

## 6. Instrumentelle Aspekte

### 6.1 Spektrometer

Literatur: einen einfachen Einstieg bietet E. Fukushima and S.B.W. Roeder, 'Experimental Pulse NMR', Addison-Wesley, London (1981). Das Buch ist nicht mehr ganz neu, stellt aber immer noch eine gute und nützliche Referenz dar.

#### 6.1.1 Messprinzip

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

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.

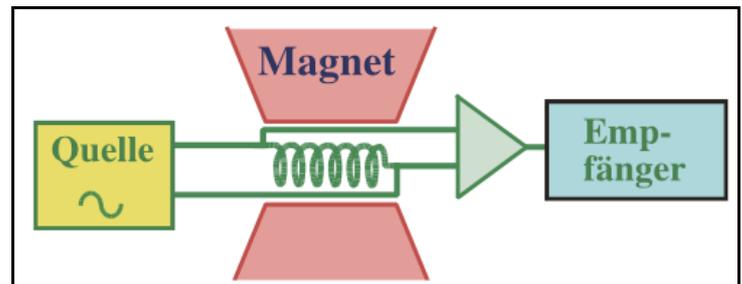
Die Steuerung dieser Komponenten kann sehr zeitkritisch sein. Sie wird deshalb von einem Pulsgenerator gesteuert, welcher die einzelnen Komponenten in der richtigen Reihenfolge schaltet. Dieser schaltet logische Signale ein oder aus. Da er in diesen Geräten nicht nur ein Bit schaltet, sondern eine ganze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

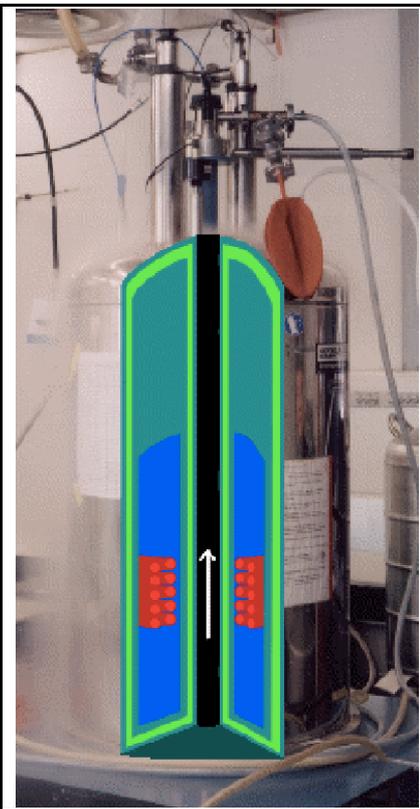
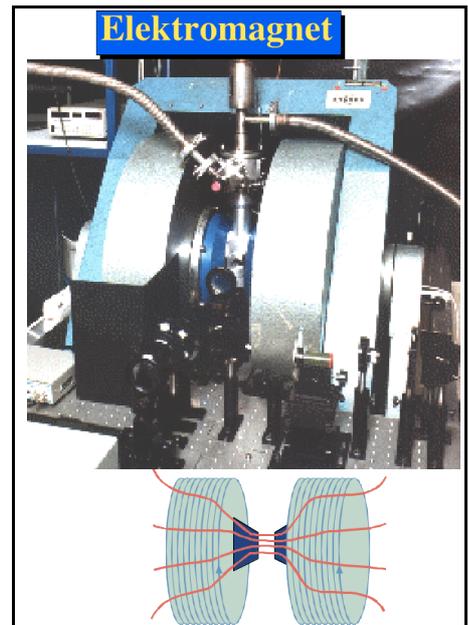
Nach dieser Kurzübersicht werden im Folgenden die einzelnen Komponenten etwas detaillierter diskutiert.

#### 6.1.2 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.

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.

### 6.1.3 RF Spule und Schwingkreis

Die resonante Anregung erfolgt mit Hilfe eines 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

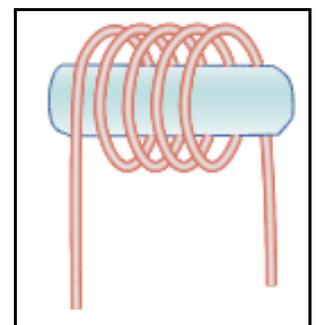
$$B = \mu_0 N I / \ell ,$$

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

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

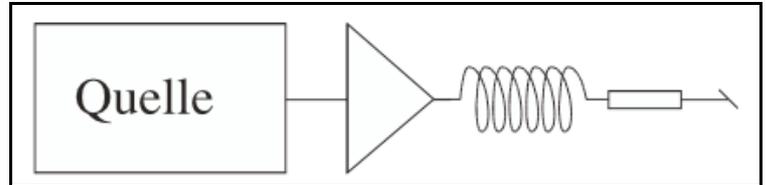
Der Strom wird begrenzt durch die zur Verfügung stehende Leistung. Es wäre somit günstig, eine niedrige Impedanz zu verwenden, um mit gegebener Leistung hohe Ströme erreichen zu können.



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

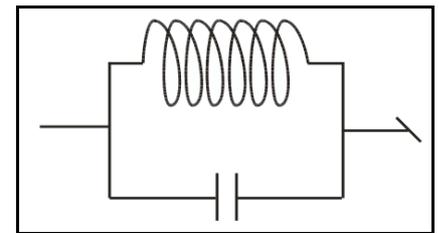
$$I = P/V = P/R \approx 4.5 \text{ A} .$$



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.



#### 6.1.4 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

$$V(t) = d\Phi/dt .$$

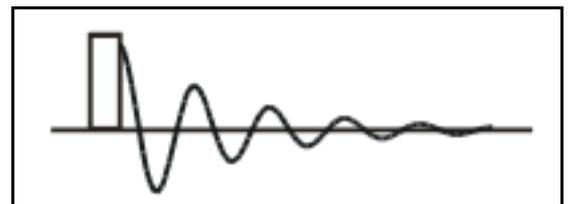
Der Fluss  $\Phi$  ist gegeben als das Produkt des B-Feldes  $\mu_0 M_x$  mal der Fläche A der Spule:

$$\Phi = \mu_0 M_x A = - \Phi_0 \mu_0 A (M_{y\infty} \cos(\omega_0 t) + M_{x\infty} \sin(\omega_0 t)) .$$

Die gemessene Spannung liegt noch um den Gütefaktor Q des Schwingkreises über der direkt induzierten Spannung.

Im Experiment wird zunächst mit einem RF Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt. Diese erzeugt ein Signal

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



Die Magnetisierung der Probe im thermischen Gleichgewicht beträgt

$$M = N \langle \mu \rangle^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / 3kT ,$$

wobei  $N$  die Teilchendichte beschreibt.

Für Protonen (Wasser) sind die Parameter

$$N = 2 \cdot 6 \cdot 10^{23} / (18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3) = 6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} .$$

$$\gamma = 2.675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Für ein Feld  $B_0 = 10 \text{ T}$  ergibt dies eine Magnetisierung

$$M = 6 \cdot 10^{28} \cdot 7.3 \cdot 10^{-52} / 1.6 \cdot 10^{-21} \text{ J T}^{-1} \text{ m}^{-3} \quad M = 0.028 \text{ A/m} .$$

Bei einer Spule mit Durchmesser  $2r=8 \text{ mm}$  und  $n=10$  Windungen erwartet man einen Fluss

$$\Phi = \mu_0 M n \pi r^2 = 10 \cdot \pi \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2 \text{ m}^2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ VsA}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot 0.028 \text{ A m}^{-1} = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ Vs} .$$

Ein  $B_0$ -Feld von  $10 \text{ T}$  entspricht einer Larmorfrequenz  $\omega_0 = 1.7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Damit erwarten wir ein maximales Signal von

$$\omega_0 \Phi = 1.7 \cdot 10^9 \cdot 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ V} = 30 \text{ mV} .$$

Im Vergleich dazu beträgt das thermische Rauschen:

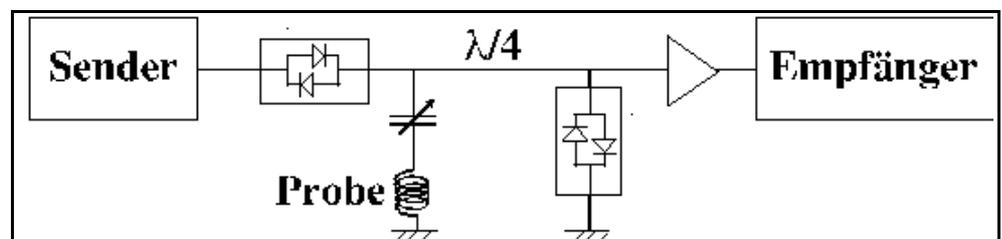
$$u^2 = 4kT R \Delta f = 1.6 \cdot 10^{-20} \cdot 50 \cdot 10^3 = 8 \cdot 10^{-16} ,$$

$$\text{d.h. } V_{\text{th}} = 28 \text{ nV} \text{ bei } R = 50 \Omega, T = 298\text{K}, \Delta f = 1 \text{ kHz} .$$

### 6.1.5 Analoge Signalverarbeitung

Das Signal am Schwingkreis ist relativ schwach und muss noch verstärkt werden. Dafür verwendet man einen Vorverstärker. Da während des RF Pulses Spannungen im kV Bereich an der Probe anliegen muss der Vorverstärker davor geschützt werden. Man verwendet dafür eine Entkopplungsanordnung. Sie basiert auf dem nichtlinearen Verhalten von Dioden: bei der hohen Spannung die der Verstärker erzeugt wirken sie wie ein Kurzschluss. Bei der niedrigen Spannung des Signals hingegen wirken sie wie ein offener Schalter.

In der üblichen Entkopplungsschaltung werden an zwei Stellen gekreuzte Dioden eingesetzt. Zwischen dem Sender und der Probe wird ein Satz gekreuzter Dioden eingesetzt. Bei hohen Leistungen, d.h. während des Pulses, werden sie vollständig leitend. Die Dioden werden "gekreuzt" eingesetzt um beide Polaritäten der Spannung durchzulassen. Nach sollte ein idealer Sender kein Signal mehr erzeugen; ein realer Sender erzeugt jedoch immer noch ein Rauschsignal, welches groß genug sein kann, um das Signal zu überdecken. Ist es jedoch kleiner als die Sperrspannung der Dioden so kann es durch die gekreuzt angeordneten Dioden unterdrückt werden; der Sender ist damit nach dem Puls weitgehend von der Probe abgekoppelt.



Der zweite Satz von gekreuzten Dioden ist gegen Erde geschaltet. Wiederum werden sie vom Sender während des Pulses vollständig durchgeschaltet. An dieser Stelle "sieht" der

Sender somit einen Kurzschluss auf Erde. Die Stelle ist jedoch um eine Viertel Wellenlänge von der Probe entfernt; dieses  $\lambda/4$  Kabel erzeugt eine Impedanztransformation: an der Stelle des Schwingkreises "sieht" der Sender eine offene Stelle, also keine Verbindung zur Erde. Somit beeinflussen diese Dioden das Verhalten während des Pulses nicht. Die Signale sind wiederum sehr viel kleiner als die Dioden-Sperrspannung. Sie werden damit von den gekreuzten Dioden nicht beeinflusst; das Signal wird somit vollständig auf den Vorverstärker und den Empfänger geleitet.

### 6.1.6 Demodulation

Das FID Signal wird nie direkt bei der Larmorfrequenz demoduliert. Statt dessen mischt man das Signal nach der Verstärkung mit der Spektrometerfrequenz. Ein Mischer ist ein nichtlineares elektronisches Bauteil, welches die beiden Inputsignale miteinander multipliziert. In diesem Fall wird das Signal des FID's,  $\cos(\omega_L t)$ , mit dem Referenzsignal des Spektrometers,  $\cos(\omega_{rf} t)$ , multipliziert. Das Produkt ist

$$\cos(\omega_L t) \cos(\omega_{rf} t) = \frac{1}{2} [\cos((\omega_L - \omega_{rf})t) + \cos((\omega_L + \omega_{rf})t)] .$$

Man erzeugt somit zwei Frequenzkomponenten bei der Summe und Differenz der beiden Eingangsfrequenzen.

Die interessante Komponente ist die niederfrequente Komponente. Man eliminiert die hochfrequente mit Hilfe eines Tiefpassfilters. Damit wird gleichzeitig das Rauschen verringert, indem die Bandbreite eingeschränkt wird. Die Bandbreite muss so gewählt werden, dass die gewünschten Signalkomponenten nicht verzerrt werden.

Das abgemischte und gefilterte Signal wird anschließend digitalisiert. Die Abtastfrequenz für die Digitalisierung muss so gewählt werden, dass alle Frequenzkomponenten unterschieden werden können. Gemäß dem Abtasttheorem von Nyquist muss die Abtastfrequenz dafür doppelt so hoch sein wie die höchste relevante Frequenzkomponente.

### 6.1.7 CW Experiment

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

$$Z = V/I = (V_{\text{extern}} + V_{\text{spin}})/I =$$

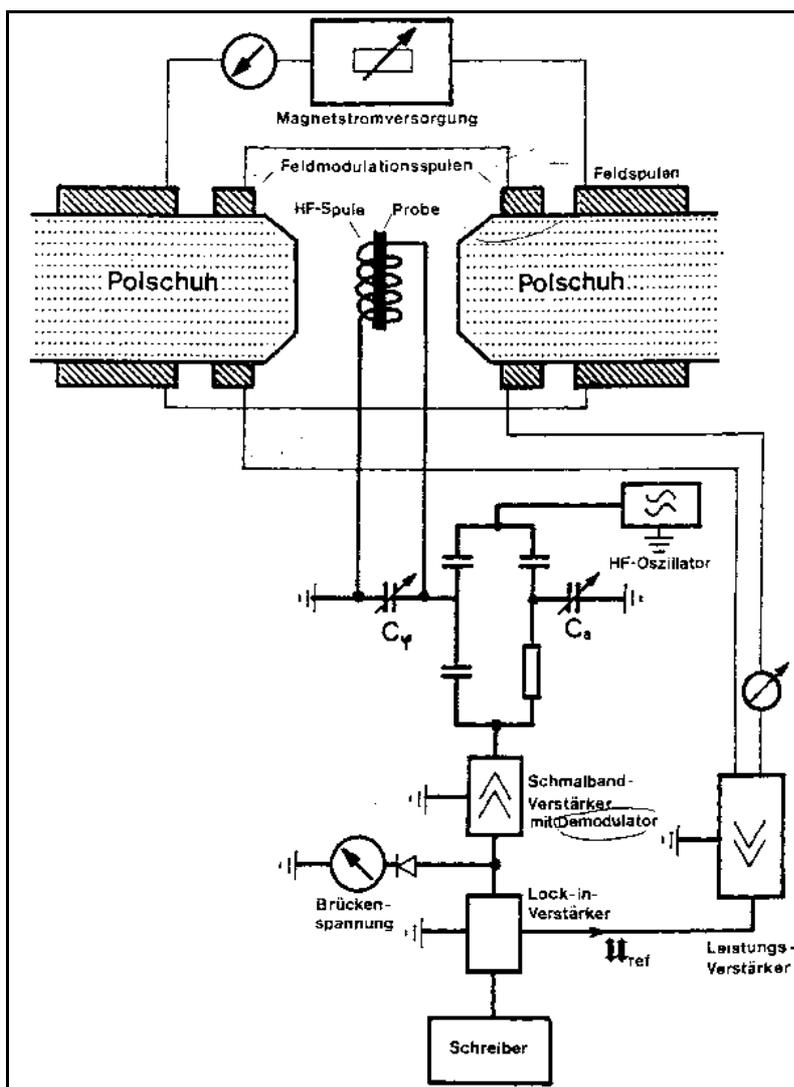
$$= i \omega L_0 + a(\omega) + i b(\omega),$$

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.

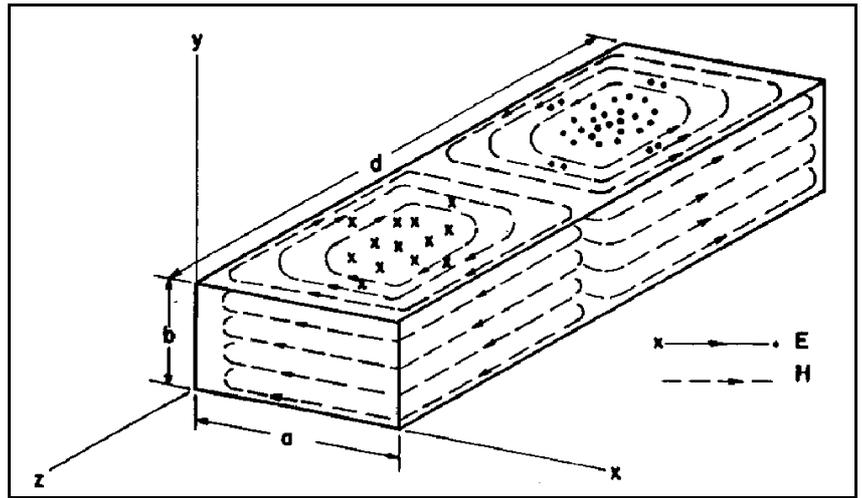
Die Änderung der Spulenimpedanz hängt von der Frequenz ab und enthält die wesentliche Information über die Anregung der Spins. Der reelle Teil, welcher die Signalkomponente beschreibt, die mit der Anregung in Phase ist, führt zu einer Reduktion der Spannung, d.h. zu einer Absorption von RF Leistung.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

Da der Beitrag der Spins zur Impedanz der Spule sehr viel kleiner ist als die Induktivität der Spule selber muss man eine hochempfindliche Messung verwenden. Mit Hilfe einer Brückenschaltung subtrahiert man den größten Teil der Impedanz. Das resultierende Signal, welches hauptsächlich durch den Beitrag der Spins gegeben ist, kann verstärkt werden ohne den Detektor zu überlasten.

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



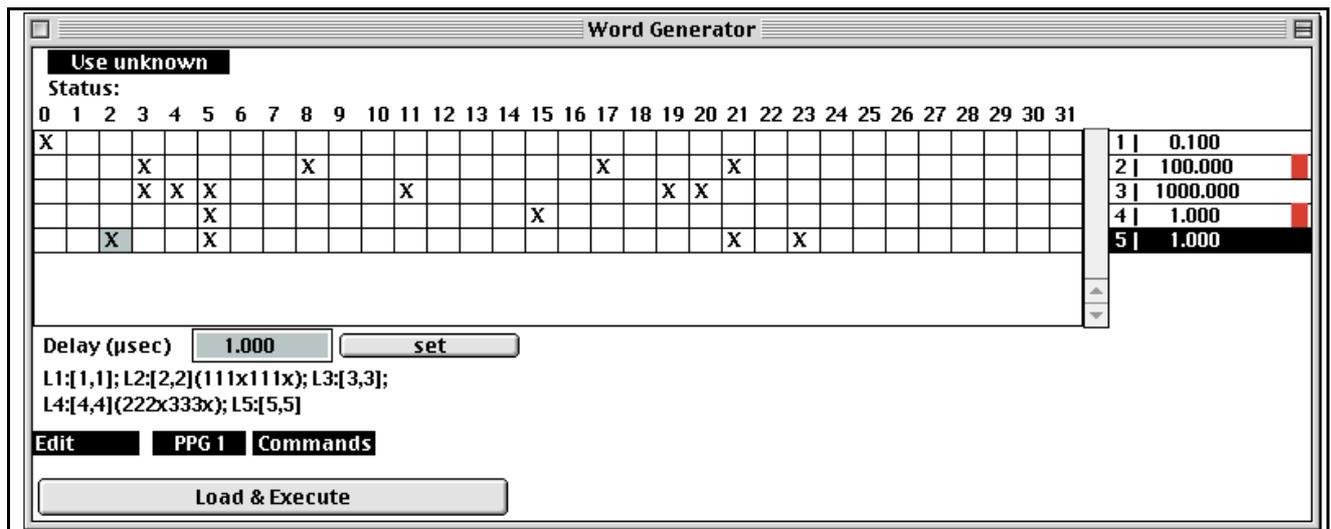
Da Schwingkreise aus Spule und Kondensatoren bei Frequenzen oberhalb von etwa 1 GHz nicht mehr effektiv arbeiten verwendet man in der ESR nicht Schwingkreise aus Spule und Kondensator, sondern z.B. einen Hohlraumresonator, in dem das elektromagnetische Feld stehende Wellen bildet. Diese Resonatoren haben eine sehr hohe Güte und damit eine hohe Empfindlichkeit. Allerdings ist ihre Größe durch die Wellenlänge gegeben, d.h. im Bereich von mehreren Zentimetern für die meist verwendete Frequenz von etwa 10 GHz. Damit ist nur ein kleiner Teil des Resonators mit Probe gefüllt, wodurch die Empfindlichkeit wiederum reduziert wird.



## 6.2 Computer

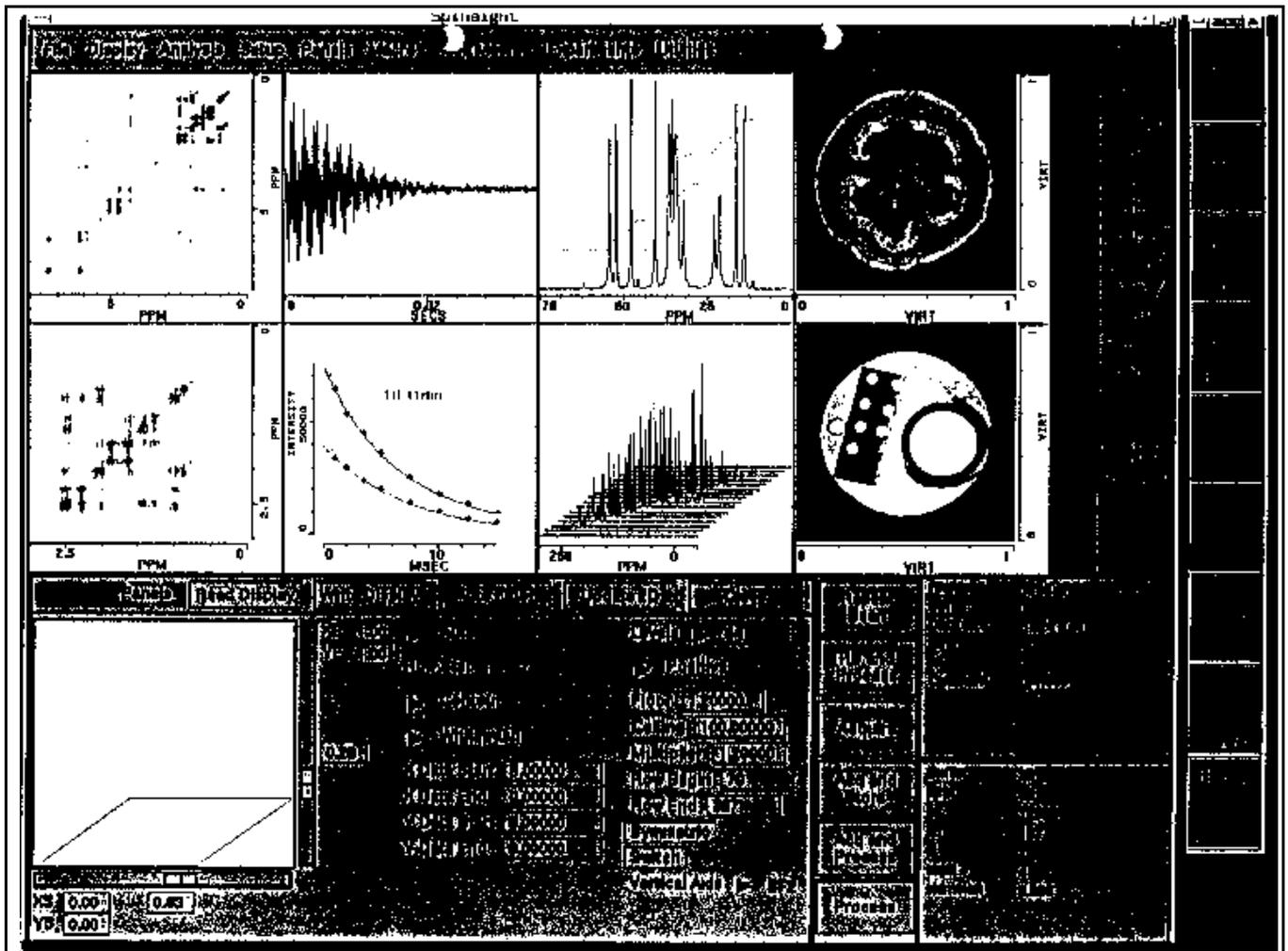
### 6.2.1 Steuerung

Zu den wichtigsten Komponenten eines NMR Spektrometers gehört heute 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.

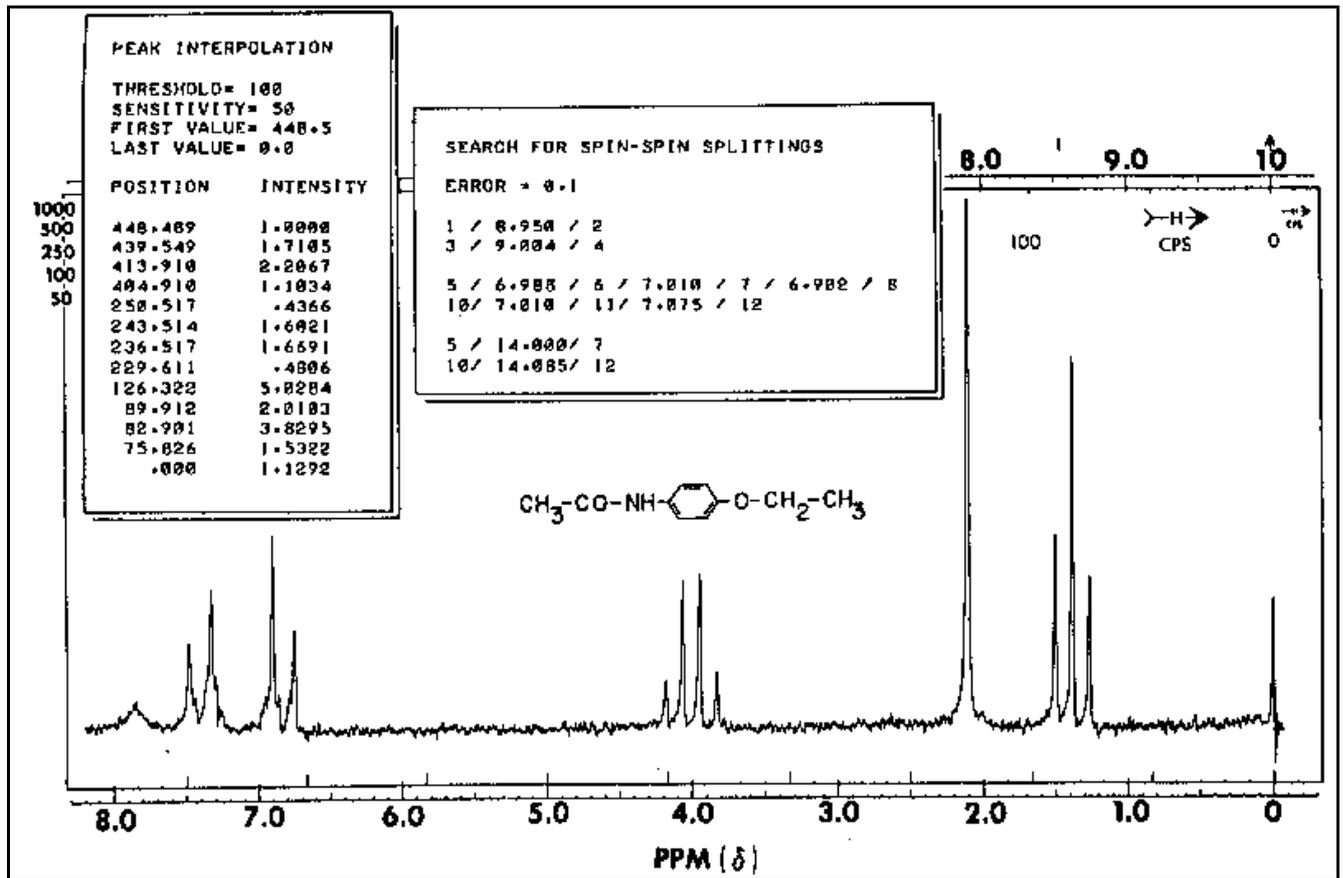
Natürlich kontrolliert der Computer heute praktisch jeden Teil des Spektrometers, vor allem auch bei kommerziellen Geräten. So können Parameter wie Proben temperatur, MAS Rotationsfrequenz, Magnetfeld, Amplitude und Phase der Pulse vom Rechner aus kontrolliert werden.



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

### 6.2.2 Datenverarbeitung

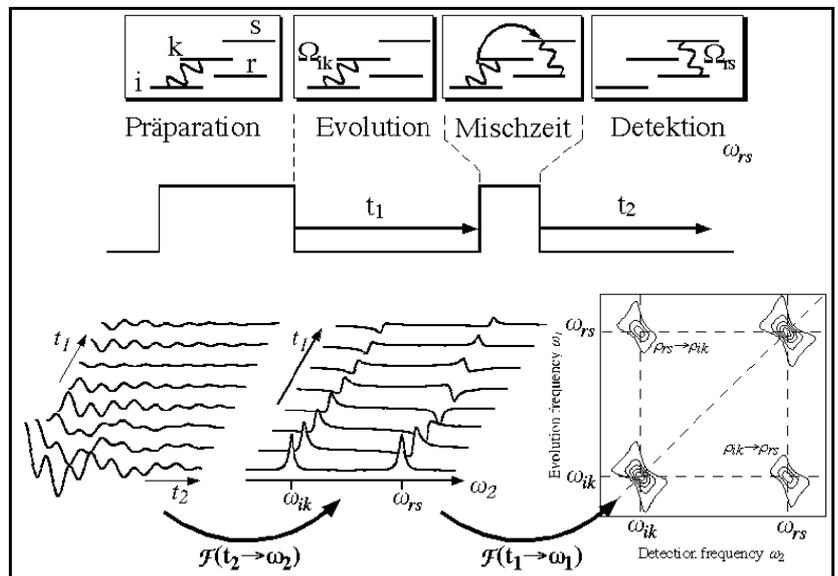
Seit die Rechner in die Spektrometer integriert wurden, haben sie eine sehr breite Verwendung gefunden. Sie werden nicht nur für die Fouriertransformation eingesetzt, sondern natürlich auch für die Darstellung, Archivierung und Weiterverarbeitung der Messdaten.



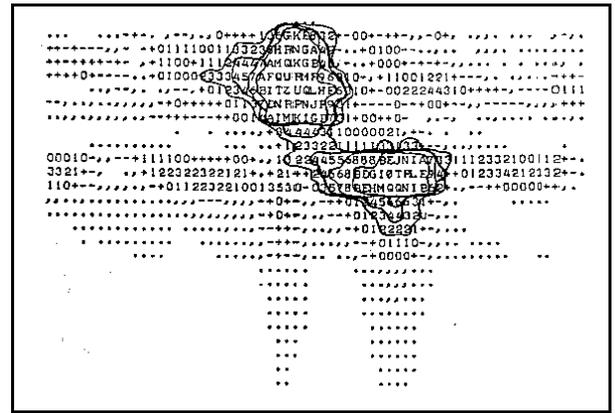
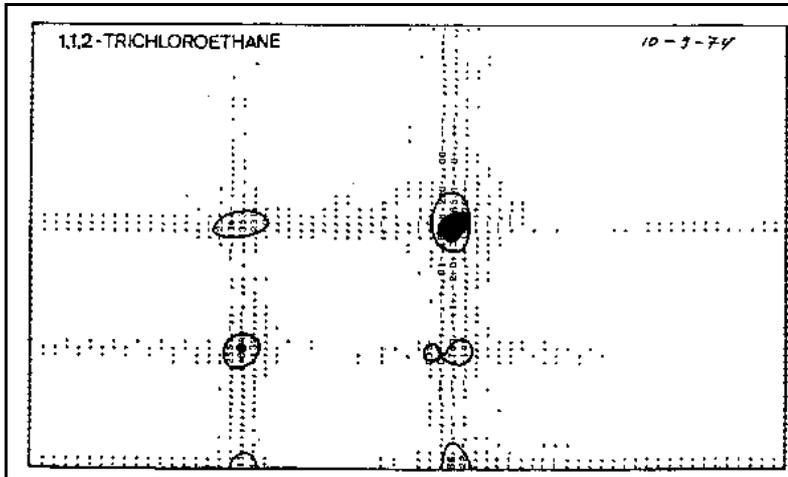
So kann der Computer z.B. bei der Analyse der Daten behilflich sein indem er die Positionen und Linienbreiten bestimmt.

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.

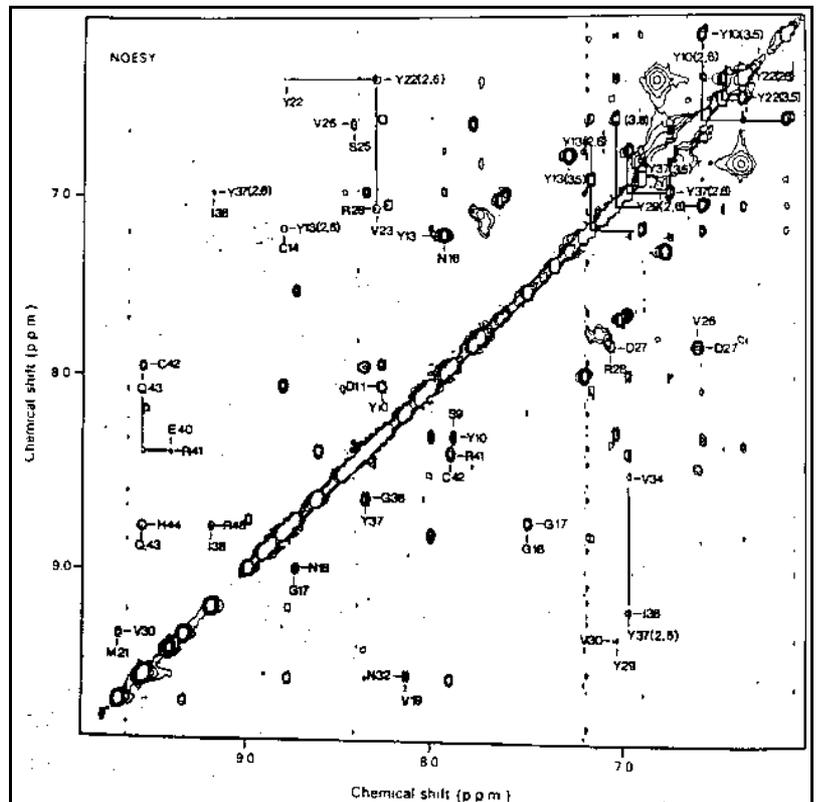


Hier wurde die Intensität eines zweidimensionalen Spektrums zunächst mit Hilfe von Buchstaben codiert, welche auf einem Zeilendrucker ausgedruckt wurden und anschließend von Hand eine Höhenkurve eingezeichnet.

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

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 ihn 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.

**WITHOUT COMPUTERS — NO MODERN  
NMR**

R. R. Ernst

Laboratorium für Physikalische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule  
CH-8092 Zürich, Switzerland

**ABSTRACT**

Some very early, mostly unpublished experiments in computer-aided NMR are described.

## 6.3 ESR

### 6.3.1 Resonanzfrequenz

Die Larmorfrequenz eines Spins ist gegeben durch

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

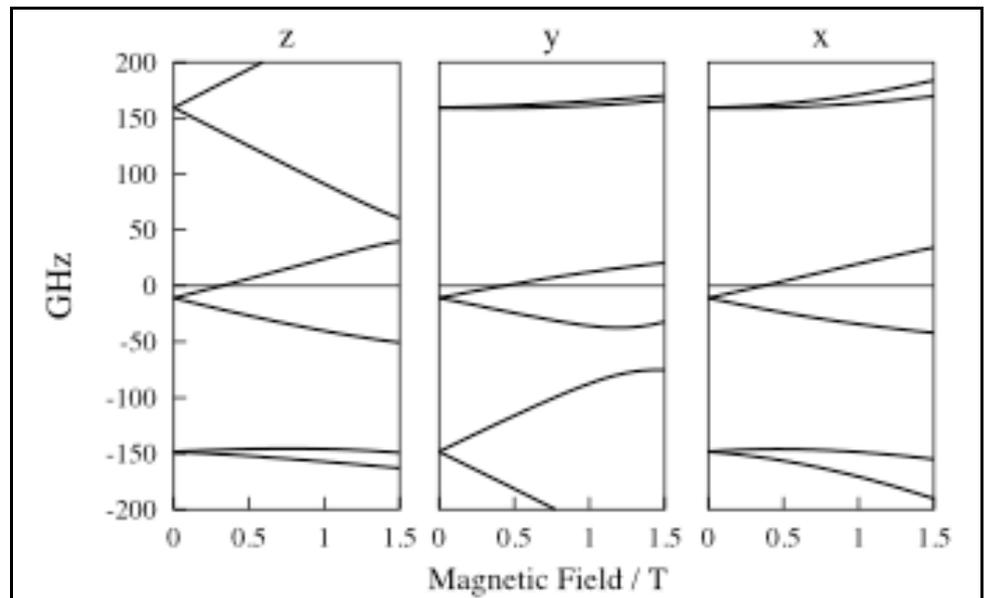
wobei die Kopplungskonstante  $\gamma$  eine "Materialkonstante" ist, also für jedes Teilchen gegeben ist. Das Magnetfeld  $B_0$  ist an der Stelle des Spins zu nehmen, d.h. die Abschwächung, resp. Verstärkung durch die Umgebung muß berücksichtigt werden. In einer ersten Näherung können wir aber immer 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,

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

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.

Im Vergleich zur NMR sind in der ESR die anisotropen Beiträge sehr viel größer. So kann der g-Faktor für einen Spin in Abhängigkeit von der Orientierung um eine Größenordnung variieren oder sogar das Vorzeichen ändern. In der Figur sind die Energien der Spinzustände von Rubredoxin, einem S=5/2 Eisenprotein dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen tragen nur die unteren beiden Zustände zum Spektrum bei. Die Hauptwerte des effektiven g-Tensors für dieses „Pseudo-Spin 1/2“ System können der Steigung der entsprechenden Energien als Funktion des Magnetfeldes entnommen werden. Sie betragen 0.92, 1.45 und 9.4.



### 6.3.2 Mikrowellenbänder

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.

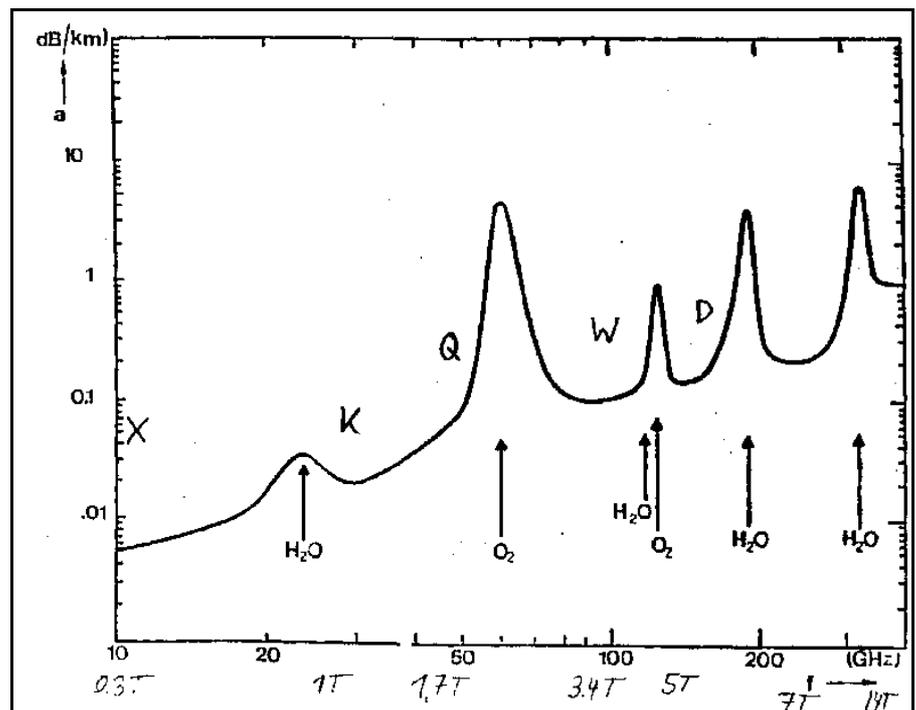


TABLE 1-0-3 IEEE FREQUENCY BANDS

Band number	Designation	Frequency	Wavelength	Applications
2	ELF (extreme low frequency)	30-300 Hz	10-1 Mm	
3	VF (voice frequency)	300-3000 Hz	1-0.1 Mm	
4	VLF (very low frequency)	3-30 kHz	100-10 km	Navigation, sonar
5	LF (low frequency)	30-300 kHz	10-1 km	Radio beacons, navigation
6	MF (medium frequency)	300-3000 kHz	1-0.1 km	AM broadcast, Coast Guard
7	HIF (high frequency)	3-30 MHz	100-10 m	Telephone, telegraph
8	VHIF (very high frequency)	30-300 MHz	10-1 m	TV, FM broadcast
9	UHF (ultrahigh frequency)	300-3000 MHz	100-10 cm	TV, satellite links
10	SHF (superhigh frequency)	3-30 GHz	10-1 cm	Radar, microwave links
11	EHF (extreme high frequency)	30-300 GHz	1-0.1 cm	Radar, experimental
12	Decimillimeter	300-3000 GHz	1-0.1 mm	
	P-band	0.23-1 GHz	130-30 cm	
	L-band	1-2 GHz	30-15 cm	
	S-band	2-4 GHz	15-7.5 cm	
	C-band	4-8 GHz	7.5-3.75 cm	
	X-band	8-12.5 GHz	3.75-2.4 cm	
	Ku-band	12.5-18 GHz	2.4-1.67 cm	
	K-band	18-26.5 GHz	1.67-1.13 cm	
	Ka-band	26.5-40 GHz	1.13-0.75 cm	
	Millimeter wave	40-300 GHz	7.5-1 mm	
	Submillimeter wave	300-3000 GHz	1-0.1 mm	

Sie werden häufig mit einem Buchstaben bezeichnet, welcher die Frequenz codiert. Allerdings ist diese Nomenklatur 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 Komponenten wichtiger geworden. Aufgrund der Entwicklung der Mikroelektronik ist dies auch praktisch möglich geworden.

ESR Spektren werden heute noch häufiger mit der cw Technik aufgenommen, d.h. man strahlt ein kontinuierliches Mikrowellenfeld ein und misst die Spin-Antwort darauf über eine

Änderung der Impedanz des Resonators. Allerdings werden auch in diesem Gebiet heute zunehmend Pulsspektrometer eingesetzt.

### 6.3.3 Beispiel

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.

Wie bei der früher üblichen cw NMR wird bei der cw ESR eine Feldmodulationstechnik verwendet: dem statischen Magnetfeld wird ein Modulationsfeld überlagert und mit Hilfe eines Lockin Verstärkers wird nur der Signalteil gemessen, welcher mit der Modulationsfrequenz variiert. Der Vorteil dieser Technik ist die Eliminierung von Störsignalen und Drift. Man erhält deswegen nicht die eigentlich erwarteten Absorptionslinien, sondern Kurven, welche der Ableitung der eigentlichen Signale entsprechen.

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.

