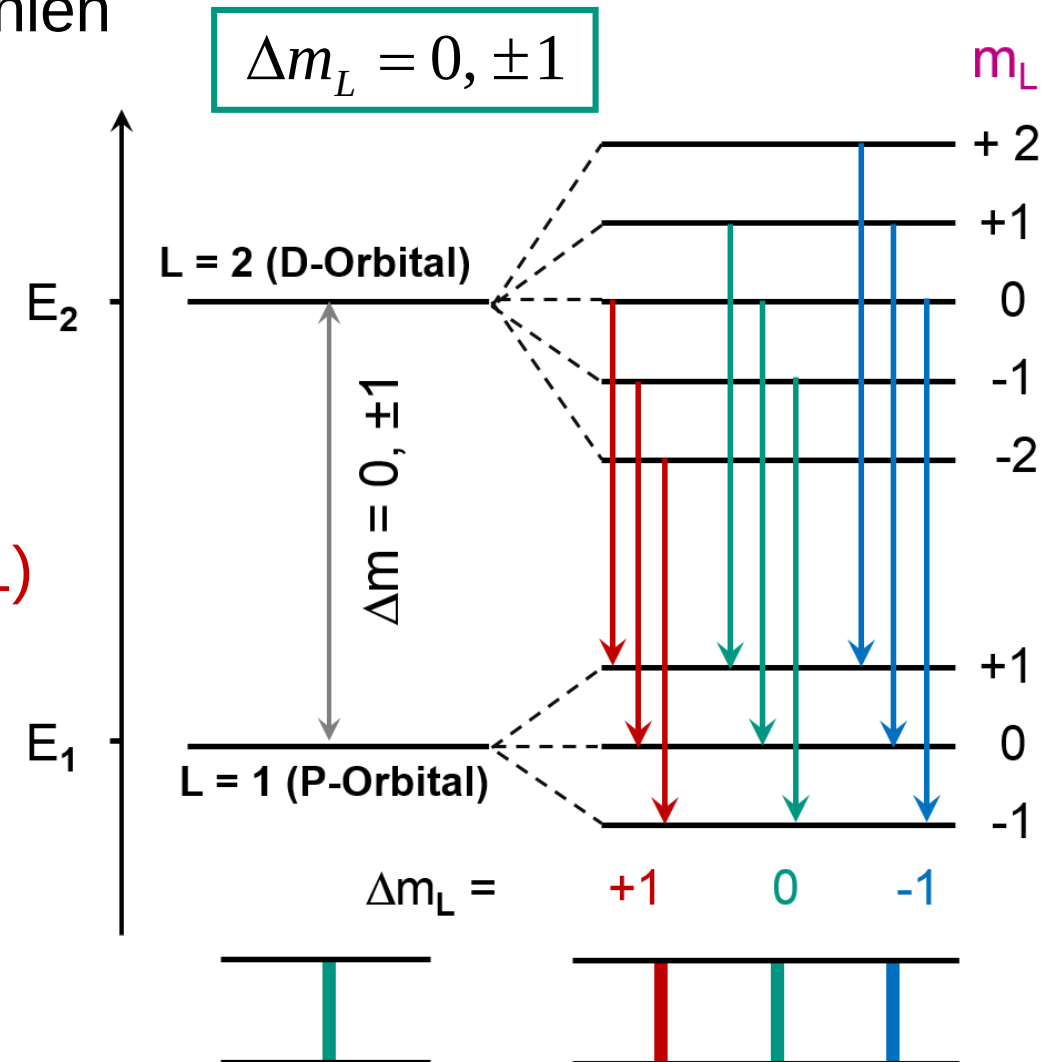
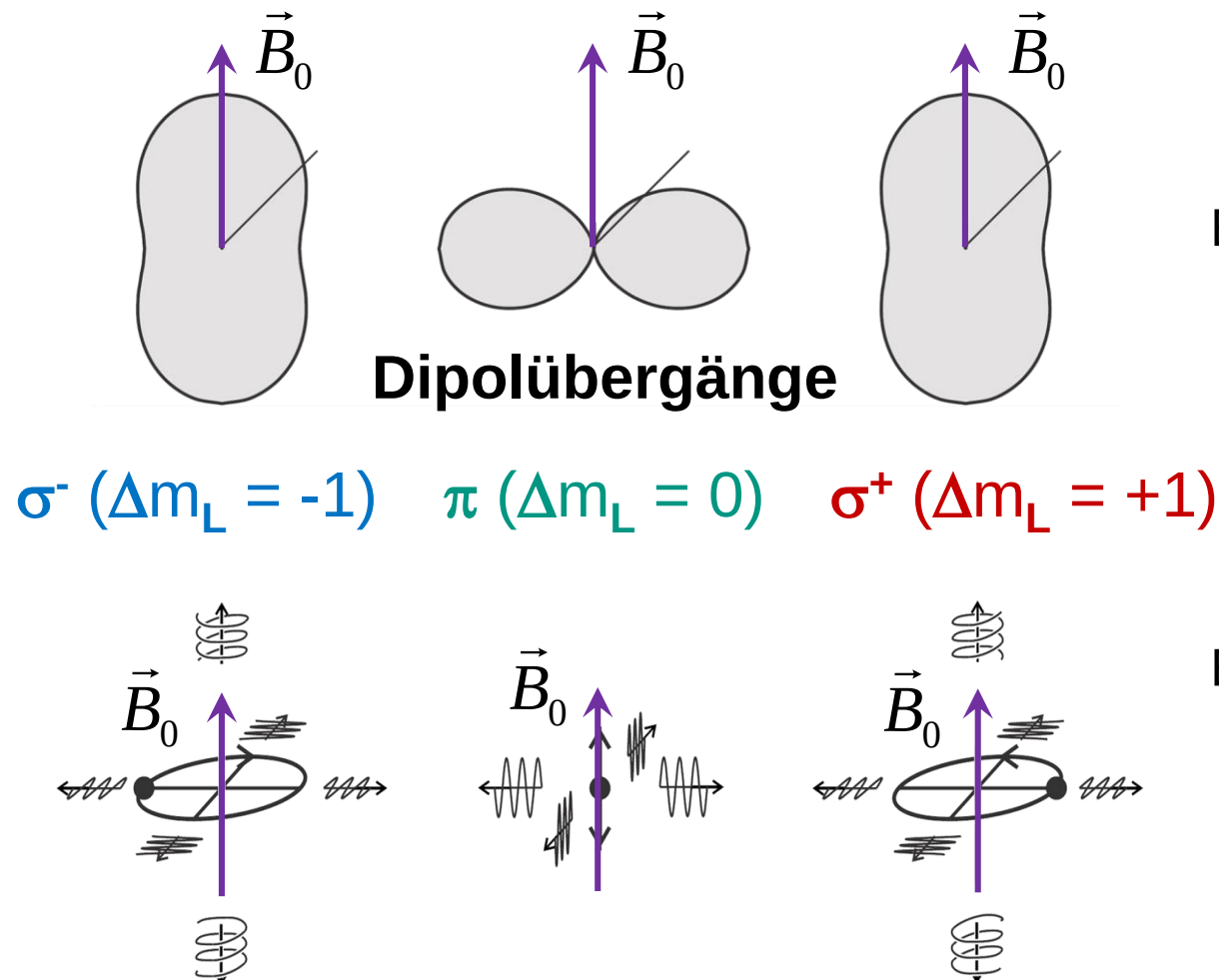
ESR-Spektrometer



Zeeman-Effekt (normal)



- Äquidistante Energieaufspaltung in **(2L+1) Zeeman-Niveaus** via Wechselwirkung des Bahnmagnetismus μ_L mit externem Feld B_0 & Beobachtung der **Polarisation** der Linien



- **Anomaler Zeeman-Effekt:** tritt auf bei Übergängen zwischen Orbitalen mit Bahndrehimpuls **L** und Spin **S** (jeweils Gesamtdrehimpuls **J**)
⇒ **atomarer Magnetismus = Bahn- + Spin- Magnetismus**

- **magnetisches Moment μ** des Atoms:

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot (g_l \cdot \vec{L} + g_s \cdot \vec{S}) \quad g_l = 1 \quad g_s \approx 2,0023192$$

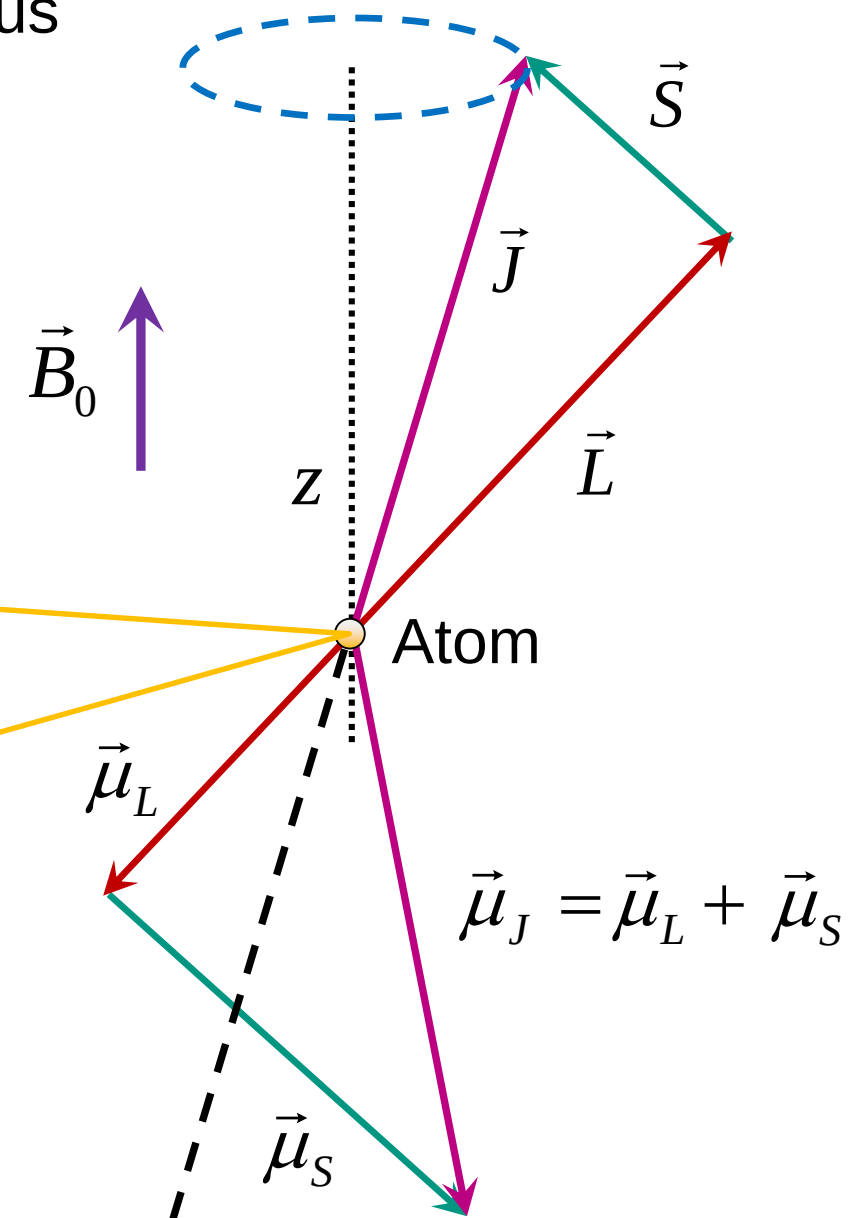
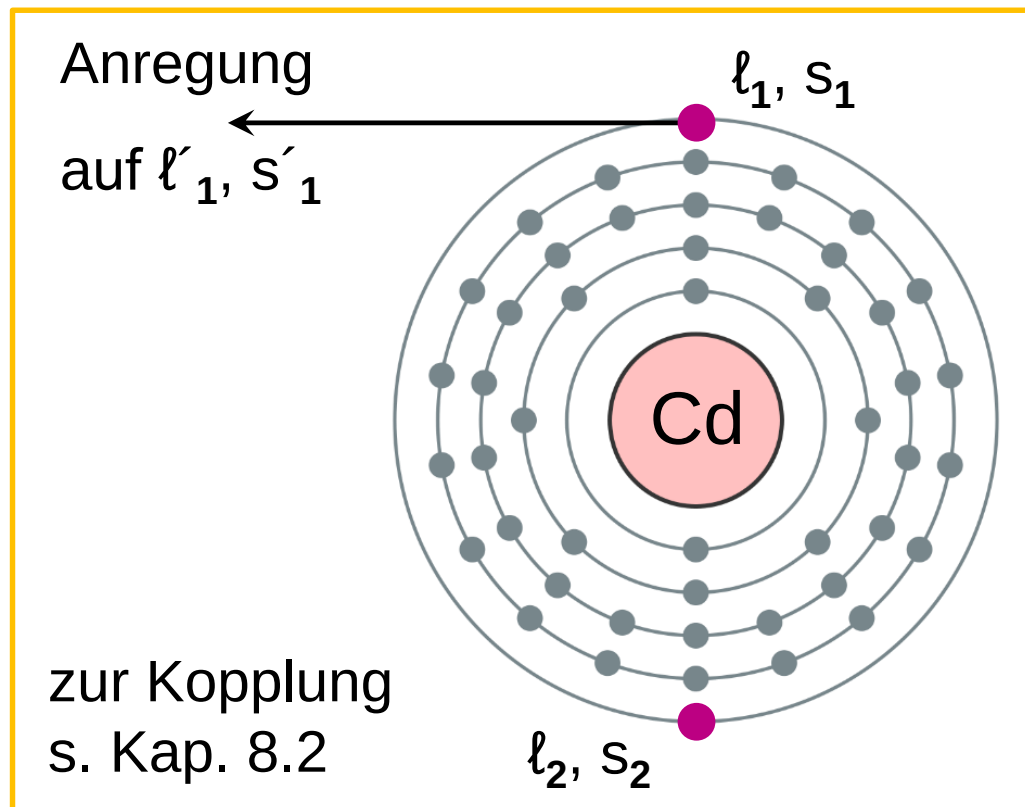
- Bahn- und Spinmagnetismus mit unterschiedlichen g-Faktoren
 - ⇒ Größe der Aufspaltung abhängig von Quantenzahlen (L, S, J) des Zustands
 - ⇒ **nicht-äquidistante Linienaufspaltung!**
daher größere Anzahl an Linien (z.B. **Cd-grüne Linie: 9 ...**)

Anomaler Zeeman Effekt – magnet. Momente

■ **Kombination** von Bahn- & Spin- Magnetismus
wobei $\vec{L}$ und $\vec{S}$ zu $\vec{J}$ koppeln

- **magnetisches Moment** $\vec{\mu}_J$ des Atoms

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot (g_l \cdot \vec{L} + g_s \cdot \vec{S})$$

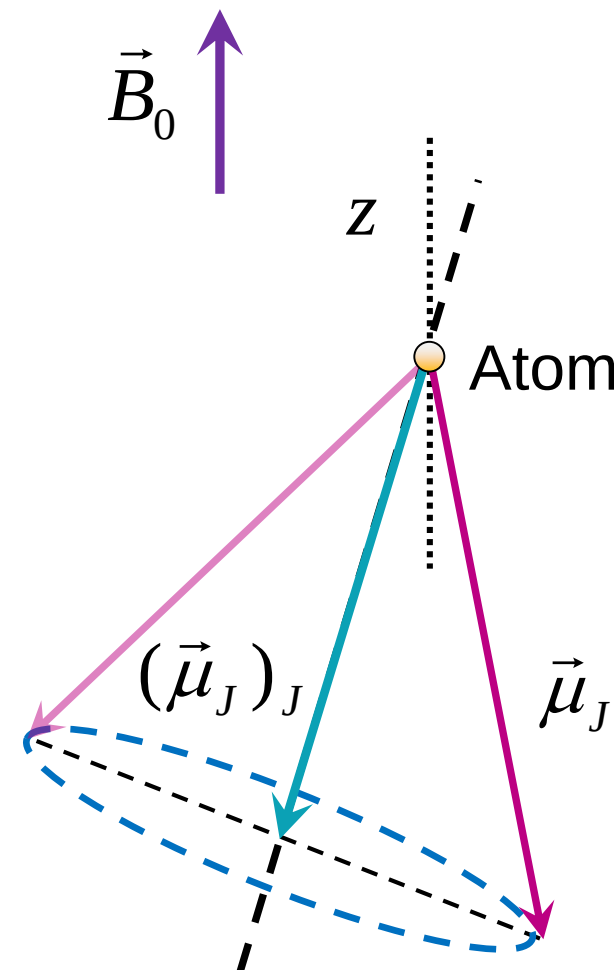


- **Kombination** von Bahn- & Spin- Magnetismus
wobei $\vec{L}$ und $\vec{S}$ zu $\vec{J}$ koppeln

- **magnetisches Moment** $\vec{\mu}_J$ des Atoms

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot (g_l \cdot \vec{L} + g_s \cdot \vec{S})$$

präzediert sehr schnell um
die $\vec{J}$ - Achse, im Zeitmittel
bleibt nur seine Projektion
 $(\vec{\mu}_J)_J$ auf die $\vec{J}$ - Achse
konstant



- Berechnung der **Linien-Aufspaltung** ΔE beim anomalen Zeeman-Effekt:
aus Vektormodell für $\vec{\mu}_L, \vec{\mu}_S, \vec{\mu}_J, (\vec{\mu}_J)_J$
 $\Rightarrow$ Abhängigkeit von den Quantenzahlen **L**, **S**, und **J**
- Aufspaltung einzelner **Zeeman-Komponenten** (unterschiedliches m_j):

$$\Delta E(m_J, m_{J-1}) = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0$$

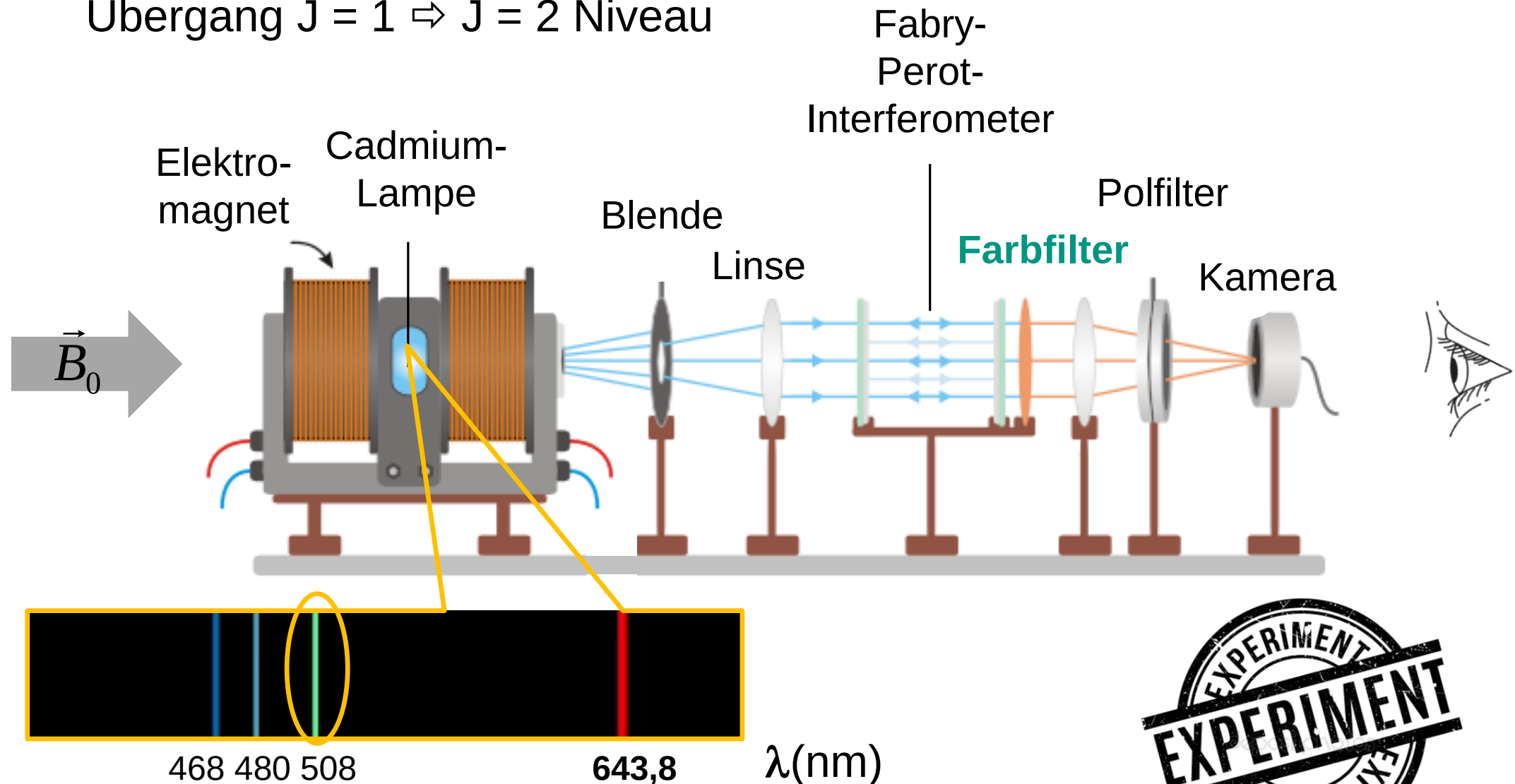
- **Landé-Faktor** g_J des Atoms wird festgelegt durch Quantenzahlen L, S, J der Hüllenelektronen

$$g_J = 1 + \frac{J \cdot (J + 1) + S \cdot (S + 1) - L \cdot (L + 1)}{2J \cdot (J + 1)}$$

$\Rightarrow$ Bestimmung der Termschemata von Atomen (L, S, J)

anomaler Zeeman-Effekt bei Cd

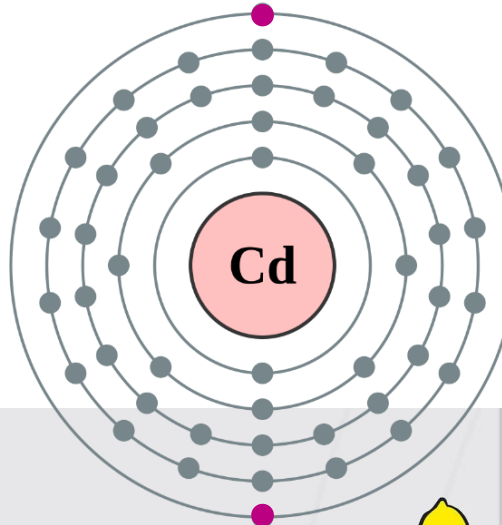
- **Zeeman-Effekt:** Cadmium-Lampe wird in **starkes B-Feld** gebracht
 - wir beobachten die **grüne Linie** (via Farbfilter) mit $\lambda = 508,59 \text{ nm}$
 - Übergang $J = 1 \Rightarrow J = 2$ Niveau



Experiment: Zeeman-Effekt bei Cadmium

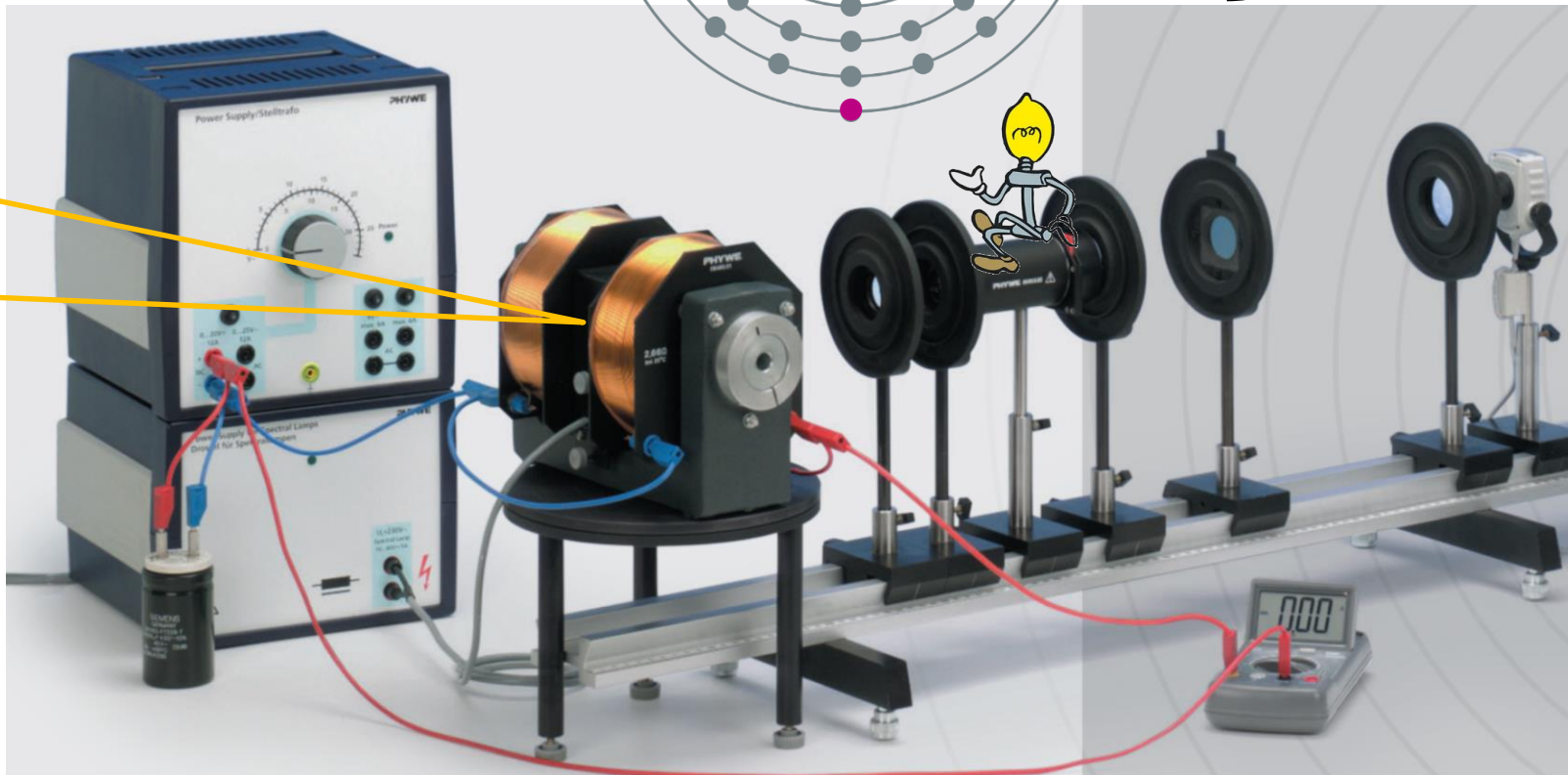
■ anomaler Zeeman-Effekt: Aufspaltung der grünen Linie in ein **Nonett**

Cd-Orbitale mit:
Spin S
Bahndrehimpuls L
Gesamtdrehimpuls J



Zeeman-
Aufspaltung für
jeden J -Zustand
unterschiedlich

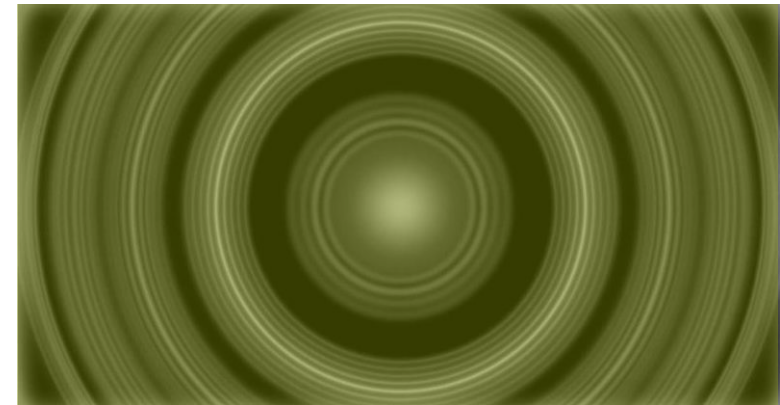
Cd-
Lampe



Experiment: Zeeman-Effekt bei Cadmium

■ anomaler Zeeman-Effekt: Aufspaltung der grünen Linie in ein **Nonett**

- grüne Linie aus Übergang von **Orbital** ($J = 1, S = 1, L = 0$) zu **Orbital** ($J = 2, S = 1, L = 1$) **Dipol-Übergang** ($\Delta L = 1$)
- bei transversalem B-Feld:
 - ⇒ Aufspaltung in **9 Linien**
mit $\Delta\lambda/\lambda \sim 3 \cdot 10^{-5}$ bei **$B = 1 \text{ T}$**



mit B-Feld

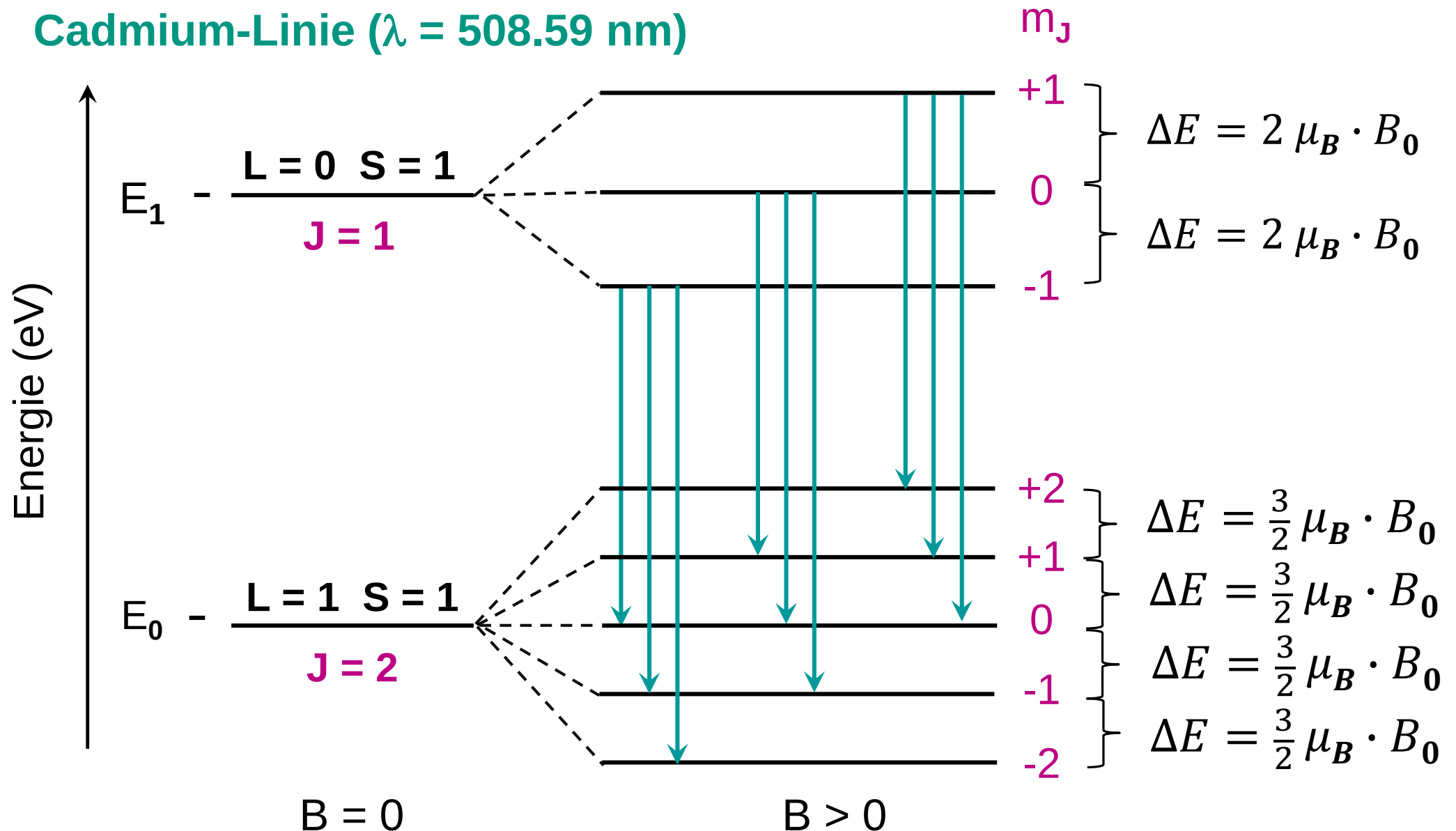


- $J = 1$ Orbital: $(2J + 1) = 3 m_J$ Zustände
- $J = 2$ Orbital: $(2J + 1) = 5 m_J$ Zustände



anomaler Zeeman-Effekt bei Cadmium

■ Zeeman-Aufspaltung der grünen Cadmium-Linie ($\lambda = 508.59 \text{ nm}$)

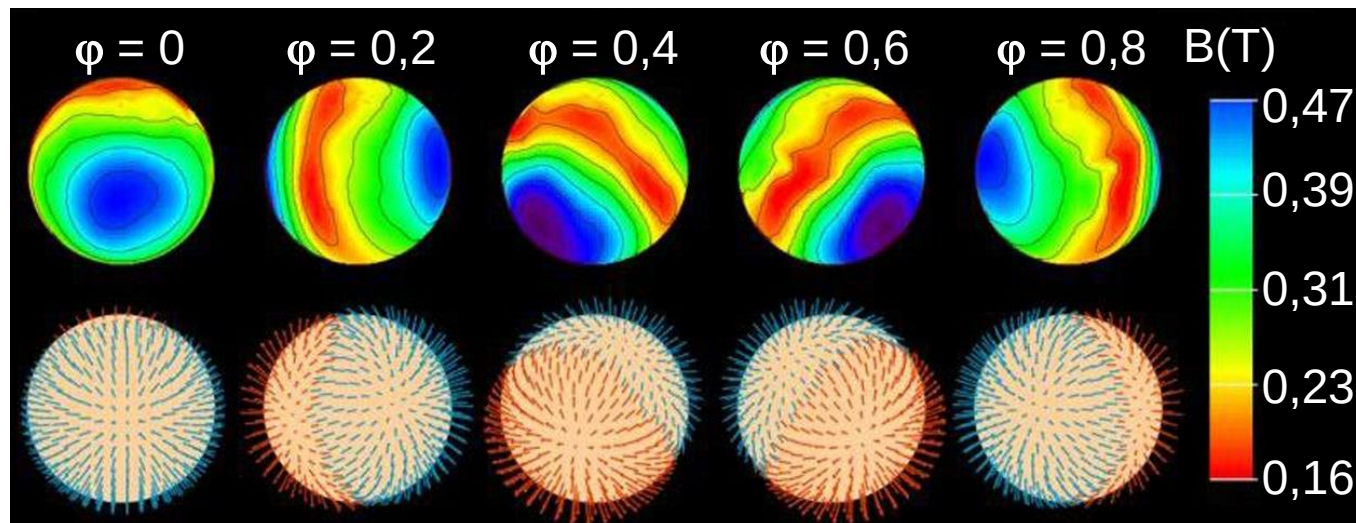
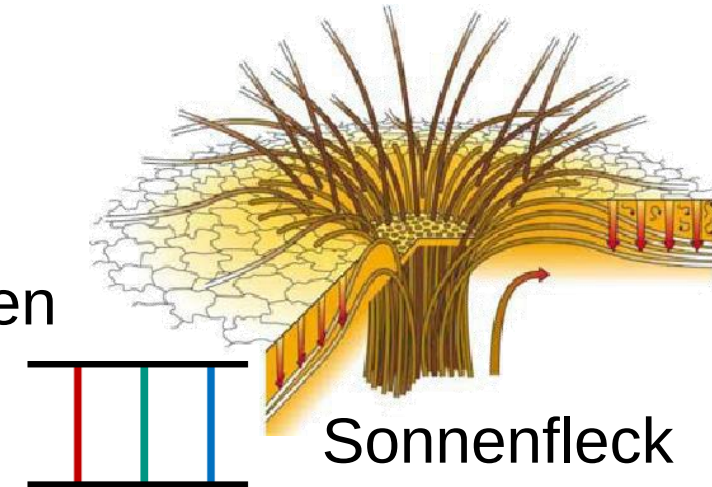


Zeeman Effekt - Anwendungen

- Energieaufspaltung in **(2J+1) Zeeman-Niveaus** durch Wechselwirkung Bahn- und Spinmagnetismus (μ_J) mit externem Feld B_0 & Beobachtung der Polarisierung der Linien

$$\Delta E \sim \mu_B \cdot B_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ eV bei } B_0 = 0,1 \text{ T}$$

- ideal geeignet zum Messen von Magnetfeldstärken an Sternoberflächen (bzw. an der Sonne)



Beispiel:
magnetischer
Binärstern α^2 CVn
(„Cor Caroli“)
in Abstand $d = 35 \text{ pc}$
 $\Rightarrow$ stellares Dipolfeld



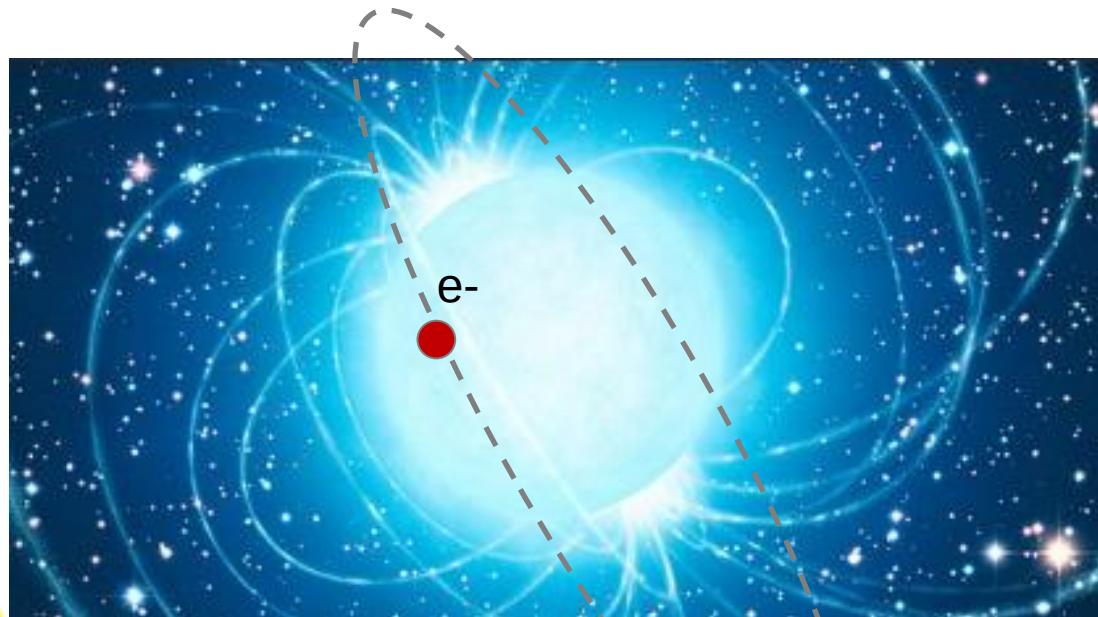
Zeeman Effekt - Grenzen

- Anomale Zeeman-Aufspaltung beruht auf Kopplung von Bahndrehimpuls L und Spin zu Gesamtdrehimpuls J. Dieses Kopplungsschema (J-Zustände) gilt nur für (moderate) Magnetfelder bis zu einigen Tesla

$$\Delta E \sim \mu_B \cdot B_0 = 5 \text{ eV bei } B_0 = 10^5 \text{ T (Neutronenstern)}$$



- bei extrem hohen B-Feldern: neue Kopplung von L und S



Magnetare –
ultra-starke magnetische
Neutronensterne mit höchsten
bekannten B-Feldern im
Universum mit $B = 10^{10}\text{-}10^{11} \text{ T} !!$



⇒ Paschen-Back Effekt

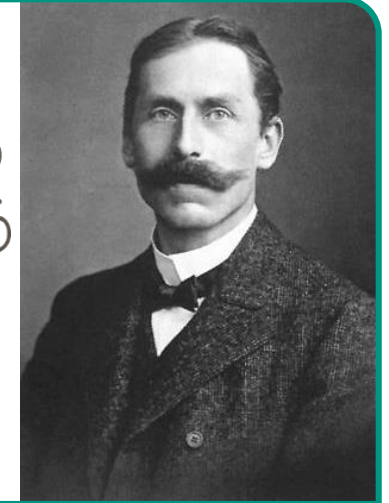


Fun with Facts: Herr Paschen, kenn wir uns?

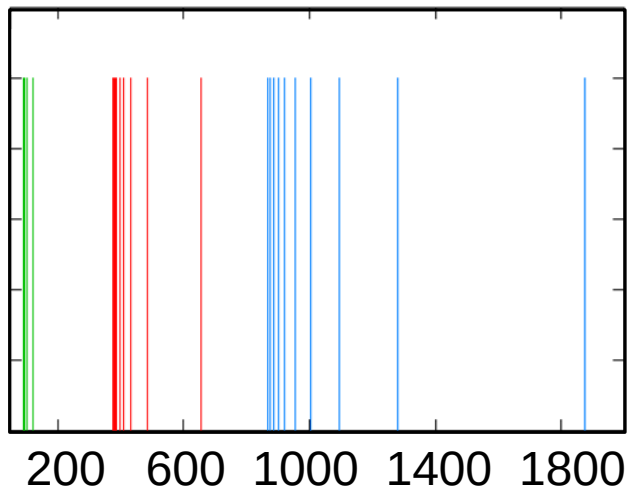
■ Kommt mir der Name „Paschen“ bekannt vor?

- A) ja, durch eine der H-Atom-Spektralserien
- B) ja, durch diese HV-Durchschläge in Vakuum
- C) nein, das muss dieser Paschen-Back Effekt sein

SHELDON COOPER
presents
FUN WITH ~~FACTS~~
Facts



A



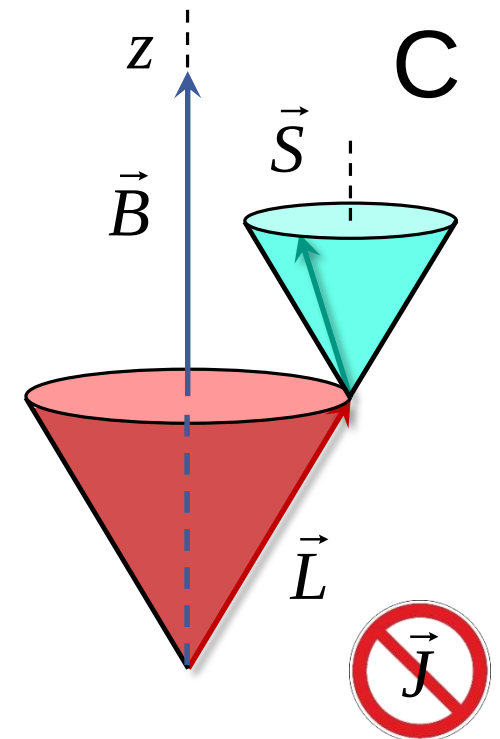
Wellenlänge λ (nm)



B



C



7.3 Paschen-Back Effekt

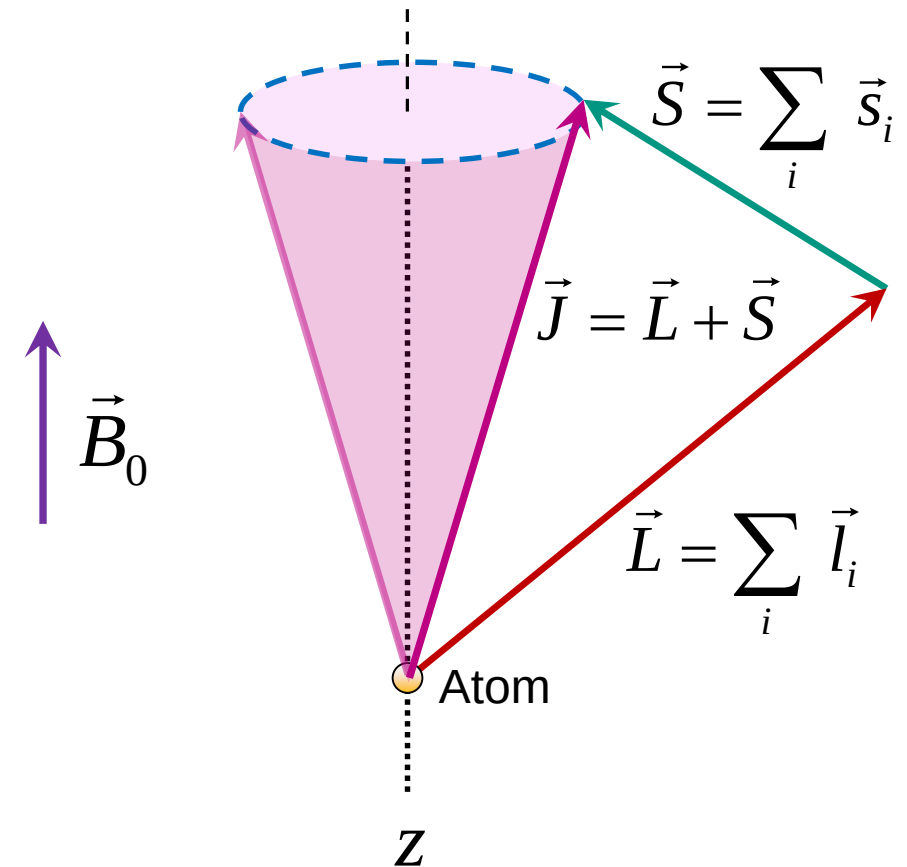
■ Paschen-Back-Effekt:

- Änderungen der Kopplungsart von Spin- & Bahn-Magnetismus, falls **externes Feld B_0 „sehr stark“**
- wichtige Skalierung bei Vergleich der Stärke von:

intrinsische Spin-Bahn-Kopplung
($V_{LS} \sim Z^4$)



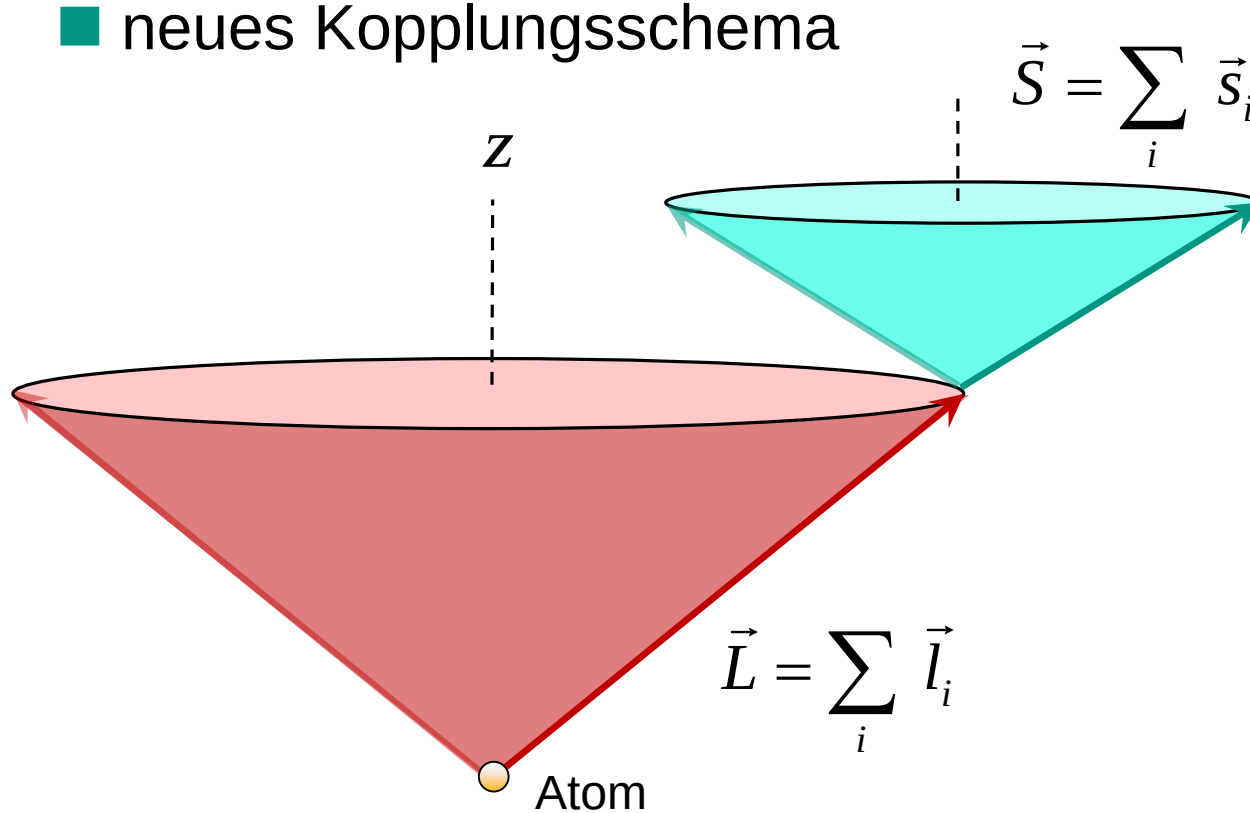
Zeeman-Aufspaltung
($V_{Zee} \sim \mu_B \cdot B_0$)



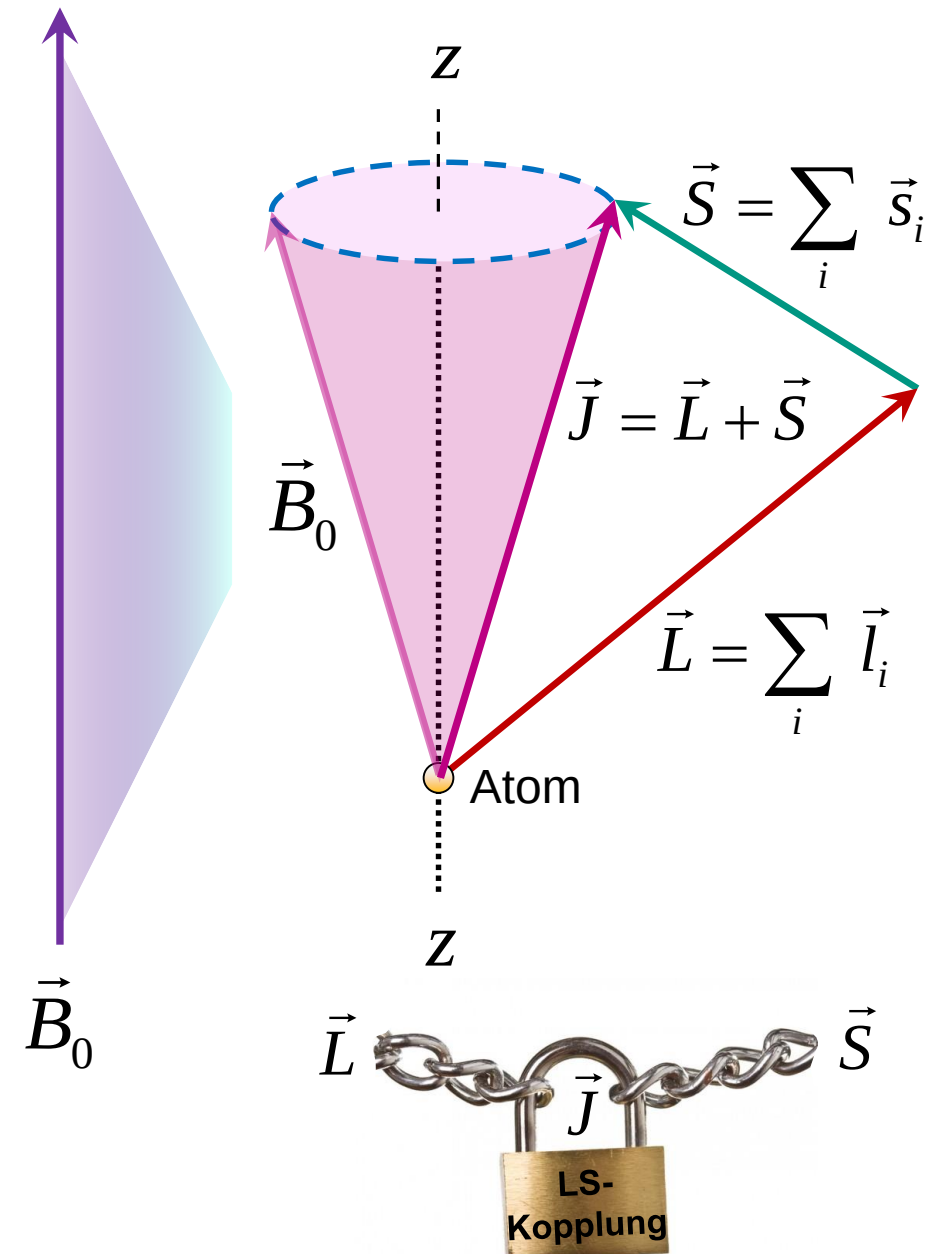
Paschen-Back
effect

Paschen-Back Effekt – Kopplungsschema

■ neues Kopplungsschema



- ein starkes externes Magnetfeld löst die Spin-Bahnkopplung auf
- $\Rightarrow \vec{L}$ und $\vec{S}$ entkoppeln & präzedieren separat um die Achse von $\vec{B}_0$



■ Notation für Hüllenelektron-Orbitale

Notationen

Mehrelektronensystem:

L, S, J Quantenzahlen

Einzelektronensystem:

l, s, j Quantenzahlen

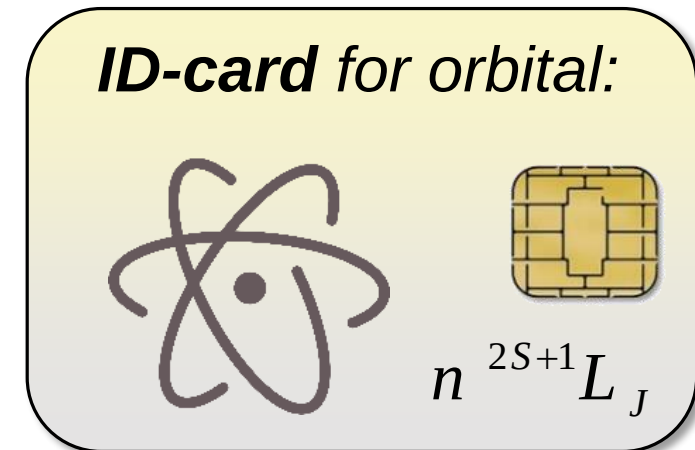
n Hauptquantenzahl

$$n^{2S+1}L_J \quad (2S+1: \text{Spin-Multiplizität})$$

Beispiel: $2^2P_{3/2}$

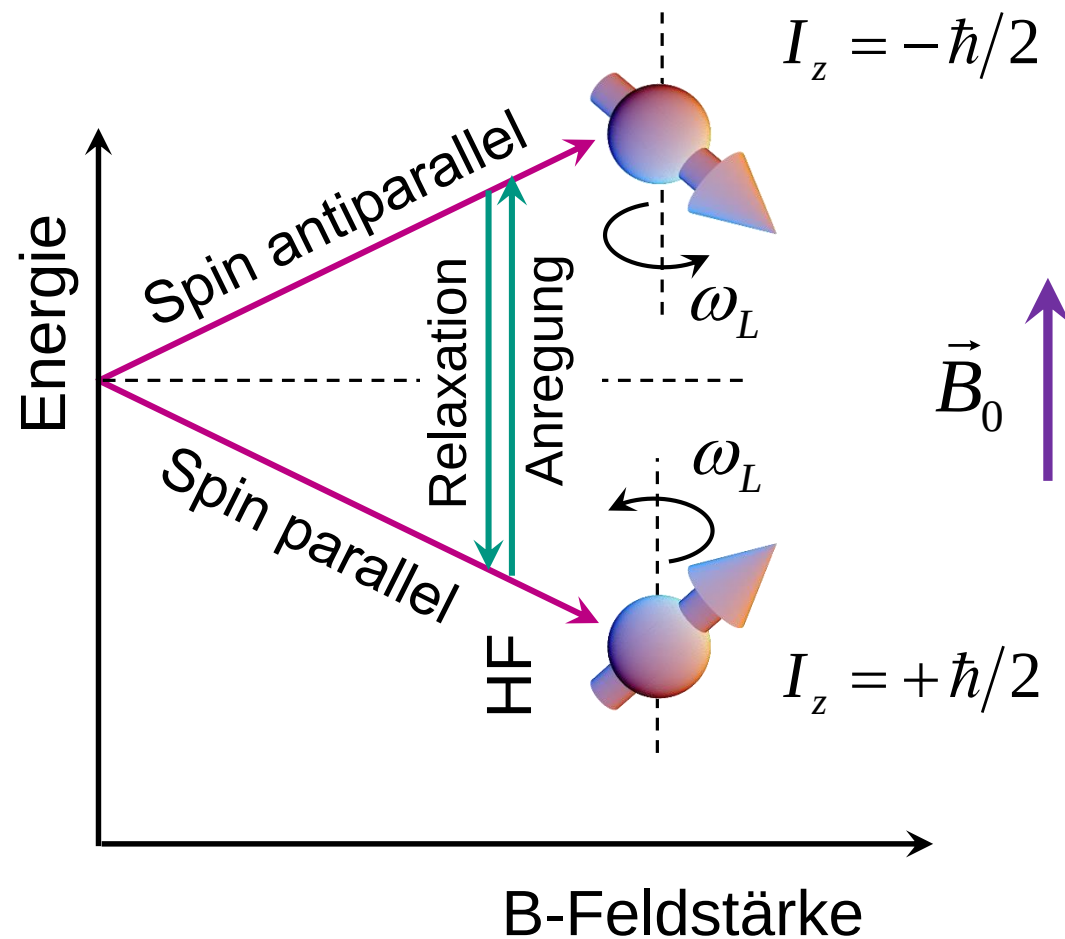
Leuchtelektron mit

$n = 2$, $s = 1/2$ (Dublett), $l = 1$, $j = 3/2$



7.4 Kernspinresonanz

- 1937: Isidor Rabi entwickelt die **Magnetresonanz- Methode** für Kerne zur Messung magnetischer Momente μ durch die Technik der HF-Einstrahlung

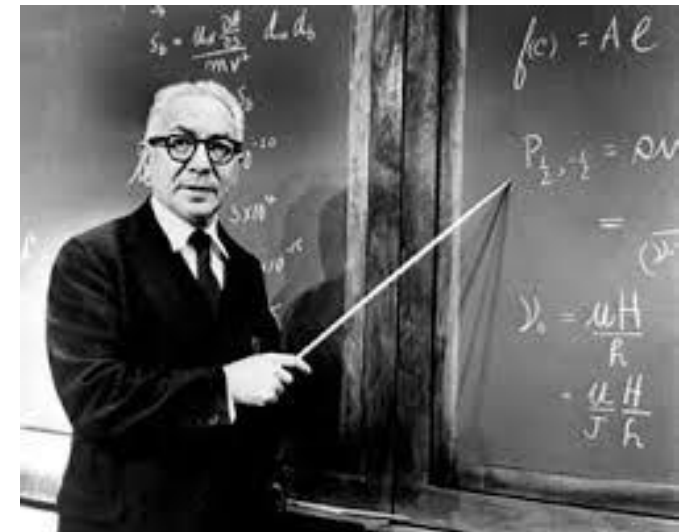


Nobel-
preis 1944

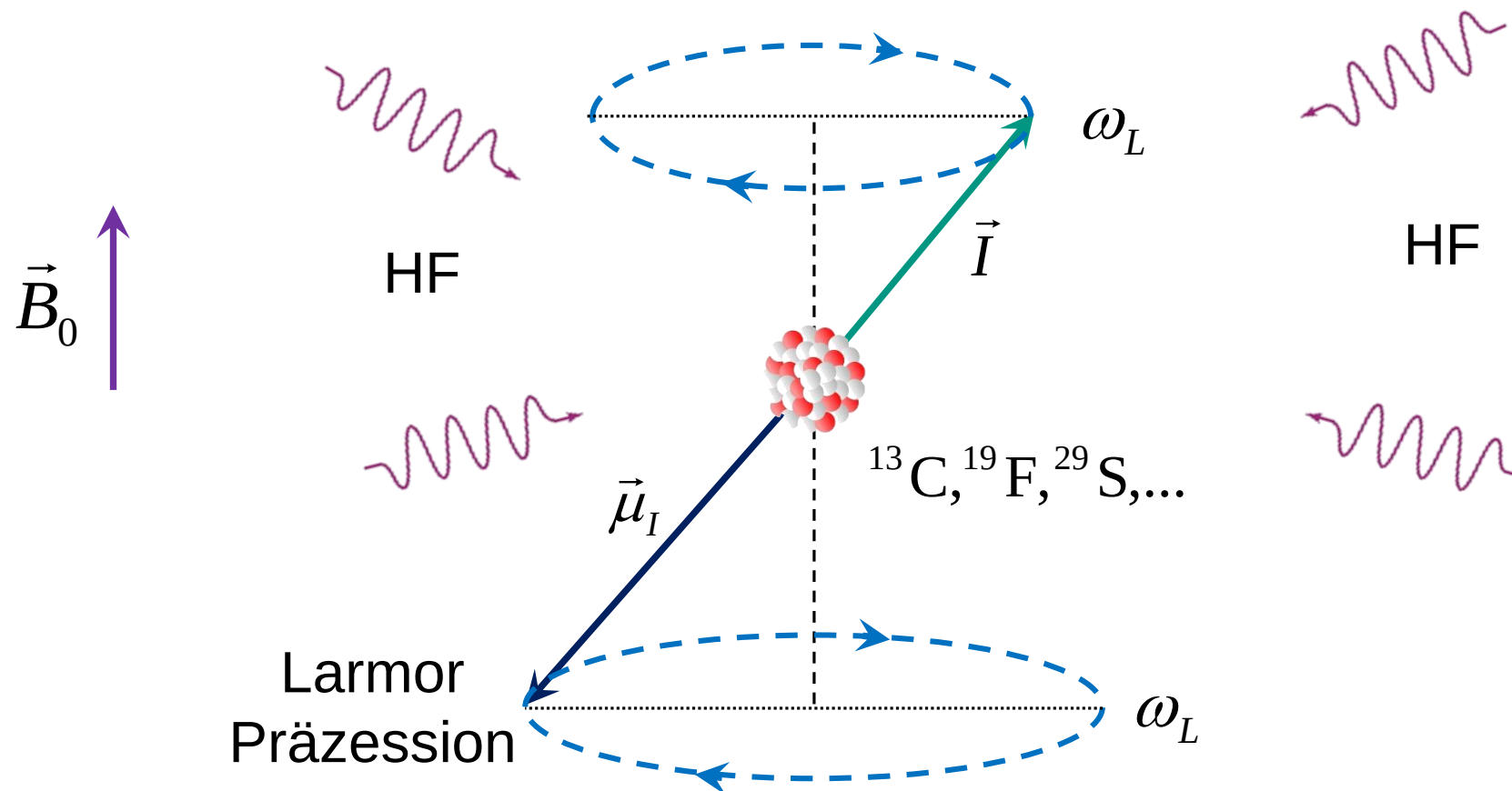


*for his resonance method
for recording the magnetic
properties of atomic nuclei*

Isidor
Rabi



- 1937: Isidor Rabi entwickelt die **Magnetresonanz- Methode** für Kerne zur Messung magnetischer Momente μ durch die Technik der HF-Einstrahlung



Kernspinresonanz – Energieaufspaltung

■ **potenzielle Energie** eines Kernmoments im externen Feld B_0 :

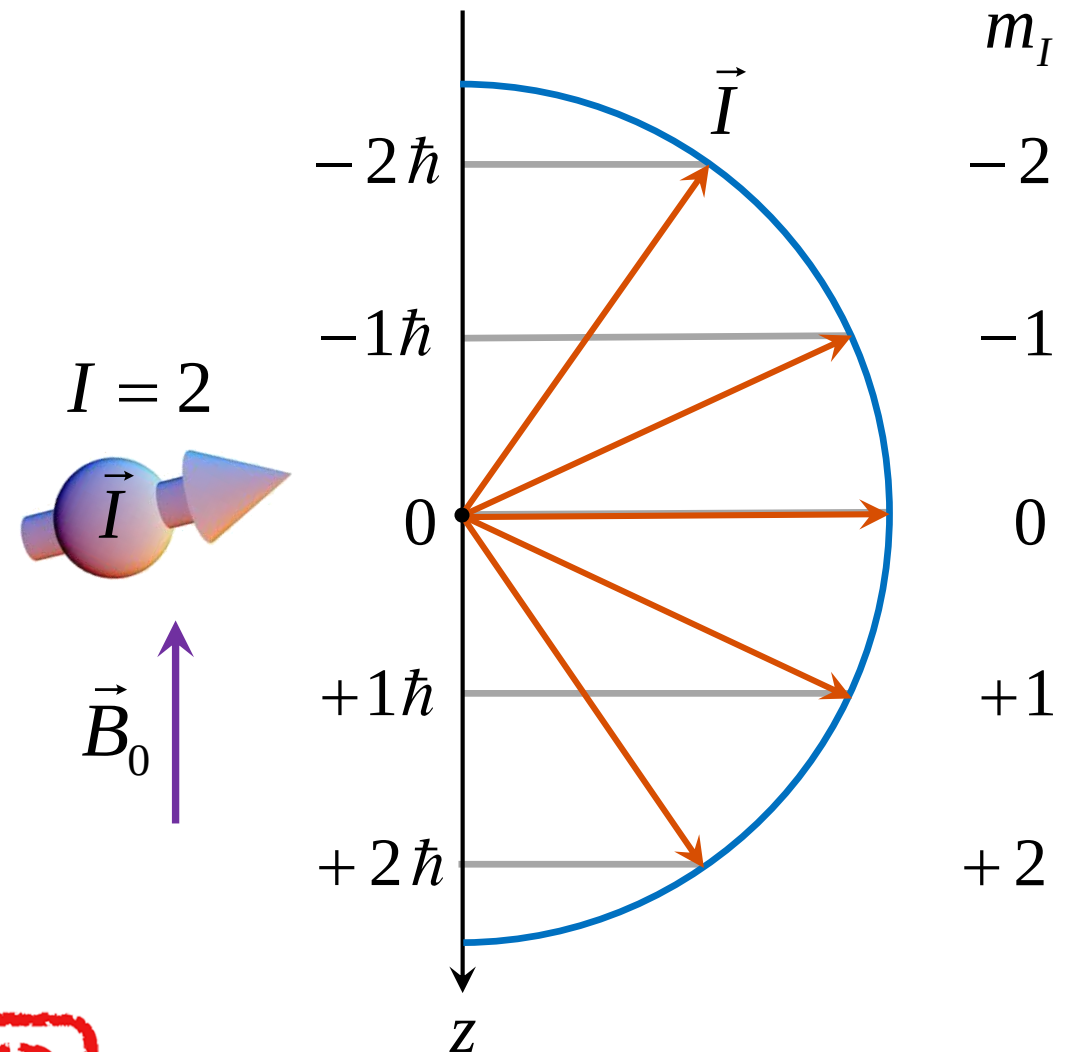
$$V_{pot} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0$$

$$= -g_I \cdot \mu_N \cdot B_0 \cdot m_I$$

$$\Delta m_I = \pm 1$$

- Energieaufspaltung:

$$|\Delta E| = g_I \cdot \mu_N \cdot B_0$$



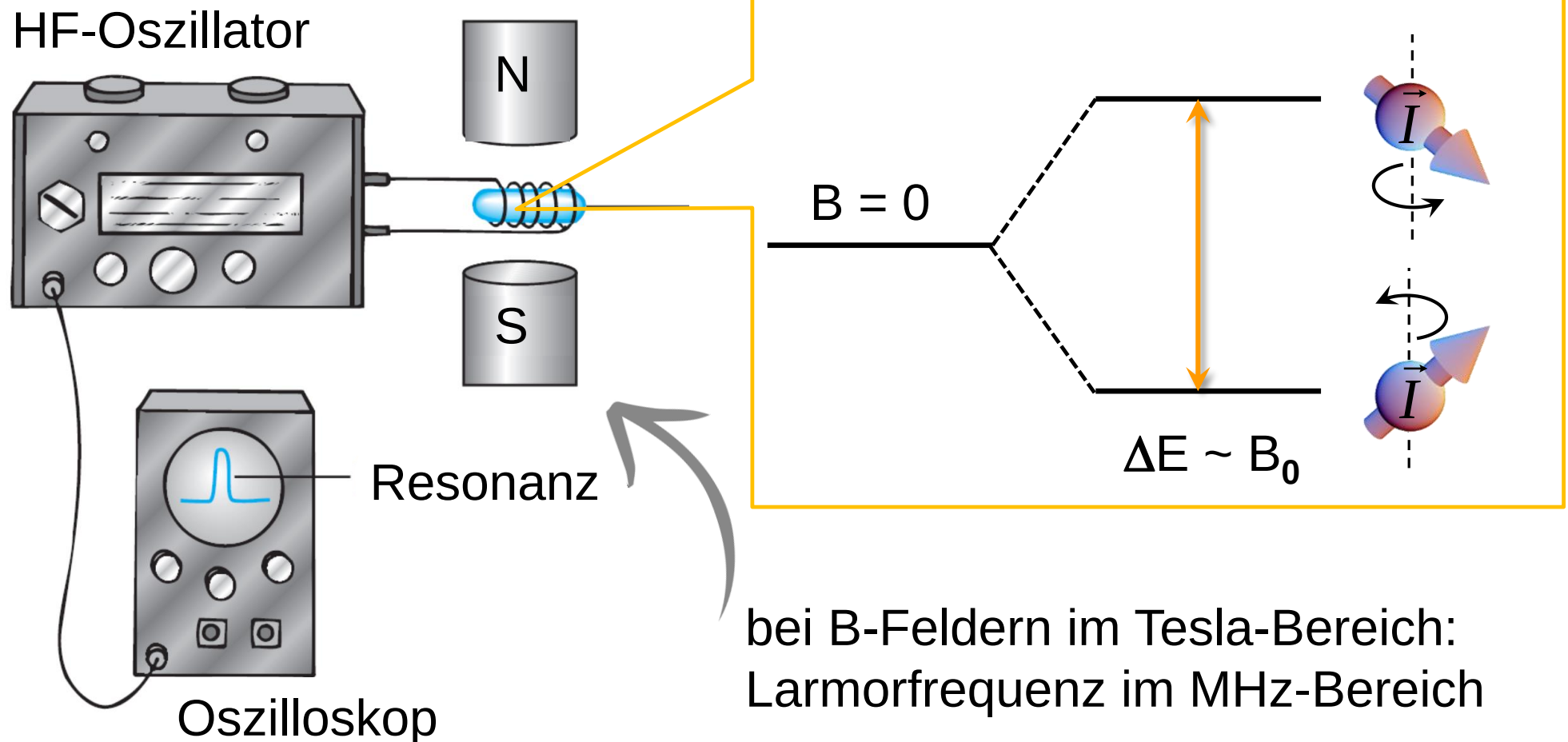
RECAP

Kernspinresonanz – Frequenzen

- **Larmor-Frequenz** ω_L
eines Kerns im B-Feld:

$$\omega_L = \frac{g_I \cdot \mu_N}{\hbar} \cdot B_0 = \gamma \cdot B_0$$

großes B_0 :
 $\Rightarrow$ hohes ω_L

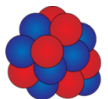


bei B-Feldern im Tesla-Bereich:
Larmorfrequenz im MHz-Bereich

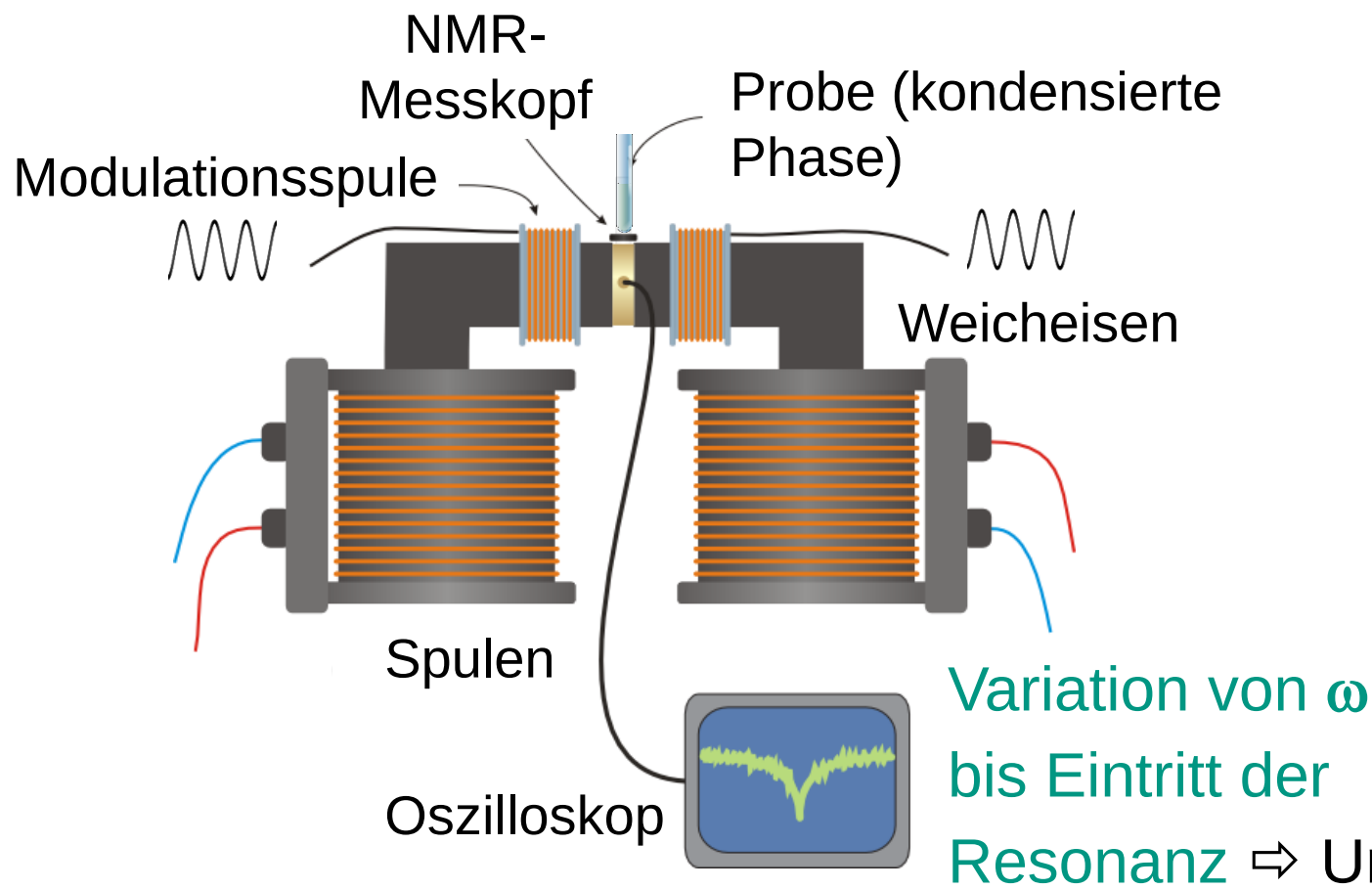
■ Larmor-Frequenz eines Korns im B-Feld:

HF – Zahlenwerte für verschiedene NMR-relevante Quantensysteme

Teilchen	Spin	$\omega_{\text{Larmor}}/B_0$ [$\text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$]	f / B_0
Elektron	$\frac{1}{2}$	$1,761 \cdot 10^{11}$	28,025 GHz/T
Proton	$\frac{1}{2}$	$2,675 \cdot 10^8$	42,578 MHz/T
Deuteron	1	$0,411 \cdot 10^8$	6,535 MHz/T
^{23}Na	$\frac{3}{2}$	$0,708 \cdot 10^8$	11,262 MHz/T
^{14}N	1	$0,193 \cdot 10^8$	3,08 MHz/T
^{13}C	$\frac{1}{2}$	$0,673 \cdot 10^8$	10,71 MHz/T
^{19}F	$\frac{1}{2}$	$2,518 \cdot 10^8$	40,08 MHz/T



- **NMR-Aufbau:** weitgehend analog zur Elektronenspinresonanz (9,5 GHz)
 - Probe in homogenem B-Feld (Spule mit Weicheisen)
 - Modulationsspule: elektromagnetisches Wechselfeld mit $\omega = \text{MHz}$
 - HF-Feld durch Spule, da bei MHz kleine kapazitive Verluste ($\sim 1/\omega \cdot C$)

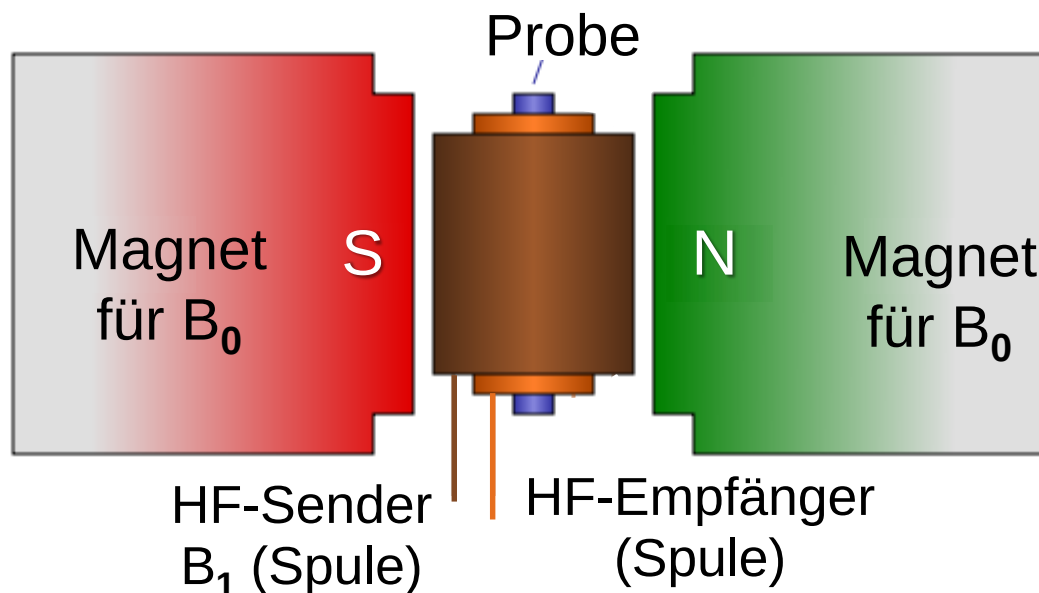


NMR =
Nuclear **M**agnetic **R**esonance



Kernspinresonanz – Historie: erste Arbeiten

- 1946: F. Bloch & E.M. Purcell weisen erstmals Kernspin-Resonanz-Signale in **kondensierter Phase** (Flüssigkeiten & Festkörpern) nach

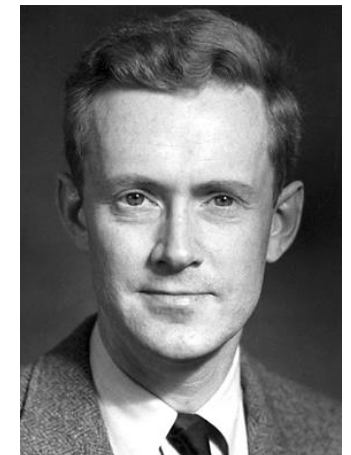


"for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith"

Nobel-
preis 1952

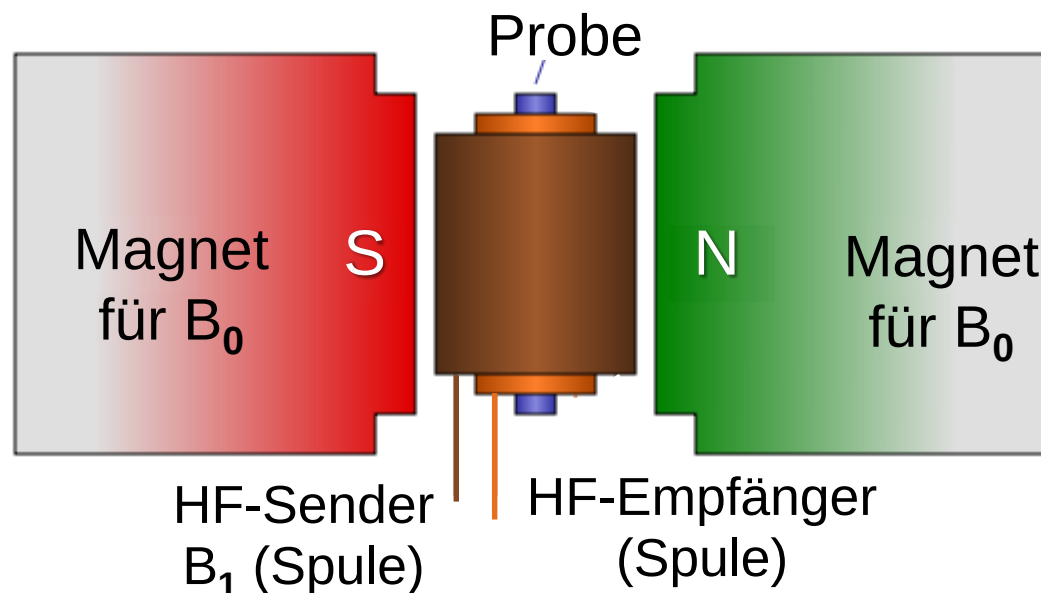


Felix Bloch



E.M. Purcell

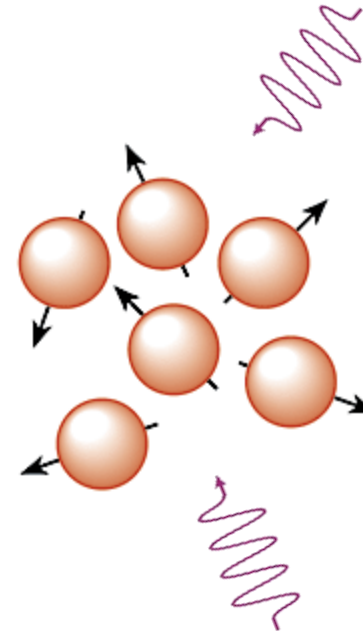
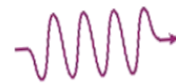
- starker Magnet erzeugt horizontales (homogenes) Feld B_0
 - eine **Senderspule** erzeugt ein vertikales (hochfrequentes) Zusatzfeld B_1
- NMR-Resonanzfall $\omega = \omega_L$



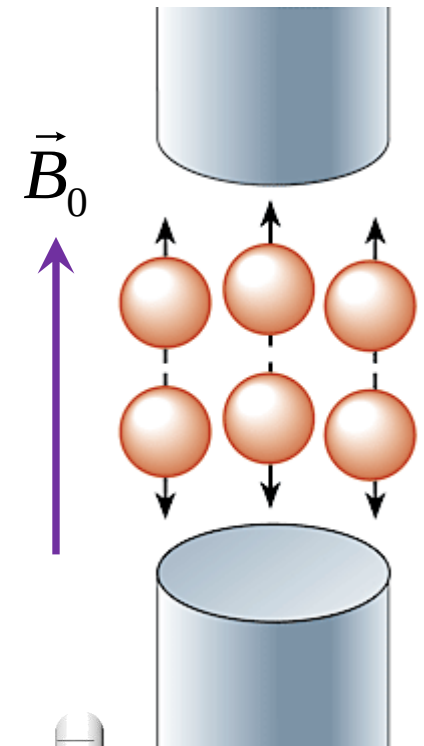
- zweite (transversale) **Empfängerspule**:
 - ⇒ Induktion & Nachweis eines Resonanzsignals

■ gemessene NMR-Signale an Proben bei Raumtemperatur $T = 300\text{ K}$

- Energie von thermischen Photonen aus der Umgebung der Probe: $E_\gamma = k \cdot T = 25,7\text{ meV}$
 $\Rightarrow$ beliebige Spin-Orientierung



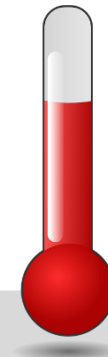
$B_0 = 10\text{-}25\text{ T}$



- Energie der Resonanzfrequenz ω_L für Protonen im Magnetfeld

$$B_0 = 1\text{ T} : \Delta E = h \cdot \nu = 0,18\text{ }\mu\text{eV}$$

$$B_0 = 25\text{ T} : \Delta E = h \cdot \nu = 4,50\text{ }\mu\text{eV}$$



$T = 300\text{ K}$



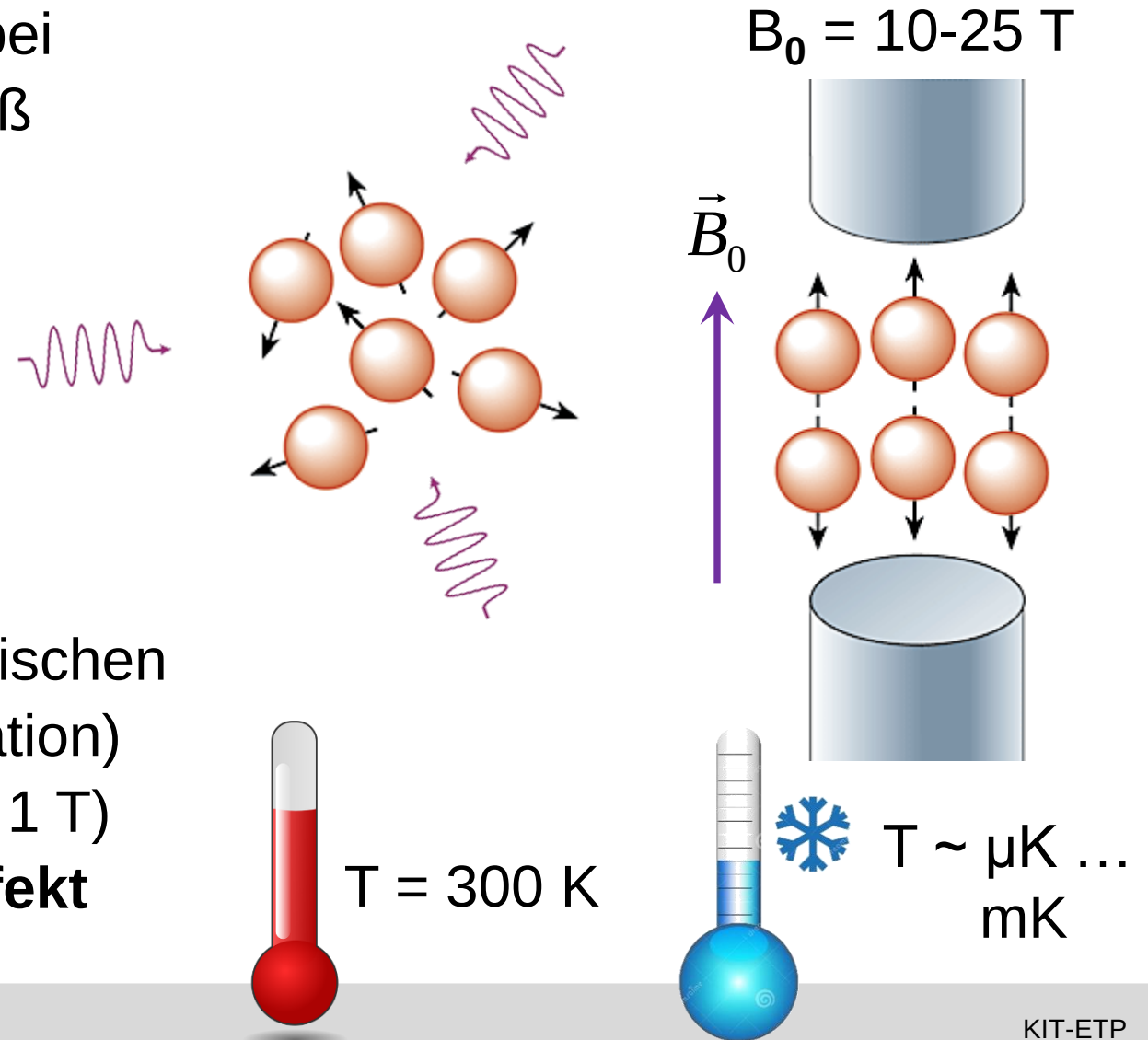
$T \sim \mu\text{K} \dots \text{mK}$

- gemessene NMR-Signale an Proben bei Raumtemperatur $T = 300 \text{ K}$

- Induktion von Emissions- und Absorptionsübergängen ist bei $T \sim 300 \text{ K}$ nahezu gleich groß



- Besetzungsunterschiede zwischen 2 Zeeman-Niveaus (Polarisation) nur $\Delta F \sim 10^{-6}$ (ppm bei $B_0 = 1 \text{ T}$)
 $\Rightarrow$ **kleiner Polarisations-Effekt**

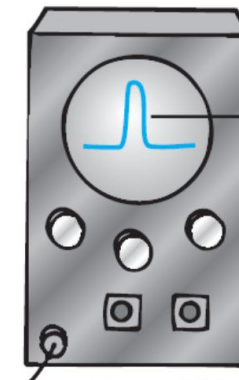


- gemessene **NMR-Signale** sind proportional zur erreichten Kern-Polarisation, d.h. den **Besetzungsunterschieden der m_I -Zustände**
 - thermisches Gleichgewicht: Boltzmann-Verteilung (s. Kap. 3.1.1)

$$N \sim e^{-\Delta E / k_B T}$$

- **Signalstärke $\sim B_0 / T$**

$$N_{\downarrow} - N_{\uparrow} = N_{\downarrow} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{g_I \cdot m_N \cdot B_0}{k_B \cdot T} \right) \right]$$



Signalstärke

- Entwicklung von immer höher auflösenden NMR-Spektrometern (höheres B_0)



Kernspinresonanz – FuE Arbeiten

- **höchste** Magnetfeldstärken seit 1990:

1992: 750 MHz

2001: 800 MHz

2004: 900 MHz

2009: 1000 MHz

⇒ 1,2 GHz aktuelle FuE-Arbeiten

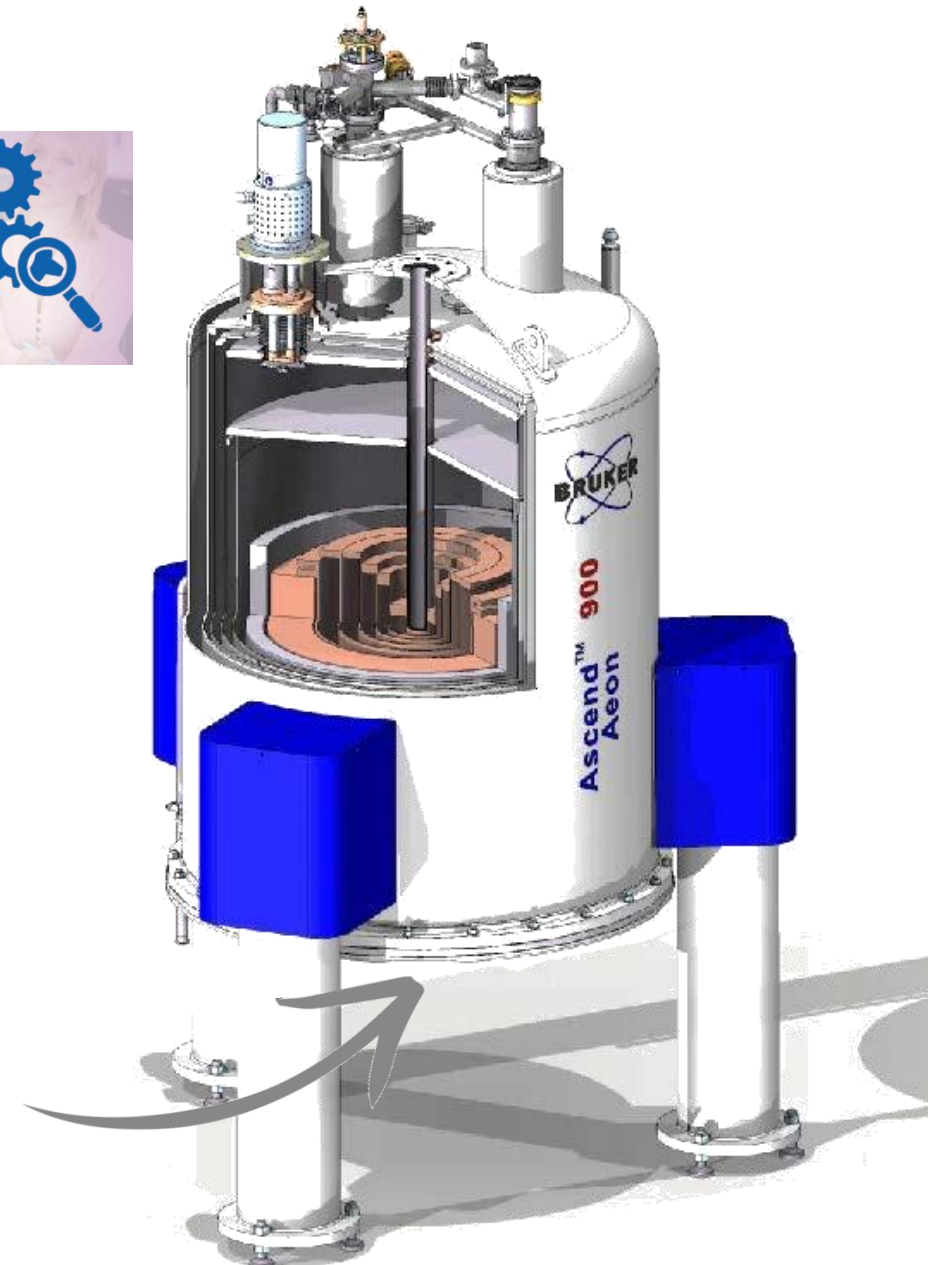
$$B [T] = f \text{ (MHz)} / 42,578$$

definiert über Protonen Präzession

- **Kryogene** Probenhalter:



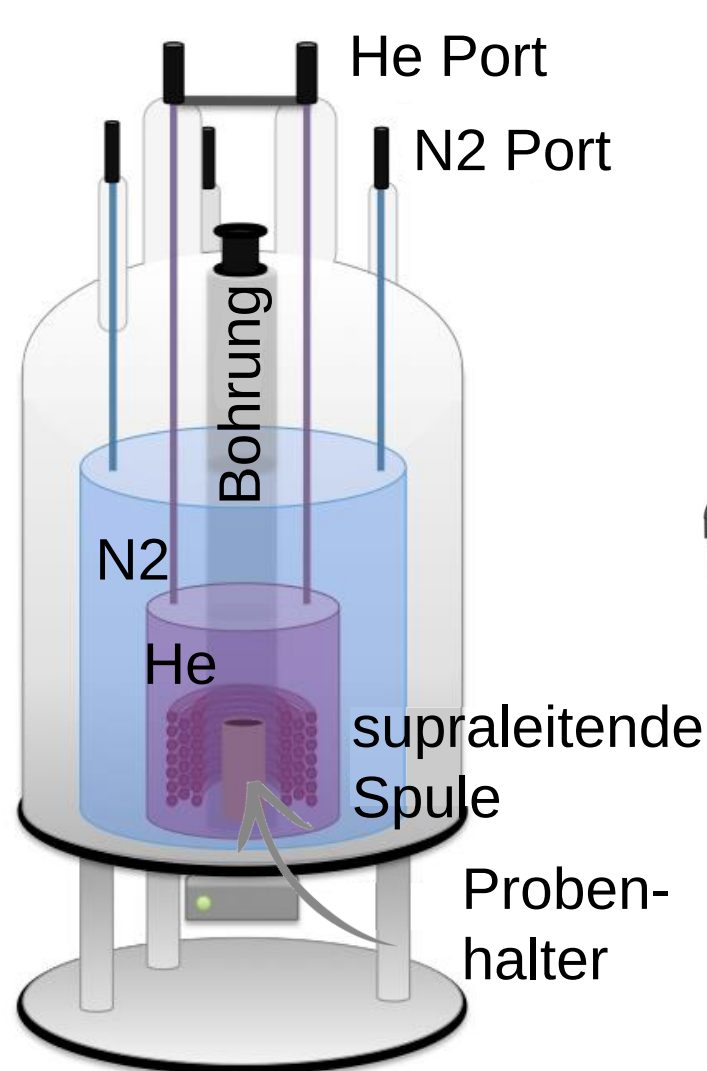
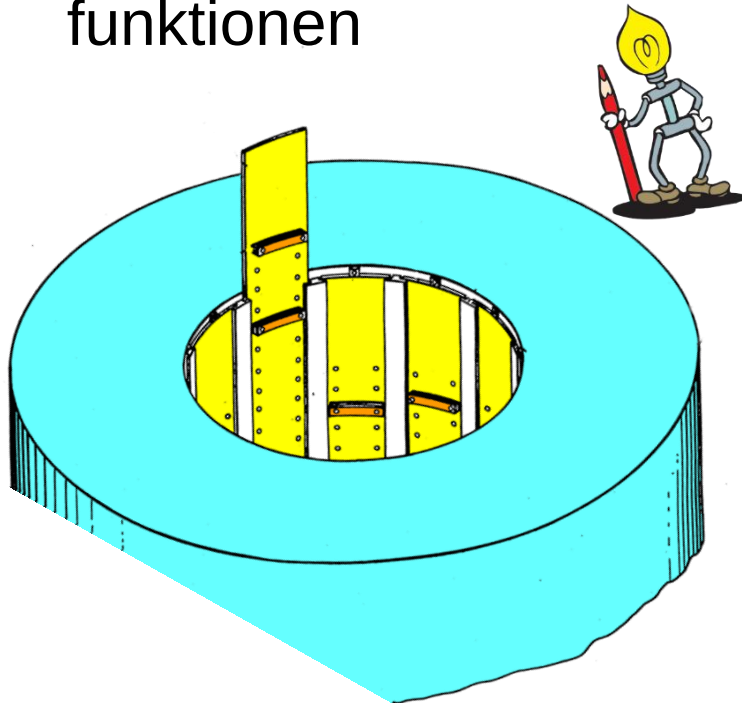
T ~ bis -140°C



NMR – homogene Hochfeld-Magnete

- ppm-Genauigkeit bei Molekularuntersuchungen erfordert ein Feld im Bereich $B_0 \sim 10\text{-}25\text{ T}$ (Supraleiter) mit **Homogenität im ppm-Bereich**

- Homogenisierung über **Shims** (Hilfs-Spulen)
- Felder beschrieben durch Kugelflächenfunktionen



B-Felder: Berechnung & Messung

- Berechnung von Magnetfeldern mit dem Code-Paket KASSIOPEIA
 - Optimierung der magnetischen Feldkonfiguration Luftspule
- Messung von Magnetfeldern am Spektrometer mit Sensorarrays
 - Auswertung von Sensordaten und Vergleich mit KASSIOPEIA



BACHELORARBEIT : 



Fun with Facts: Raumtemperatur?

■ Beeinflussung der Kernspin-Resonanz durch Temperatur ?

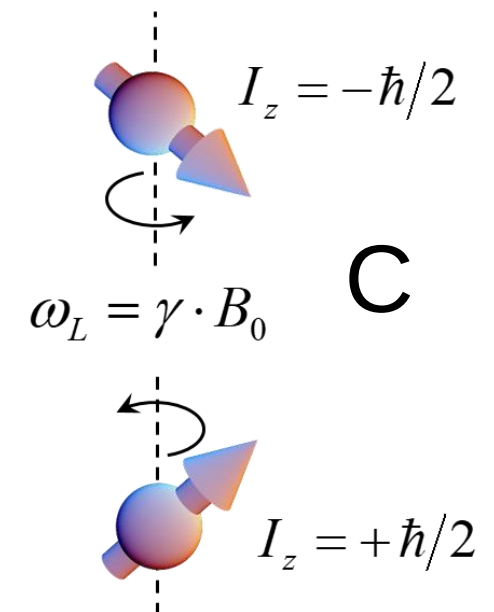
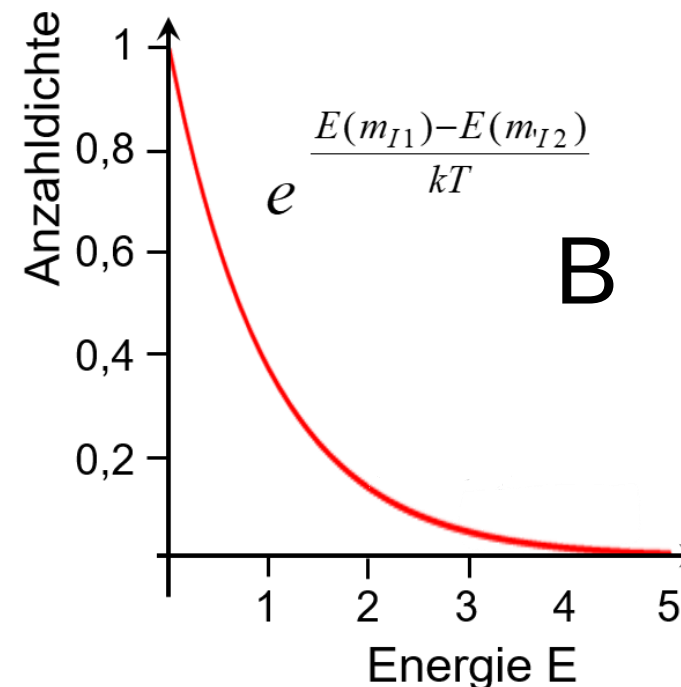
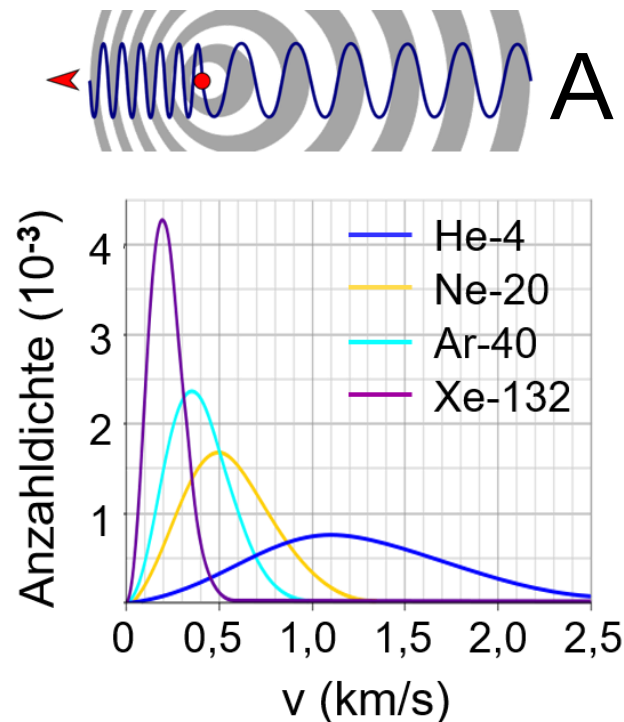
SHELDON COOPER
presents
FUN WITH FACTS

Facts

A) **ja**, durch das v_{therm} der Kerne $\Rightarrow$ Dopplereffekt

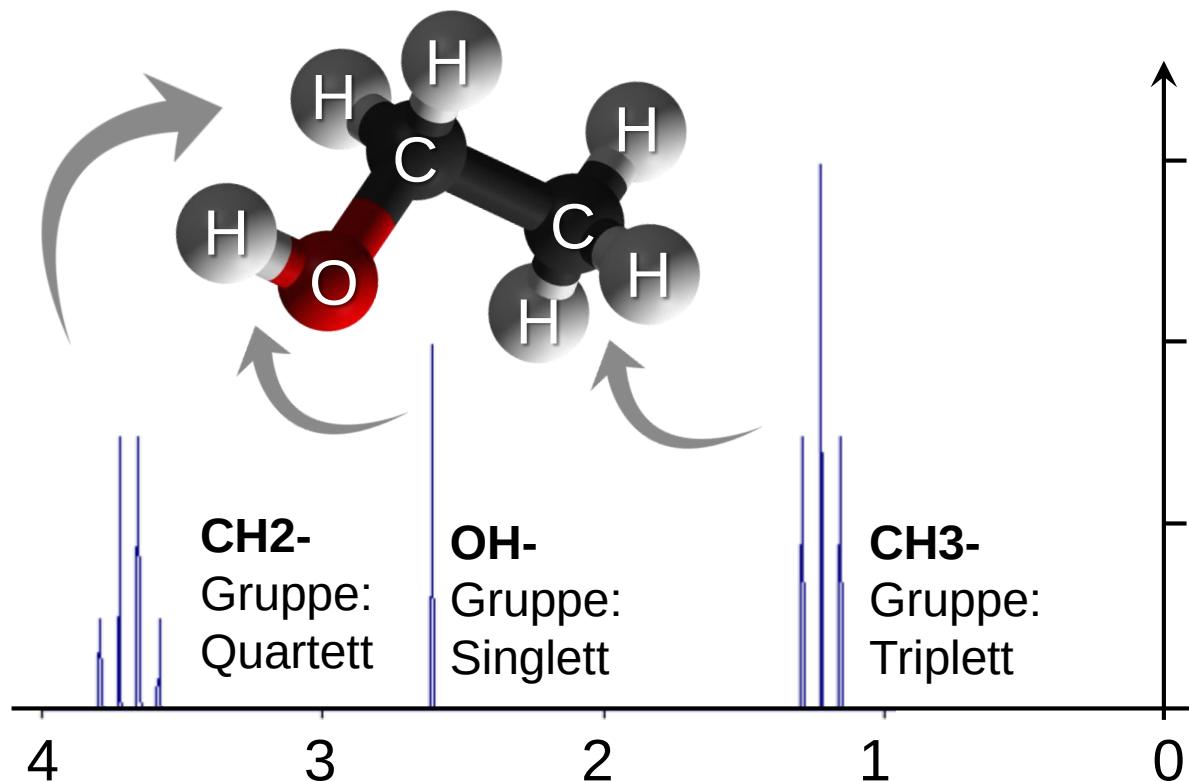
B) **ja**, durch die Boltzmann-Verteilung der m_I

C) **nein**, da ω_{Larmor} nur abhängig von B_0 ist !



- Chemische Umgebung der Kerne (d.h. i.a. Protonen) beeinflusst NMR-Frequenz $\Rightarrow$ **Strukturuntersuchung von Molekülen**

- lokale Elektrondichte erzeugt lokales Magnetfeld entgegen B_0 -Feld
Protonen werden gegen externes Feld „abgeschirmt“
 $\Rightarrow$ kleine Änderung der Resonanzfrequenz im **ppm-Bereich**



- Chemische Shift δ :

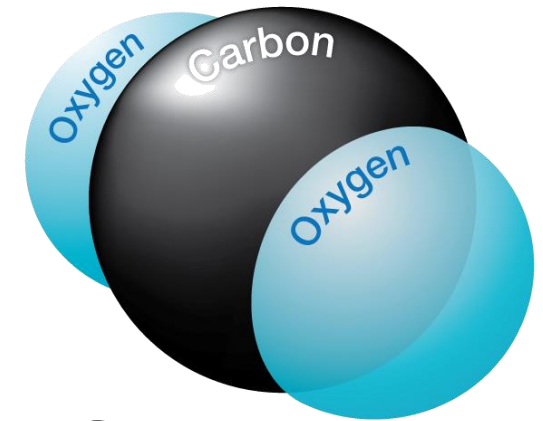
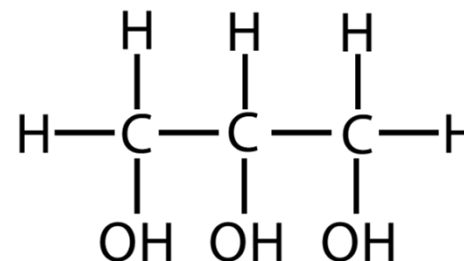
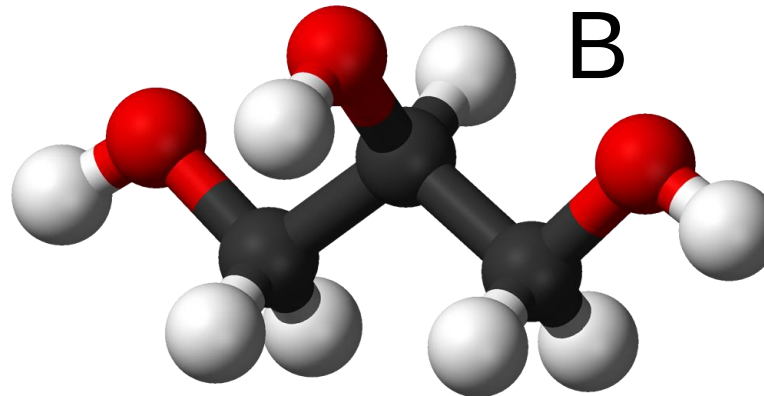
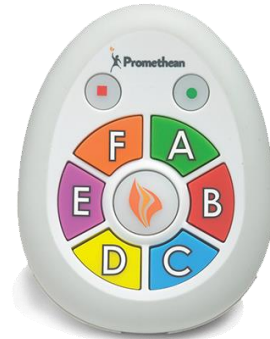
$$\delta = \frac{f_{\text{Probe}} - f_{\text{Referenz}}}{f_{\text{Referenz}}}$$

- para/diamagnetische Fälle
- elektronegative Umgebung
- ...

Fun with Facts: NMR an Molekülen

■ Welches Molekül zeigt kein NMR-Signal?

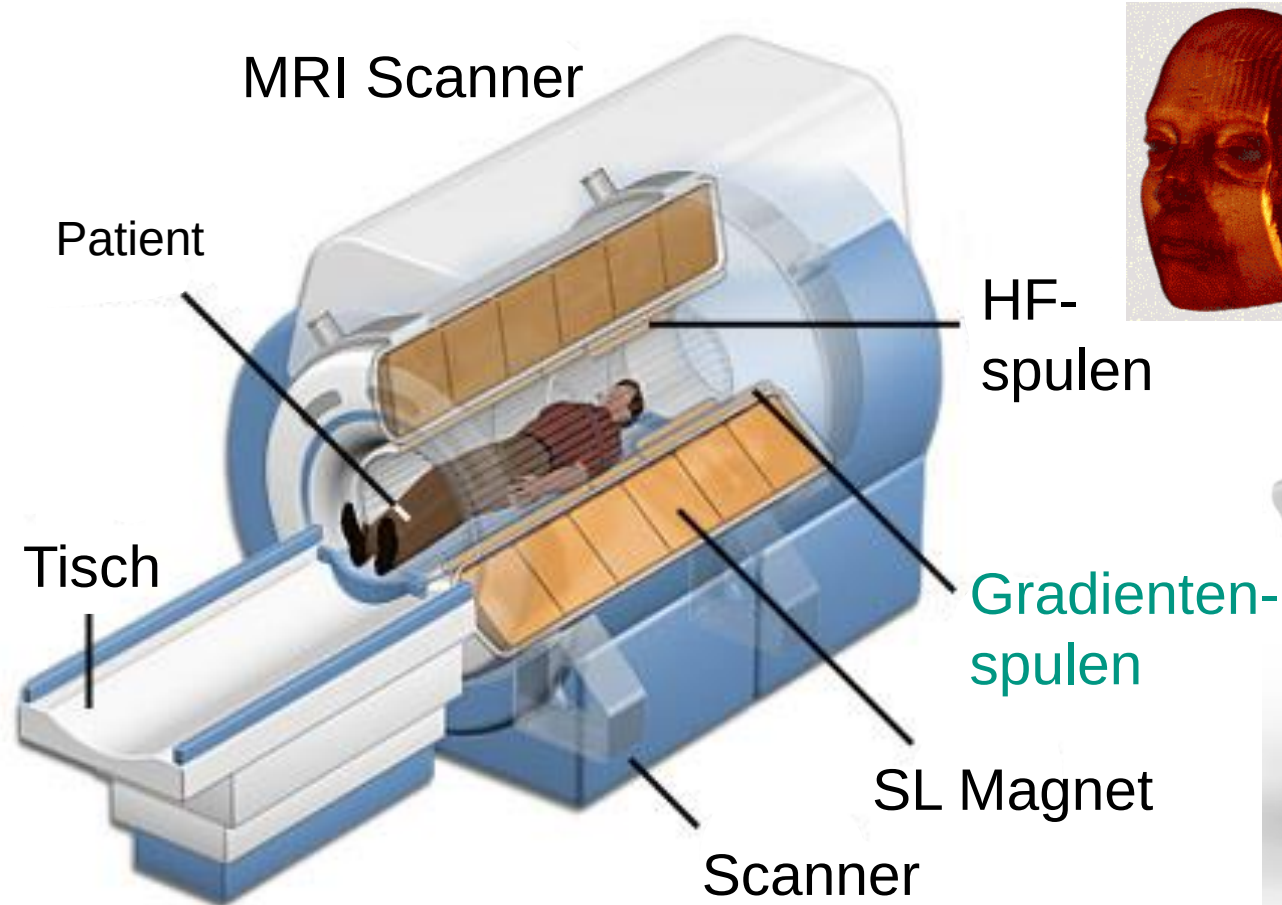
- A) Wasser-Molekül (H_2O)
- B) Glycerin / Propan-1,2,3-triol-Molekül ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)
- C) Kohlendioxid-Molekül (CO_2)



Magnet-Resonanz – Tomographie

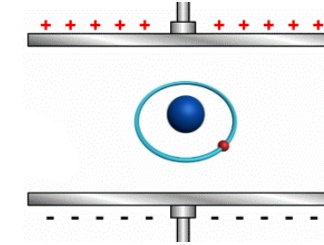
■ **MRT** - **M**agnet-**R**esonanz-**T**omographie – bildgebendes Verfahren auf der Basis von NMR („Feldgradienten-NMR)

- linearer **Feldgradient** bekannter Größe: $\Rightarrow$ Ort!
(statisch/gepulste Gradienten)



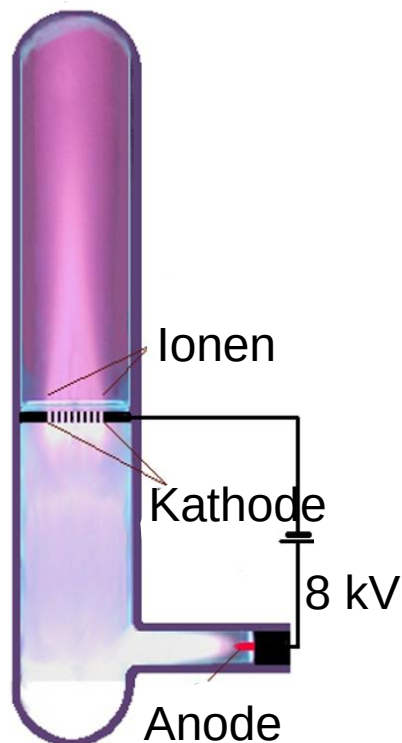
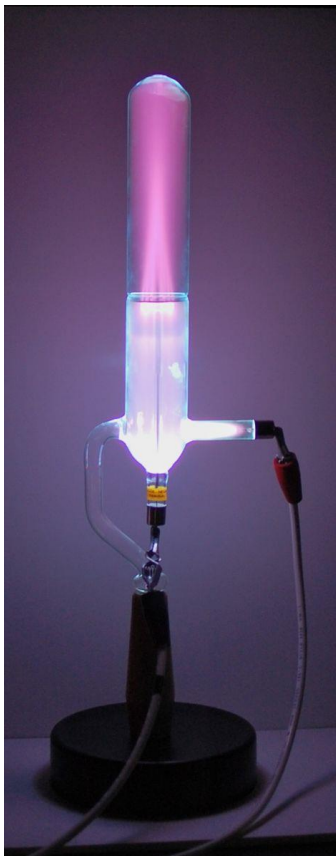
7.5 Stark-Effekt

■ **Stark-Effekt:** Shift und Aufspaltung von Zuständen (Spektrallinien) bei Anlegen eines elektrischen Felds

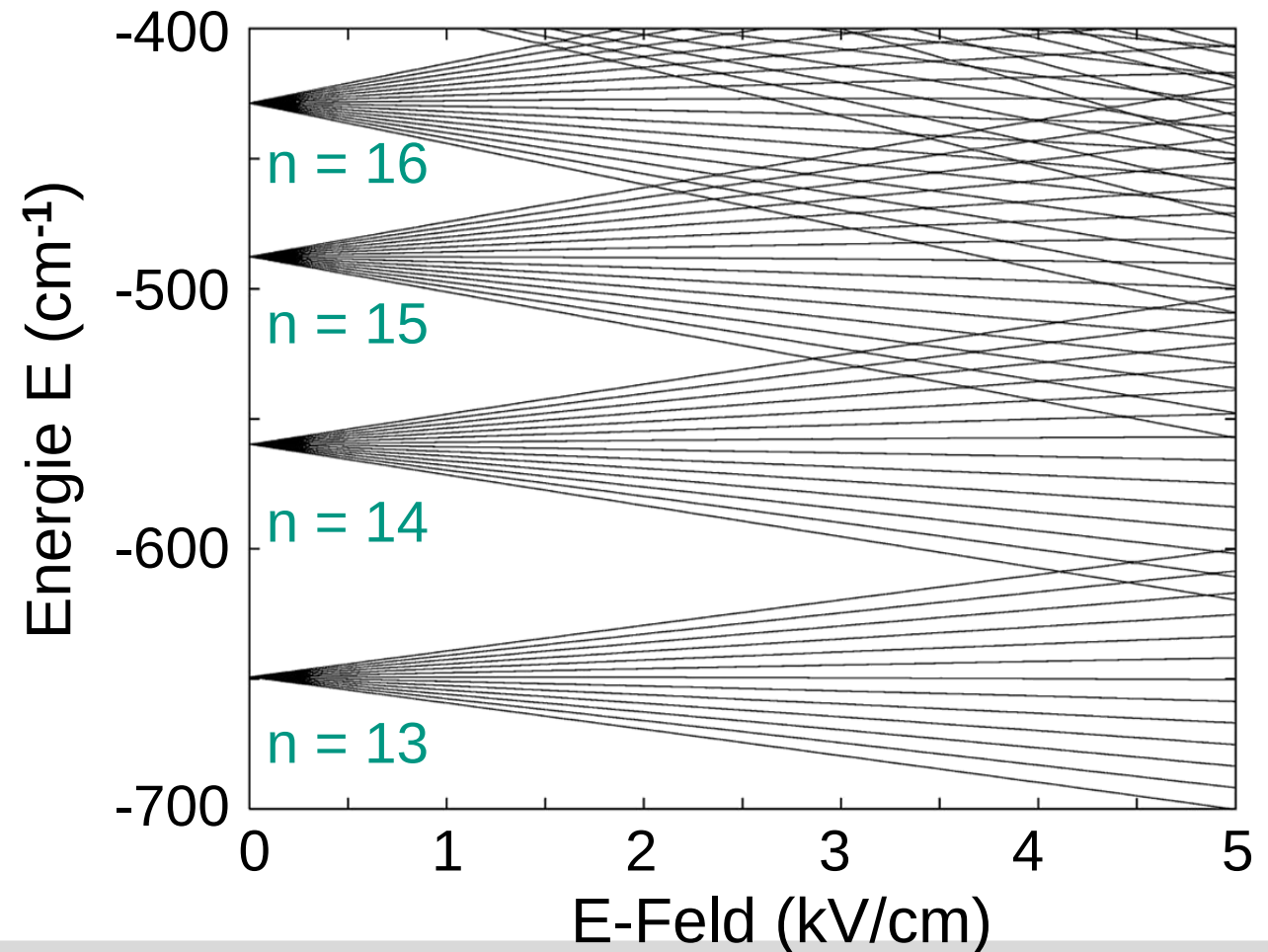


$$V \sim \vec{p}_{el} \cdot \vec{E}$$

- erste Beobachtungen in Kanalstrahlröhren



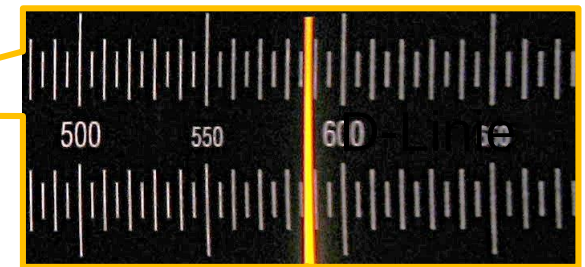
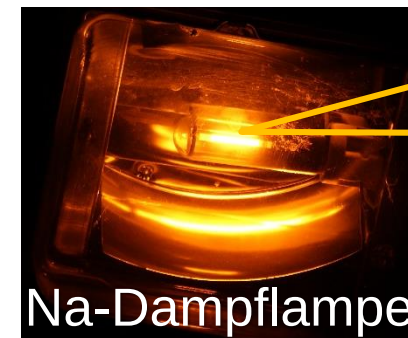
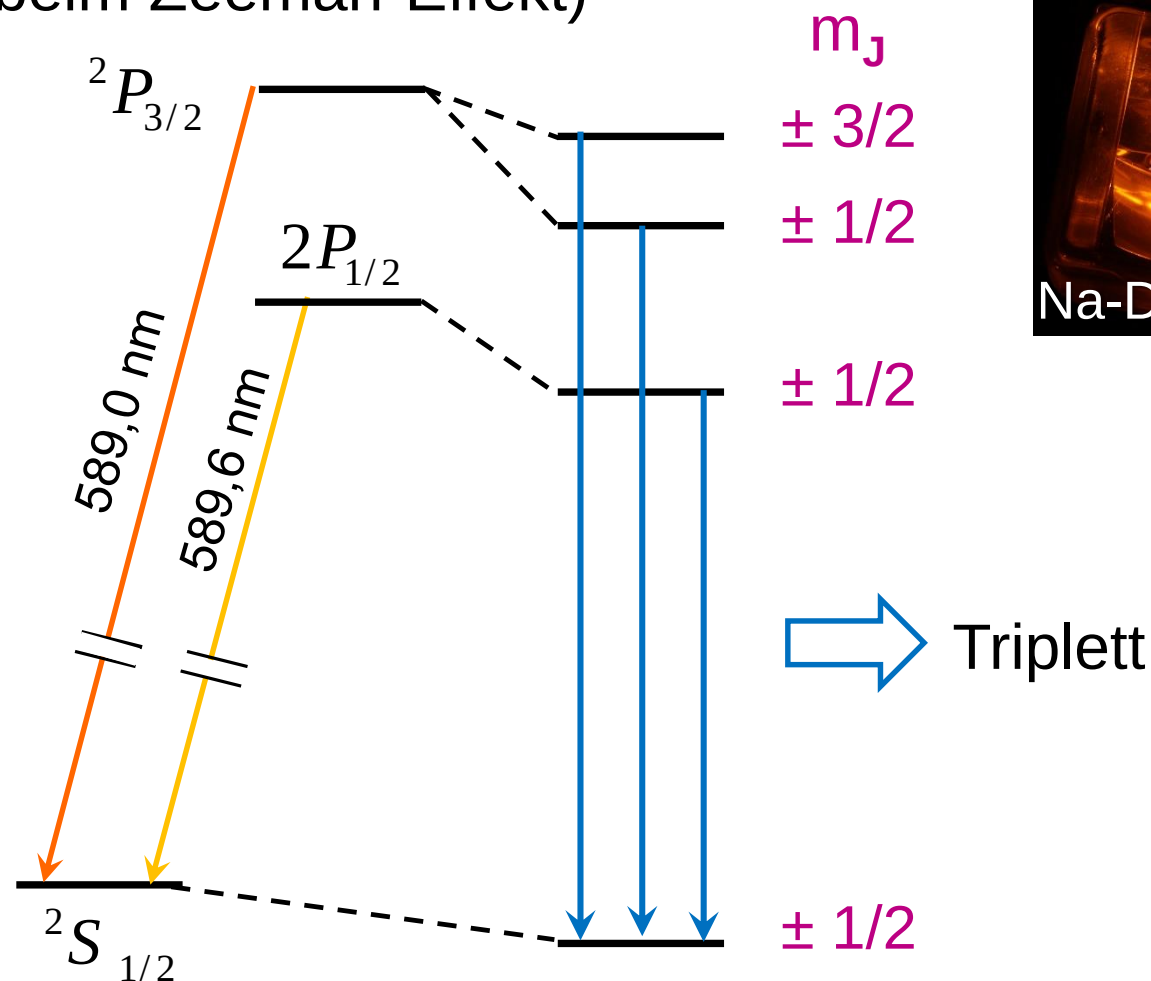
H-Atom im E-Feld: Rydberg-Zustände ($m=0$)



Stark-Effekt – Aufspaltung

■ Orbitale im elektrischen Feld:

- gleiches Verhalten von Zuständen mit magnetischen Quantenzahlen $+m_j$ und $-m_j$ ($\Rightarrow$ kleinere Anzahl an Aufspaltungs-Komponenten als beim Zeeman-Effekt)



D-Linien



$\lambda = 589 \text{ nm}$ $\lambda = 589,6 \text{ nm}$

NMR Werbekampagne 2019

