

Magnetische Resonanz - Spektroskopie

Elektronen & viele Kerne besitzen weitere qm Eigenschaft: **Spin**

Der Spin ist mit einem magn. Moment verbunden:

$$\vec{\mu} = \hbar \gamma \cdot \vec{S}$$

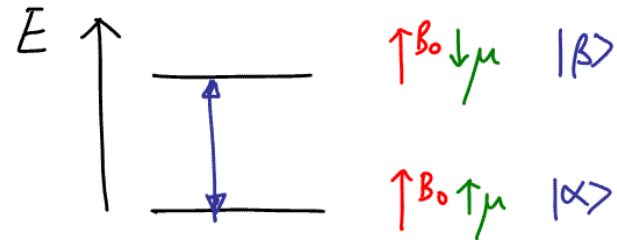
\vec{S} : Spin Operatoren $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}$

γ : Gyromagnetisches Verhältnis
spezifisch für e, Kernsorte

Kern	γ_I [$\frac{\text{rad}}{\text{s G}}$]
^1H	26 753
^2H	4 107
^{13}C	6 728
^{15}N	-2 712
e^-	17610 000

Zeemann - Aufspaltung im Magnetfeld

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeemann}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\vec{B}_0 \parallel z)$$



QM: 2 Eigenzustände für $S = 1/2$
 $m_s = +1/2, -1/2$
 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$

Energiedifferenz:

$$\Delta E = \hbar \gamma \cdot B_0$$

Absorption von magn. Feld mit

$$\vec{B}(t) = \vec{B}_1 \cdot \cos(\omega_L t) \quad (\vec{B}_1 \perp z)$$

Larmor-frequenz $\omega_L = \gamma \cdot B_0$

Zeitabhängige Schrödinger Gleichung für Spin $S=1/2$

$$\chi(t) = c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta = \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \cdot \chi(t) = i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt}$$

Beschreibung des \mathcal{H} -Operators durch Pauli-Spin Matrizen:

$$\hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Pauli-Spin-Matrizen (für $S=1/2$)

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = -\hbar \gamma B_0 \cdot \hat{S}_z = -\frac{\hbar \gamma B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Stationäre SG:

$$-\frac{\hbar \gamma B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix}$$

2 Lösungen: $\chi_\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\chi_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
mit $E_\alpha = -\frac{\hbar \gamma B_0}{2}$ $E_\beta = +\frac{\hbar \gamma B_0}{2}$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_1(t) &= \hbar \gamma B_1 \cdot \left\{ \cos \omega_{\text{ext}} t \cdot \hat{S}_x + \sin \omega_{\text{ext}} t \cdot \hat{S}_y \right\} \\ &= \hbar \gamma B_1 \left\{ \frac{\cos \omega_{\text{ext}} t}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + i \frac{\sin \omega_{\text{ext}} t}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \\ &= \frac{\hbar \gamma B_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega_{\text{ext}} t} \\ e^{i\omega_{\text{ext}} t} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

In Zeitabhängige SG:

$$\hat{\mathcal{H}} = +\frac{\hbar \gamma}{2} \left\{ \begin{pmatrix} -B_0 & 0 \\ 0 & B_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & B_1 e^{-i\omega_{\text{ext}} t} \\ B_1 e^{i\omega_{\text{ext}} t} & 0 \end{pmatrix} \right\}$$

$$\chi = \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar \gamma}{2} \begin{pmatrix} -B_0 & B_1 e^{-i\omega_{\text{ext}} t} \\ B_1 e^{i\omega_{\text{ext}} t} & B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_\alpha \\ \dot{c}_\beta \end{pmatrix}$$

Gekoppelte DG:

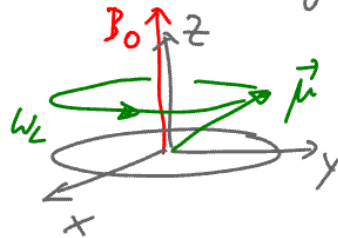
$$\begin{cases} \dot{c}_\alpha = -\frac{i\hbar\gamma}{2} \left\{ -B_0 c_\alpha + B_1 e^{-i\omega_L t} c_\beta \right\} \\ \dot{c}_\beta = -\frac{i\hbar\gamma}{2} \left\{ B_1 e^{i\omega_L t} c_\alpha + B_0 c_\beta \right\} \end{cases}$$

2 einfache Fälle:

1) falls $B_1 = 0$:

$$\begin{aligned} c_\alpha(t) &= c_\alpha(0) \cdot e^{\frac{i\hbar\gamma B_0}{2} t} \\ c_\beta(t) &= c_\beta(0) \cdot e^{-\frac{i\hbar\gamma B_0}{2} t} \end{aligned}$$

Oszillation mit $\gamma B_0 = \omega_L$



Rotation um z-Achse
Präzessions-
bewegung der
Spins

2) falls $\omega_{ex} = \omega_L$:
{im mit ω_L rot. KS}

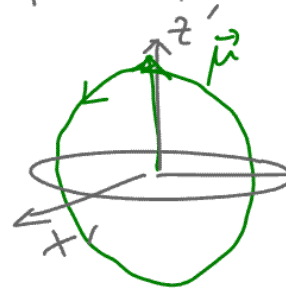
$$\begin{aligned} \dot{c}'_\alpha &= -\frac{i\hbar\gamma}{2} B_1 c'_\beta \\ \dot{c}'_\beta &= -\frac{i\hbar\gamma}{2} B_1 c'_\alpha \end{aligned}$$

$$\ddot{c}'_\alpha = -\frac{i\hbar\gamma}{2} B_1 \dot{c}'_\beta = -\frac{\hbar^2 \gamma^2 B_1^2}{4} c'_\alpha$$

$$c'_\alpha = c'_\alpha(0) \cdot \cos(\omega_R t)$$

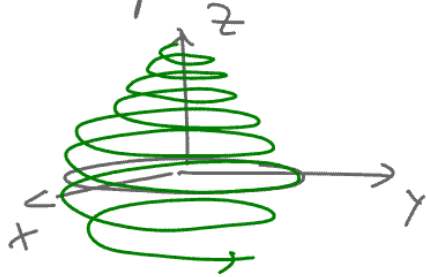
$\omega_R = \gamma B_1$ Rabi-Frequenz

$$c'_\beta = c'_\beta(0) \cdot \sin(\omega_R t)$$



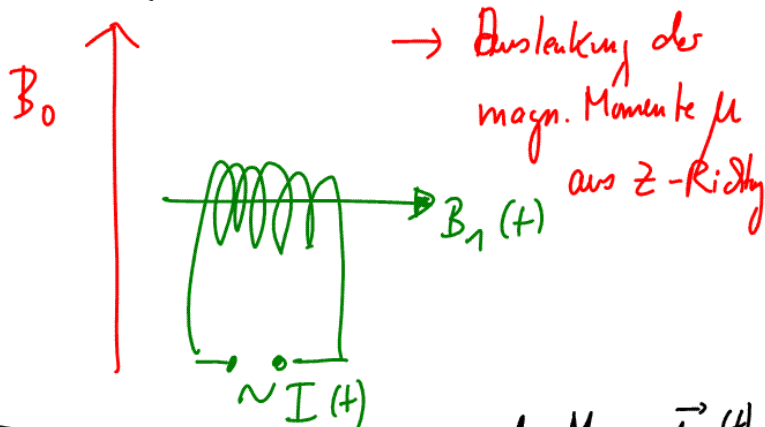
Rotation um x'-Achse
Nutations-
bewegung der
Spins

Im Laborsystem:

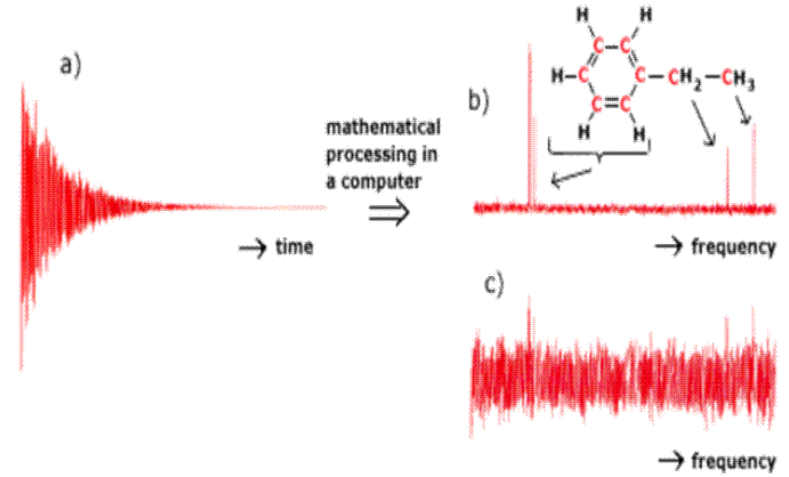
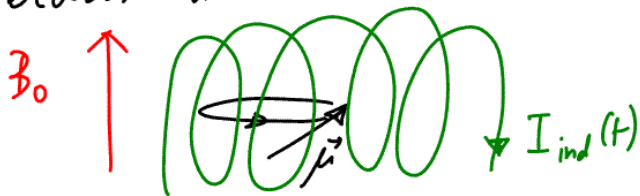


$$B_1 \ll B_0$$

Durch Spule kann $\vec{B}_1(t)$ erzeugt werden



Durch Spule kann präzessionsende Magn. $\vec{\mu}(t)$ beobachtet werden:



Grundlage der Fourier-Spektroskopie:
Detektion von Zeitsignal $I(t)$ [a]

[b] Spektrum $S(\omega)$ durch Fourier-Transformation von $I(t)$ nach kurzer Einstrahlung von B_1 (Auslenkung der Magnetischen Momente)

[c] Spektrum durch Messung des Absorptionssignals $S(\omega)$ bei kontinuierlicher Einstrahlung von B_1 und langsamer Variation von B_0 (entsprechend ω)

Für [b] und [c] liegt gleiche Messzeit vor