

2. Grundlagen und Wechselwirkungen

2.1 Magnetismus und magnetisches Moment

2.1.1 Felder und Dipole; Einheiten

Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenfassung der relevanten Grundlagen aus dem Kapitel Magnetismus; dabei verwenden wir SI-Einheiten!

Die Magnetische Resonanz wird auf sehr unterschiedliche Materialien angewendet, wobei man für unterschiedliche Substanzen unterschiedliche Techniken verwendet. Kernspinresonanz wird praktisch nur an diamagnetischen Materialien verwendet, Substanzen, die mit Elektronenspinresonanz untersucht werden sind paramagnetisch, während man in ferromagnetischen Materialien ferromagnetische Resonanz messen kann. Wir werden uns hier auf dia- und paramagnetische Materialien konzentrieren, d.h. wir diskutieren nur NMR und ESR.

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

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

Etwas salopp werden wir 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 μ die Permeabilität des Mediums. μ liegt in den für die magnetische Resonanz relevanten Medien meist nahe bei 1,

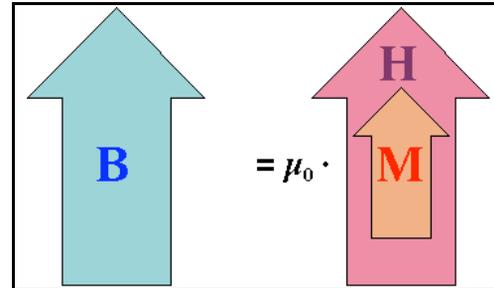
$$\mu \sim 1 .$$

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.



Anmerkung: Das Symbol μ wird in der magnetischen Resonanz für sehr unterschiedliche Größen verwendet. Wir folgen hier der üblichen Notation und schreiben μ unter anderem für Dipole (absolut und relativ zum Kernmagneton), wie auch für die magnetische Permeabilität.

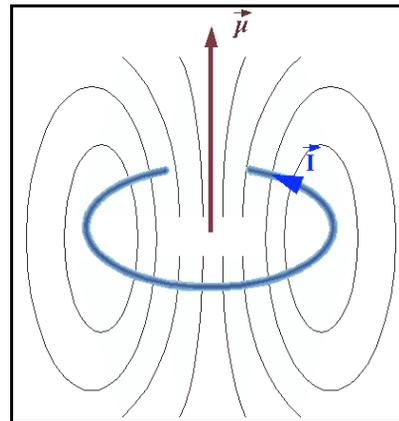
Magnetische Dipole kann man sich immer als elektrische Kreisströme vorstellen. Dementsprechend haben magnetische Dipole die Einheit

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

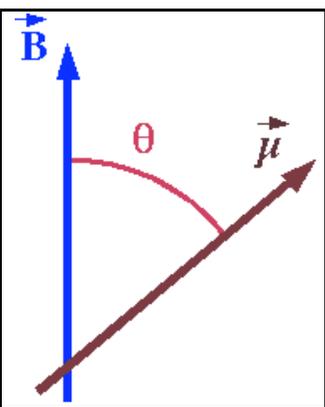
Die Magnetisierung ist gegeben durch das räumliche Mittel über alle Dipole,

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

wobei die Summe über alle im Volumen V enthaltenen Dipole läuft. Man kann dies also auch als Produkt der Dipolstärke mit der Dichte der Dipole interpretieren.



2.1.2 Magnetischer Dipol im Magnetfeld



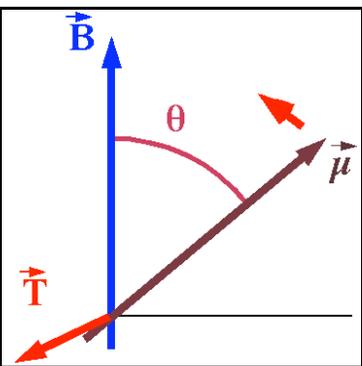
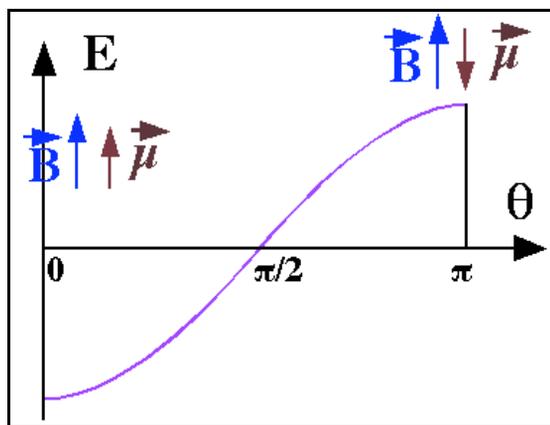
Die Energie eines magnetischen Dipols $\vec{\mu}$ in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} ist

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

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 θ zwischen den beiden Vektoren.

Da die Energie als Funktion des Drehwinkels variiert existiert ein Drehmoment, welches den Dipol in die energetisch günstigste Position ($\parallel \vec{B}$) zu drehen versucht.



Das Drehmoment \vec{T} steht senkrecht auf dem Magnetfeld und auf dem Dipol:

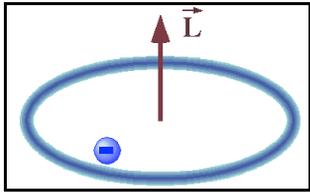
$$\vec{T} = \mu \sin\theta \vec{B} .$$

Zur Erinnerung: Ein Drehmoment \vec{T} bewirkt eine Drehung um den Vektor \vec{T} im Uhrzeigersinn!

2.1.3 Drehimpuls und magnetische Dipole

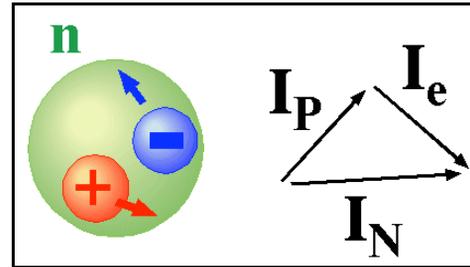
Drehimpuls kommt in der Form von Eigendrehimpuls (Spin) und Bahndrehimpuls vor. Für die magnetische Resonanz ist vor allem der Spin interessant. Allerdings kann er beim e-

Elektronischen Drehimpuls aufgrund der Spin-Bahn Kopplung nicht immer sauber vom Bahndrehimpuls getrennt werden. 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 Eigenrotation vorstellt erwartet man, dass bei geladenen Elementarteilchen die rotierende elektrische Ladung einen Kreisstrom erzeugt, mit welchem in der Elektrodynamik immer ein magnetisches Moment assoziiert ist. Geladene Teilchen mit einem Spin > 0 sollten somit immer ein magnetisches Moment aufweisen. Dies entspricht auch dem experimentellen Befund und bildet die Basis für die magnetische Resonanz.

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.



Wir betrachten verschiedene Quellen von Drehimpuls \vec{L} , wobei es sich im Allgemeinen um einen Kernspin handeln wird. Klassisch ist der Drehimpuls definiert als $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ und hat damit die Einheit einer Wirkung

$$[L] = m^2 \text{ kg/s} = \text{J s} = [\hbar] .$$

In der Quantenmechanik ist der Drehimpuls quantisiert, d.h. es treten nur Vielfache von $\hbar/2$ auf. Man verwendet deshalb gerne Operatoren, die nicht mit Einheiten behaftet sind. Für die Kernspinresonanz ist z.B. die Notation I gebräuchlich. Diese Operatoren sind proportional zum Drehimpuls:

$$\vec{L} = \hbar \vec{I} .$$

In allen diesen Fällen findet man, dass das magnetische Moment proportional zum Drehimpuls ist,

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

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

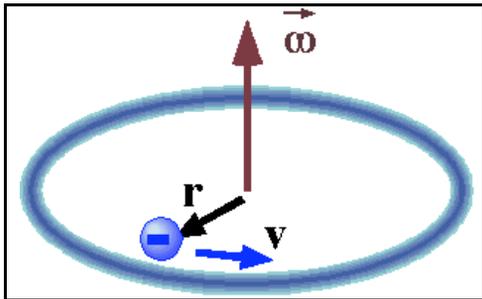
Aus dieser Proportionalität folgt sogleich, dass das magnetische Moment immer parallel zum Spin orientiert ist. Dies ist die wichtigste Grundlage für die magnetische Resonanz: sie führt zur Möglichkeit, die Energie der Spinzustände zu beeinflussen und Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen 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.

Die einzelnen Komponenten des Drehimpulses sind ebenfalls quantisiert; die Eigenwerte der entsprechenden Operatoren laufen von $-l, -l+1, \dots, l$.

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 verwendete klassische Bild eines Kreisstroms verwendet.



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

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

Der Drehimpuls ist somit

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

Der Drehimpuls \vec{L} ist somit proportional zur Masse, zur Winkelgeschwindigkeit und zur Fläche des Kreises. Er liegt parallel zu ω .

Gleichzeitig bildet das rotierende Elektron einen Kreisstrom

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

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

$$\vec{\mu} = I A \vec{n} = I \pi r^2 \vec{n} = - \frac{e \omega}{2\pi} \pi r^2 \vec{n} / 2.$$

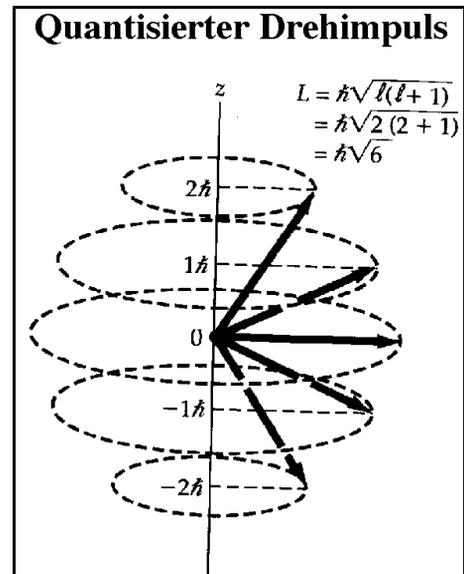
Das magnetische Moment steht senkrecht auf der Kreisfläche, so dass beide Vektoren parallel ausgerichtet sind, $\vec{\mu} \parallel \vec{L}$.

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

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

Dieses gyromagnetische Verhältnis ist somit - bis auf einen Faktor 1/2 - gerade das Verhältnis von Ladung und Masse. Da wir hier für ein Elementarteilchen eine rein klassische Rechnung durchgeführt haben 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



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

und wird als das **Bohr'sche Magneton** bezeichnet. Wenn wir als Einheit 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

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

S stellt hier wiederum den dimensionslosen Teil des elektronischen Spins dar und g die Proportionalitätskonstante für den Elektronenspin. Dieser sogenannte g-Faktor ist zunächst auf relativistische Effekte zurückzuführen. Berücksichtigt man verschiedene Korrekturen zur Dirac'schen Theorie findet man für ein freies Elektron den Wert

$$g = 2.002\,319\,304\,386(20)$$

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**

$$\mu_N = e\hbar / (2m_p) = 1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} / (2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}) = 5.03 \cdot 10^{-27} \text{ J/T} ,$$

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.

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

In der Tabelle sind neben dem magnetischen Moment μ (in Einheiten des Kernmagneton) jeweils noch der Spin und die natürliche Häufigkeit eingetragen (falls nicht 100% oder 0%).

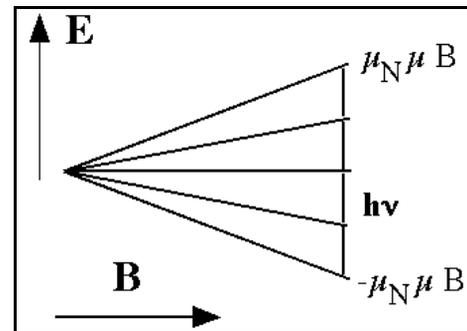
2.1.7 Resonanzfrequenz

Ein Spin I besitzt $2I+1$ stationäre Zustände, welche mit der magnetischen Quantenzahl

$$m = -I, -I+1 \dots I-1, I$$

bezeichnet werden können.

Der energetisch niedrigste Zustand entspricht dem Fall wo der Spin und damit das magnetische Moment parallel zum äußeren Magnet-



feld stehen, d.h. $m = I$. Die Energie dieses Zustandes ist, in Übereinstimmung mit dem klassischen Modell,

$$\mathcal{E}_0 = - \mu_N \mu B.$$

Entsprechend ist die Energie des energetisch am höchsten liegenden Zustandes

$$\mathcal{E}_I = \mu_N \mu B,$$

während die übrigen Energien als

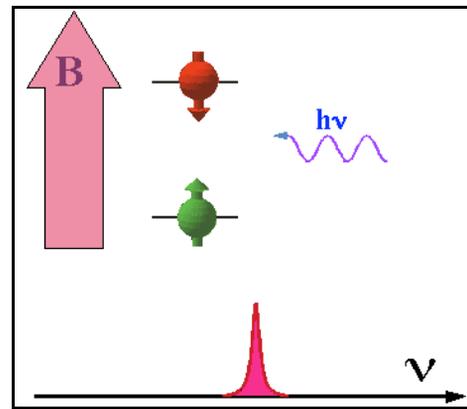
$$\mathcal{E}_m = \mu_N \mu B \frac{m}{I}$$

geschrieben werden können.

Man findet immer dann eine resonante Überhöhung der Absorption (=Absorptionslinie) wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. Dies ist dann der Fall wenn die Photonenenergie der Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zuständen entspricht, d.h. wenn

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = \frac{\mu_N \Delta B}{I} = h \nu$$

ist.



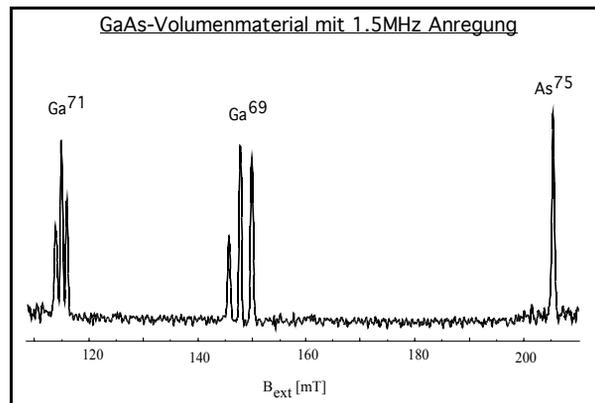
2.1.8 Beispiele

Für Protonen erhalten wir

$$\nu_{\text{Res}}(^1\text{H}) = \frac{5 \cdot 10^{27} \cdot 2.8}{\frac{1}{2} \cdot 6.6 \cdot 10^{34}} \frac{\text{J}}{\text{TJs}} = 44.6 \text{ MHz/T} .$$

Einige relevante Feldstärken und Resonanzfrequenzen (=Spektrometerfrequenzen) sind $B = 8\text{T}$, entsprechend $\nu_{\text{H}} = 360 \text{ MHz}$ und $B = 13.5 \text{ T}$ mit $\nu_{\text{H}} = 600 \text{ MHz}$.

In der Figur ist als Beispiel ein Übersichtsspektrum von GaAs gezeigt, in dem die Resonanzen der drei relevanten Isotope erkennbar sind: ^{75}As , ^{71}Ga und ^{69}Ga . Wir erhalten dafür die folgenden Resonanzfrequenzen:



	μ	I	$\frac{\mu_{\text{Larmor}}}{B}$ MHz/T	$B_{\text{res}} @ 1.5 \text{ MHz}$ mT
^{69}Ga	2.016	1.5	10.2	146
^{71}Ga	2.562	1.5	13.0	115
^{75}As	1.439	1.5	7.31	205

In der letzten Kolonne wurde außerdem das Feld eingetragen, bei dem eine Resonanz erscheinen sollte wenn mit einer Frequenz von 1.5 MHz angeregt wird. Ein Vergleich mit dem obigen Spektrum zeigt, dass die verschiedenen Isotope auch wirklich in der Nähe der hier berechneten Felder Resonanzlinien aufweisen.

Wenn wir eine solche Resonanzlinie genauer anschauen, so finden wir, dass sie aus mehreren Linien bestehen. In diesem Beispiel finden wir eine sogenannte Quadrupolaufspaltung, auf die etwas später noch eingegangen wird.