

7 Instrumentelle Aspekte

7.1 Spektrometer

Literatur: einen einfachen Einstieg in die experimentellen Aspekte der NMR 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.

In diesem Kapitel werden nur die Hardware-Aspekte behandelt. In der Praxis ist die "Software" ebenso wichtig. Dazu gehört z.B. die Programmierung von Pulssequenzen oder die Optimierung der experimentellen Parameter für bestimmte Experimente.

7.1.1 Messprinzip: Übersicht

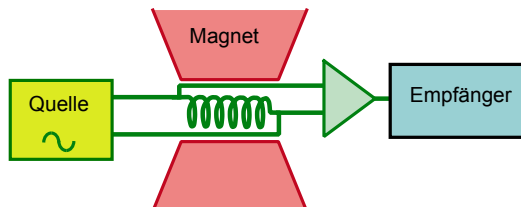


Abbildung 7.1: Die wichtigsten Komponenten eines NMR Spektrometers: Magnetfeld, Quelle für Radiofrequenz, Spule und Empfänger.

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.

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 einige der Komponenten etwas detaillierter diskutiert.

7.1.2 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.

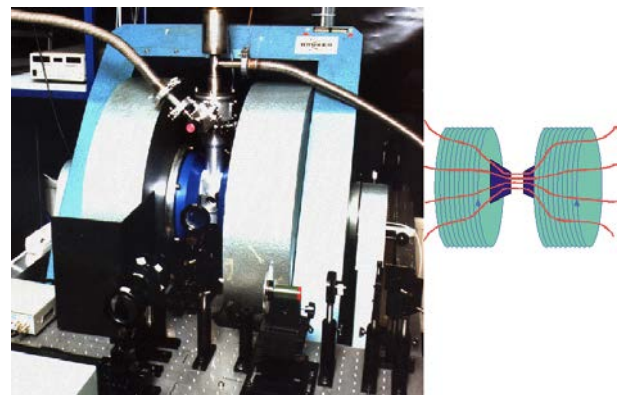


Abbildung 7.2: Elektromagnet.

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 Polschuh 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.

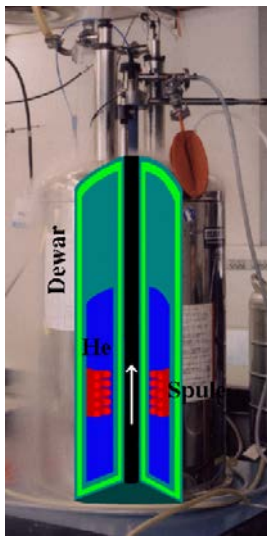


Abbildung 7.3: Supraleitender Magnet.

Wesentlich stärkere Felder, bis zu etwa 30 T, erreicht man mit supraleitenden Magneten, also Spulen aus supraleitendem Draht, durch die ein konstanter Strom fließt (\rightarrow Abb. 7.3). Diese müssen dafür auf die Temperatur von flüssigem Helium gekühlt werden. Die Stärke des erreichbaren Feldes hängt unter anderem von den Materialeigenschaften des supraleitenden Materials ab, insbesondere von der kritischen Feldstärke, aber auch von der Temperatur: je kälter, desto höher ist das kritische Feld. Außerdem werden bei hohen Feldern die mechanischen Kräfte sehr hoch. Da die Energiedichte des Feldes proportional zum Quadrat der Feldstärke ist, entspricht dem Feld ein Druck

$$P_B = \frac{B^2}{2\mu_0}.$$

Der Druck in bar ist damit

$$P_B[\text{bar}] = \left(\frac{B[\text{T}]}{0,501} \right)^2.$$

Bei 20 T ist der Druck somit rund 800 bar. Um die entsprechenden Kräfte zu kontrollieren, muss deshalb auch geeignetes Material für die Struktur verwendet werden. Dieses muss außerdem die richtigen magnetischen Eigenschaften haben, damit die Homogenität des Magnetfeldes nicht gestört wird.

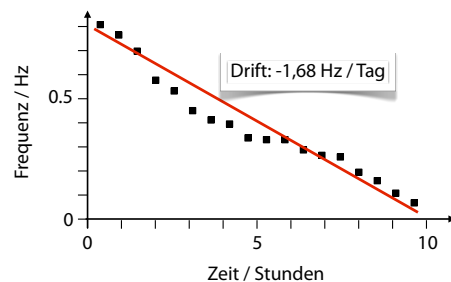


Abbildung 7.4: Abschwächung des Magnetfeldes eines supraleitenden Magneten als Funktion der Zeit.

In der NMR werden diese Magneten typischerweise einmal "geladen" und anschließend bei konstanter Feldstärke betrieben. Im Idealfall verschwindet der Widerstand des Supraleiters und es fließt ein konstanter Strom durch die Spule. In der Praxis sinkt dieser Strom sehr langsam ab. Abb. 7.4 zeigt eine typische Messung über Kernspinresonanz: Die Resonanzfrequenz der Kernspins sinkt um etwa 1,68 Hz/Tag. Bei einer absoluten Frequenz von 360 MHz sinkt das Magnetfeld also pro Tag um

$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dt} = \frac{1,68}{3,6 \cdot 10^8 \text{ Tag}} = \frac{4,67 \cdot 10^{-9}}{\text{Tag}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-7}}{\text{Jahr}},$$

d.h. die Zerfallszeit beträgt etwa 10^7 Jahre.

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. Um die Möglichkeit zu behalten, das Feld zu variieren, werden hier die Spulen nicht vollständig von der äußeren Stromversorgung abgekoppelt, sondern es bleibt mindestens eine kleine Spule mit dem Netzteil verbunden.

7.1.3 Shims

Für spektroskopische Anwendungen sollte das Magnetfeld möglichst homogen sein. Für eine Linienbreite von 1 Hz sollte bei einer Frequenz von 1 GHz das Magnetfeld über das Volumen der Probe um weniger als

$$\frac{\Delta B_0}{B_0} \leq 10^{-9}$$

variieren. Dies ist deutlich weniger, als sich auf Grund von Fertigungstoleranzen mit einem entsprechenden Design des Magneten erreichen lässt. Außerdem wird das Magnetfeld durch den Probenkopf und die Probe selber, aufgrund der magnetischen Suszeptibilität der verwendeten Materialien weiter verzerrt. Es ist deshalb notwendig, die Homogenität durch aktive Zusatzfelder zu verbessern. Dazu baut man zusätzliche Spulen ein, welche magnetische Feldgradienten erzeugen, mit denen die vorhandenen Inhomogenitäten ausgeglichen werden können. Diese Zusatzspulen werden als "Shims" bezeichnet.

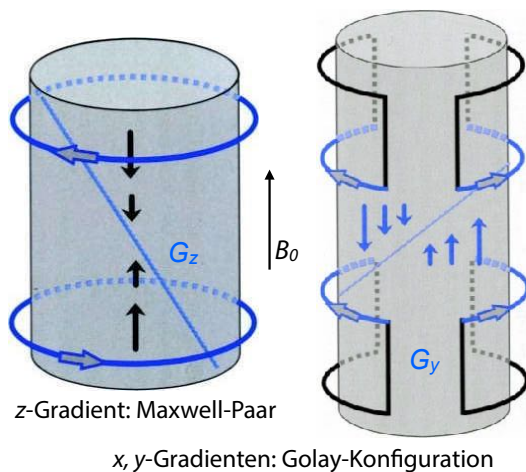


Abbildung 7.5: Form von Shimspulen für z- und y-Gradienten.

Abb. 7.5 zeigt schematisch die Form solcher Spulen, welche lineare Gradienten erzeugen. Ein typisches Shimsystem enthält etwa 30 unterschiedliche Spulen, welche unterschiedliche Arten von Gradienten erzeugen.

Der Strom durch jede dieser Spulen kann unabhängig eingestellt werden. Es wurden verschiedene Ver-

fahren entwickelt, um die besten Einstellungen zu finden. Ein systematisches Vorgehen verwendet z.B. ein bildgebendes System. Damit kann die aktuelle Magnetfeldverteilung im Magneten ausgemessen werden und die benötigten Ströme berechnet werden.

7.1.4 RF Spule

Die resonante Anregung erfolgt mit Hilfe eines magnetischen Wechselfeldes, dessen Frequenz in der Nähe der Larmorfrequenz liegt.

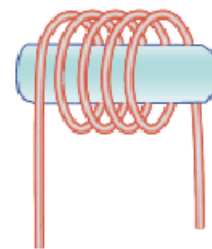


Abbildung 7.6: Spule für die Anregung der Probe.

Um dieses Wechselfeld zu erzeugen, verwendet man eine stromdurchflossene Spule, wie in Abb. 7.6 gezeigt. Für die gezeigte Geometrie (Spulenachse entlang der x-Richtung), erzeugt ein Wechselstrom mit der Frequenz ω_{rf} ein Feld

$$\vec{B}_{rf} = B_1 \cos(\omega_{rf}t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Um ein möglichst starkes Wechselfeld zu erzeugen, werden hohe Ströme benötigt. Das Magnetfeld in einer langen dünnen Spule kann berechnet werden als

$$B = \frac{\mu_0 N I}{\ell},$$

wobei N die Anzahl Windungen, I den Strom, und ℓ die Länge der Spule darstellt.

Wir verwenden als Beispiel eine Spule mit 10 Windungen im Abstand von 1 mm. Dann wird die Feldstärke

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

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 50Ω .

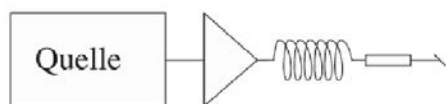


Abbildung 7.7: Verstärker, Spule und Lastwiderstand.

Die höchsten in der NMR verwendeten Leistungen für RF Verstärker liegen bei etwa 1 kW. Somit erzeugen sie einen Strom von

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

Damit erreicht man offenbar einige mT, d.h. einige zehn Gauß RF Feldstärke.

Nicht immer verwendet man eine solenoid-förmige Spule. Vor allem bei der Untersuchung von Flüssigkeiten verwendet man Probenröhrchen, welche parallel zum Magnetfeld orientiert sind. Wickelt man eine Solenoid-Spule um ein solches Röhrchen, ist das resultierend \vec{B}_1 -Feld parallel zum \vec{B}_0 -Feld orientiert und induziert damit keine Übergänge. Man verwendet deshalb in diesen Fällen Helmholtz-Spulen auf der Außenseite des Probenröhrchens.

7.1.5 Schwingkreis

Die benötigte RF Leistung steigt mit dem Quadrat der Feldstärke. Da Radiofrequenz-Verstärker im kW Bereich teuer sind und die elektrische Leistung die Geräte zerstören kann, ist man bemüht, die eingestrahelte 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.

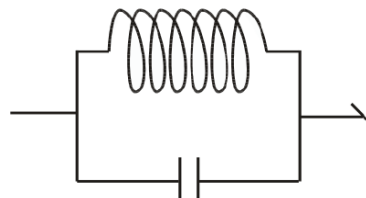


Abbildung 7.8: Resonanter Schwingkreis.

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.

Die Eigenfrequenz eines solchen Schwingkreises ist gegeben durch die Lösung der Differentialgleichung

$$L \frac{dI}{dt} + \frac{Q}{C} = 0,$$

welche der Kirchhoff'schen Regel entspricht. Wir setzen $I = dQ/dt = I_0 e^{i\omega t}$ und erhalten

$$i\omega L + \frac{1}{i\omega C} = 0.$$

Die Resonanzfrequenz ist somit

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}.$$

Eine etwas genauere Beschreibung erhält man, wenn man auch die Dämpfung berücksichtigt, welche durch den endlichen Widerstand der Drähte bestimmt wird. Dadurch werden die Bewegungsgleichungen um einen Dämpfungsterm korrigiert und die Resonanz erhält eine endliche Breite. Diese hat zwei wichtige Einflüsse:

- Je höher die Güte des Schwingkreises, d.h. je niedriger die Dämpfung, desto höher ist die Empfindlichkeit. Man kann sich dies plausibel

machen, indem man berücksichtigt, dass die Energie dann länger im Schwingkreis gespeichert bleibt und somit genauer gemessen werden kann.

- Eine niedrige Dämpfung bedeutet auch, dass der Schwingkreis langsamer reagiert. Dadurch werden die Flanken von Anregungspulsen verzerrt und die Zeit wird länger, bis die Energie des Anregungspulses aus dem Schwingkreis abgeklungen ist. Während dieser Zeit überdeckt der abklingende Anregungspuls das Signal und sättigt den Vorverstärker. Man spricht deshalb von der "Totzeit".

7.1.6 Tuning und Matching

Bei der Resonanzfrequenz wird die Impedanz des in Abb. 7.8 dargestellten Schwingkreises unendlich. Das bedeutet, dass die Leistung, die der Verstärker ausgibt, daran reflektiert wird und in den Verstärker zurück fließt, statt ein RF Feld in der Spule anzuregen - offensichtlich nicht die optimale Lösung. Alternativ könnte man einen Serienschwingkreis verwenden, bei dem die Spule mit einem Kondensator in Reihe geschaltet wird. In diesem Fall verschwindet die Impedanz auf der Resonanz, $Z_{ser} = 0$. Auch dann wird die gesamte eingestrahlte RF-Leistung reflektiert. Damit die erzeugte Leistung des RF Verstärkers optimal verwendet wird, muss der Schwingkreis die gleiche Impedanz besitzen wie die Ausgangsimpedanz des Verstärkers. Dies sind normalerweise 50Ω .

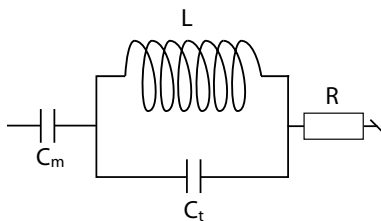


Abbildung 7.9: Resonanter Schwingkreis.

Um eine Impedanz mit einem Realteil von 50Ω und einem Imaginärteil von 0Ω zu erzeugen, benötigt man zwei unabhängig anpassbare Elemente. Dies sind meist zwei Kondensatoren. Abb. 7.9 zeigt

eine mögliche Lösung. Die Kapazität der Kondensatoren kann eingestellt werden, um die Resonanzbedingung zu erfüllen.

Die Impedanz der Schaltung in Abb. 7.9 beträgt

$$Z_{ges} = \frac{1}{i\omega C_m} + \left[i\omega L + \frac{1}{i\omega C_t} \right]^{-1} + R = R_0 = 50 \Omega.$$

Hier ist $R_0 = 50 \Omega$ die charakteristische Impedanz der Schaltung. Da die Impedanz komplex ist, entspricht dies zwei Gleichungen für reelle Größen:

$$\Re\{Z_{ges}\} = 50 \Omega$$

$$\Im\{Z_{ges}\} = 0.$$

Um beide Gleichungen gleichzeitig lösen zu können, müssen die beiden Parameter C_m und C_t entsprechend gewählt werden. Typische Werte für $\omega/2\pi = 300 \text{ MHz}$ sind $R=1 \Omega$, $L=100 \text{ nH}$, $C_m=0,4 \text{ pF}$, $C_t=2,4 \text{ pF}$.

Der Schwingkreis wird in einen sogenannten Probenkopf eingebaut, welcher auch die Probe enthält. Er wird meistens von unten in den supraleitenden Magneten eingeführt und so fixiert, dass sich die Probe an der homogensten Stelle des Magneten befindet.

7.1.7 Pulse

Der zeitliche Ablauf eines Experiments kann relativ komplex sein: auf mehreren Kanälen müssen Radiofrequenzpulse erzeugt werden, welche eine präzise Länge aufweisen und zu bestimmten Zeiten beginnen. Damit koordiniert müssen die Leistungsverstärker ein-, respektive ausgeschaltet werden, es müssen Gradientenverstärker ein- und ausgeschaltet werden und die Datenaufnahme muss getriggert werden. Für die Synchronisierung dieser Aufgaben wird normalerweise Gerät verwendet, das als "Word-Generator" bezeichnet wird. Es erlaubt die Erzeugung von Pulsen auf verschiedenen Kanälen und kann flexibel programmiert werden. Moderne Geräte basieren auf FPGAs. Dadurch können sie für sehr unterschiedliche Aufgaben optimiert werden.

Die Radiofrequenzpulse werden meist in einem zweistufigen Prozess erzeugt. Zunächst wird in einem Frequenzgenerator ein kontinuierliches Radiofrequenzsignal erzeugt. Mit Hilfe eines Schalters, dessen TTL-Eingang vom Word-Generator angesteuert wird, werden aus diesem kontinuierlichen RF Signal rechteckförmige Pulse herausgeschnitten, welche anschließend auf einen Verstärker geschickt werden.

Es gibt auch Anwendungen, bei denen man eine flexiblere Pulsform benötigt, bei denen die Amplitude und die Phase als Funktion der Zeit variieren. Dies erlaubt einem z.B. Anregung von Spins in einem großen Spektralbereich oder die Kompensation von inhomogenen Feldern. Frei programmierbare Pulsformen kann man mit Hilfe eines "arbitrary waveform generator" (AWG) erzeugen. Dabei wird die gewünschte Pulsform in einem digitalen Speicher abgelegt, welcher dann über einen analog-zu-digital Konverter (ADC) in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. In den meisten Fällen geschieht dies nicht direkt bei der Larmorfrequenz, sondern bei einer niedrigeren Frequenz, welche danach mit Hilfe eines Mischers in den Bereich der Larmorfrequenz verschoben wird (\rightarrow Kap. 7.2.6).

7.2 Datenaufnahme und Verarbeitung

7.2.1 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

$$V(t) = \frac{d\Phi}{dt}.$$

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

$$\begin{aligned}\Phi &= \mu_0 M_x A \\ &= \omega_0 \mu_0 A [M_{y\infty} \cos(\omega_0 t) + M_{x\infty} \sin(\omega_0 t)].\end{aligned}$$

Gemessen wird nicht direkt über der Spule, sondern die Spannung über dem Schwingkreis. Dadurch erhöht sich Die Spannung um einen Faktor \sqrt{Q} , weil das Signal in der Spule gespeichert wird und dadurch über mehrere Zyklen akkumuliert.

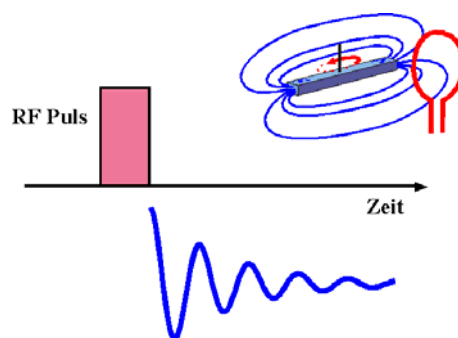


Abbildung 7.10: Ein Radiofrequenz-Puls erzeugt transversale Magnetisierung, diese induziert in der Spule ein Signal.

Im Experiment wird zunächst mit einem RF Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt. Wie in Abb. 7.10 gezeigt, erzeugt diese ein Signal

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

Die Magnetisierung der Probe im thermischen Gleichgewicht beträgt

$$M = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)B_0}{3k_B T}.$$

wobei N die Teilchendichte beschreibt. Für Protonen (Wasser) sind die Parameter $N = 2,6 \cdot 10^{23} / (18 \cdot 10^{-6} \text{m}^3) = 6 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ und $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$. Für ein Feld $B_0 = 10 \text{T}$ ergibt dies eine Magnetisierung

$$M = \frac{6 \cdot 10^{28} \cdot 7,3 \cdot 10^{-52}}{1,6 \cdot 10^{-21} \text{JT}^{-1} \text{m}^{-3}} = 0,028 \frac{\text{A}}{\text{m}}.$$

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

$$\begin{aligned}\Phi &= \mu_0 M n \pi r^2 \\ &= 10 \cdot \pi \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2 \text{m}^2 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \\ &\quad \cdot 0,028 \text{Am}^{-1} \\ &= 1,8 \cdot 10^{-11} \text{Vs}.\end{aligned}$$

Ein B_0 -Feld von 10 T entspricht einer Larmorfrequenz $\omega_0 = 1,7 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$. Damit erwarten wir ein maximales Signal von

$$\omega_0 \Phi = 1,7 \cdot 10^9 \cdot 1,8 \cdot 10^{-11} \text{V} = 30 \text{mV}.$$

7.2.2 Empfindlichkeit

Die Signalstärke kann durch unterschiedliche Maßnahmen optimiert werden. Zu den wichtigsten Grundlagen dafür gehört das Reziprozitätsprinzip, welches eine Beziehung zwischen der gemessenen Signalstärke und der Stärke des erzeugten Radiofrequenzfeldes herstellt [19, 18]. Demnach kann die gemessene Spannung geschrieben werden als

$$\varepsilon(t) = - \int \frac{d}{dt} (\vec{B}_{1u}(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r}, t)) dV_s.$$

Hier ist \vec{B}_{1u} das unitäre Radiofrequenzfeld, also das Magnetfeld, welches durch einen Strom von 1A erzeugt wird. \vec{M} ist die MAGnetisierung in der Probe und das Integral läuft über den gesamten Raum der Probe.

Allgemein fällt das unitäre Magnetfeld mit dem Abstand von der bewegten Ladung, also von der Spule ab. Für einen linearen Leiter ist die Abstandsabhängigkeit $|B_1| \propto r^{-1}$, mit r als Abstand.

Daraus folgt, dass die optimale Empfindlichkeit dann erreicht wird, wenn die Spule nicht wesentlich größer als die Probe ist. Man beschreibt dies auch gerne über den Füllfaktor,

$$\eta = \frac{\int B_1^2 dV_s}{\int B_1^2 dV},$$

mit V_s dem Probenvolumen. η quantifiziert den Überlapp des erzeugten Magnetfeldes mit der Probe.

Dieses wichtige Ergebnis kann man qualitativ auch mit der Überlegung herleiten, dass Magnetfeldlinien immer geschlossen sind. Ist die Spule groß gegenüber der Probe, so wind die meisten Magnetfeldlinien innerhalb der Spule geschlossen, tragen also nicht zum Integral bei.

7.2.3 Mikroresonatoren

Der wichtigste Ansatz für die Verbesserung der Signalstärke über den Füllfaktor ist, Resonatoren zu verwenden, welche nicht viel größer sind als die Proben und auch in der Form an die Proben angepasst. In den meisten Fällen, in denen Signalstärke kritisch ist, sind die Proben klein und es geht somit um die Herstellung von kleinen optimierten Resonatoren, welche allgemein als Mikroresonatoren bezeichnet werden. Diese Art der Resonatoren wird sowohl in der NMR wie auch in der ESR verwendet.

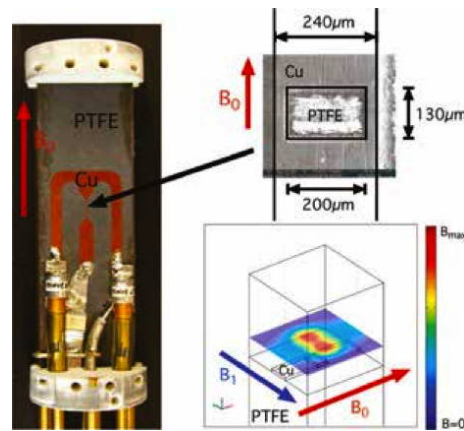


Abbildung 7.11: Ein Probenkopf, der für NMR-Messungen von Flüssigkeiten in einer Kapillare optimiert wurde.

Abbildung 7.11 zeigt als Beispiel einen NMR-Probenkopf, welcher für empfindliche Messungen an Flüssigkeiten in einem Mikrofluid-System optimiert wurde.

Mikroresonatoren werden sowohl in der NMR wie auch in der ESR verwendet. Abb. 7.12 zeigt als Beispiel Nutationskurven eines Mikroresonators bei einer Frequenz von 14 GHz. Die Nutationskurven messen direkt die Amplitude des Mikrowellenfeldes. Sie zeigen, dass dieser Mikroresonator um mehrere Größenordnungen effizienter ist in der Konversion von Mikrowellenleistung in ein entsprechendes Mikrowellenfeld: die gemessenen Rabifrequenzen werden mit Leistungen im Bereich von mW erreicht, während konventionelle Resonatoren dafür mit mehreren 100 W getrieben werden müssen. Gemäße Reziprozitätsrelation wird die Empfindlichkeit um den

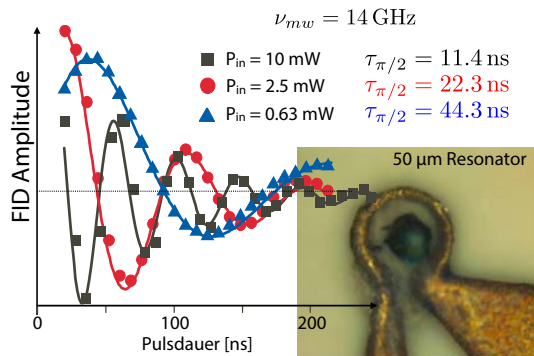


Abbildung 7.12: Nutationskurven als Maß der Mikrowellen-Feldstärke für einen ESR-Mikroresonator.

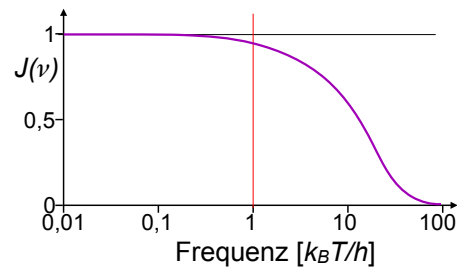


Abbildung 7.13: Rauschleistungsdichte als Funktion der Frequenz.

gleichen Faktor verbessert.

7.2.4 Rauschen

Gemessen wird nicht nur das Signal, sondern diesem überlagert ist das thermische Rauschen aufgrund der zufälligen Bewegung der Elektronen im Metall der Schaltung. Die mittlere thermische Energie pro Freiheitsgrad beträgt

$$\mathcal{E}_{th} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Für ein Schaltelement mit einem Widerstand R entspricht dies einer Spannungsfluktuation pro Frequenzintervall $\Delta\nu$ von

$$u^2 = 4k_B T R \Delta\nu.$$

Typische Werte sind d.h. bei $R = 50\Omega$ und $T = 298\text{ K}$.

Generell ist die Rauschleistungsdichte abhängig von der Frequenz, wie in Abb. 7.13 gezeigt. Allerdings sind die relevanten Frequenzen bei der magnetischen Resonanz im Allgemeinen weit unterhalb von $k_B T/h$. Unter diesen Bedingungen ist die Rauschleistung pro Frequenzintervall konstant, man spricht von weißem Rauschen.

Als Referenzwert für die Frequenz-Bandbreite sei $\Delta\nu = 1\text{ kHz}$. Damit wird

$$\begin{aligned} u^2 &= 1,6 \cdot 10^{-20} \cdot 50 \cdot 10^3 \text{V}^2 \\ &= 8 \cdot 10^{-16} \text{V}^2 \end{aligned}$$

und

$$V_{th} = \sqrt{u^2} = 28\text{ nV}.$$

Über die gesamt Bandbreite von z.B. 500 MHz ist das thermische Rauschen entsprechend größer um den Faktor $\sqrt{500000} \approx 707$ und erreicht damit einen Wert von $\approx 20\mu\text{V}$.

Für ein optimales Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR^1) ist es wichtig, dass nur diejenigen Teile des Spektrums gemessen werden, welche auch Signal enthalten. Dies ist normalerweise eine relativ schmale Bereich in der Nähe der Larmorfrequenz, während das Rauschen im gesamten Bereich des Spektrums konstant ist. Man kann deshalb das SNR wesentlich verbessern, wenn man das Signal spektral filtert, d.h. alle Signal (und Rausch-)Beiträge von außerhalb dieses schmalen Bereichs unterdrückt. Dies geschieht durch die Demodulation (\rightarrow Kap. 7.2.6).

7.2.5 Analoge Signalverarbeitung

Das Signal am Schwingkreis ist relativ schwach und muss noch verstärkt werden. Dafür verwendet man einen Vorverstärker mit einer typischen Verstärkung von 30-60 dB, also einer Spannungsverstärkung von 30-1000. 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

¹Signal-to-Noise Ratio

sie wie ein Kurzschluss. Bei der niedrigen Spannung des Signals hingegen wirken sie wie ein offener Schalter.

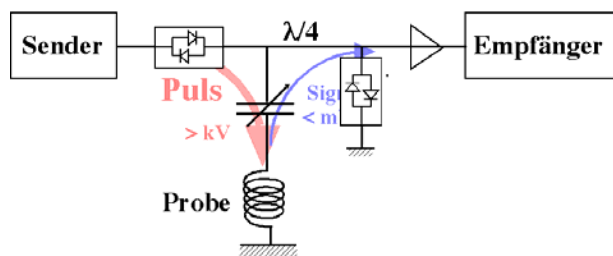


Abbildung 7.14: Dioden werden zum Umschalten zwischen Sende- und Empfangsbetrieb verwendet.

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 dem Puls 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. Für das Signal sind die Dioden somit hochohmig. Damit sperrt der erste Diodensatz die Verbindung zum Leistungsverstärker

und das Signal läuft deshalb zum Signalverstärker. Der zweite Diodensatz ist ebenfalls hochohmig, es besteht also keine Verbindung vom Signalweg zu Masse und das Signal wird vollständig auf den Vorverstärker und den Empfänger geleitet.

7.2.6 Demodulation

Das FID Signal wird nie direkt bei der Larmorfrequenz demoduliert. Statt dessen mischt man das Signal nach der Verstärkung mit der Spektrometerfrequenz.

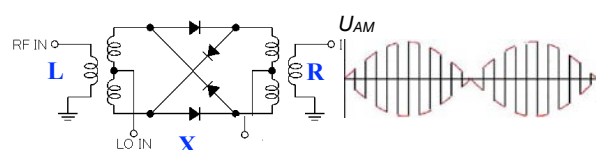


Abbildung 7.15: Schaltbild eines Ringmischers und resultierendes IF Signal

Ein Mischer ist ein nichtlineares elektronisches Bauteil, welches die beiden Inputsignale miteinander multipliziert. In diesem Fall wird das Signal des FIDs, $\cos(\omega_L t)$, mit dem Referenzsignal des Spektrometers, $\cos(\omega_r f t)$, multipliziert. Das Produkt ist

$$\begin{aligned} & \cos(\omega_L t) \cos(\omega_r f t) \\ &= \frac{1}{2} [\cos((\omega_L - \omega_r f)t) + \cos((\omega_L + \omega_r f)t)]. \end{aligned}$$

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.

In der magnetischen Resonanz möchte man außerdem zwischen positiven und negativen Frequenzen unterscheiden. Der Grund ist die Mischung mit dem Trägersignal, welche Frequenzen unterhalb der Referenzfrequenz auf Frequenzen unterhalb von Null

abbildet. Um positive und negative Frequenzen unterscheiden zu können, kann man "Quadraturdetektion" verwenden: man mischt das Signal nicht nur mit dem Referenzsignal $\cos(\omega_r t)$, sondern auch mit der dazu um $\pi/2$ in der Phase verschobenen Signal $\sin(\omega_r t)$. Damit erhält man einen Signalbeitrag

$$\begin{aligned} & \cos(\omega_L t) \sin(\omega_r t) \\ = & \frac{1}{2} [-\sin((\omega_L - \omega_r)t) + \sin((\omega_L + \omega_r)t)]. \end{aligned}$$

Nach Elimination der Summenfrequenz werden die beiden Signalkomponenten einzeln digitalisiert und zu einem komplexen Datensatz

$$\begin{aligned} s(t) &= A[\cos((\omega_L - \omega_r)t) - i \sin((\omega_L - \omega_r)t)] \\ &= A e^{i(\omega_L - \omega_r)t} e^{-t/T_2} \end{aligned}$$

zusammengesetzt. Diese komplexen Datenwerte sind nicht identisch für die beiden Fälle

$$\omega_L > \omega_r \Leftrightarrow \omega_L < \omega_r,$$

welche positiven oder negativen Frequenzen des demodulierten Signals entsprechen.

7.2.7 Digitalisierung

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. Bei einer Abtastfrequenz f werden nur Frequenzen von $\nu \leq f$ korrekt wiedergegeben. Höhere Frequenzen werden "heruntergefaltet". Z.B. kann ein Signal mit der Frequenz $2f$ nicht von einem DC Signal unterschieden werden.

Als Beispiel zeigt Abb. 7.16 drei cos-Funktionen mit unterschiedlichen Frequenzen, welche durch die Digitalisierung auf die gleichen Datenpunkte abgebildet werden.

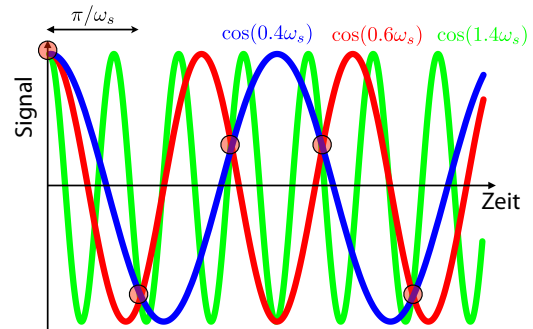


Abbildung 7.16: Drei cos-Funktionen, welche trotz unterschiedlicher Frequenzen identisch digitalisiert werden.

Ein weiterer Punkt, der beachtet werden muss, besteht darin, wie lange die Daten aufgenommen werden sollten. Bricht man zu früh ab, so wird die Resonanzlinie verbreitert und / oder verzerrt. Nimmt man zu lange Daten auf, so ist dort nur noch Rauschen vorhanden, kein Signal mehr, und dadurch wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis verschlechtert.

7.2.8 Digitale Verarbeitung

Bei der Verarbeitung der Daten ist der wichtigste Schritt die Fouriertransformation. Zusätzlich werden eine Reihe von weiteren Funktionen benötigt, wie z.B. eine Phasenkorrektur, um reine Absorptions- und Dispersions-Datensätze zu erhalten.

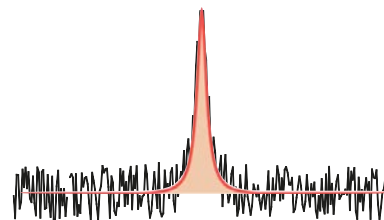


Abbildung 7.17: Rauschunterdrückung durch digitale Filterung.

Wichtig sind darüber hinaus digitale Filterfunktionen, welche einem z.B. erlauben, das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern. Dazu gehört z.B. die Apodisierung: das Signal wird mit einer Funktion multipliziert, welche diejenigen Bereiche des Zeitsignals abschwächt, die nur wenig Signal enthalten.