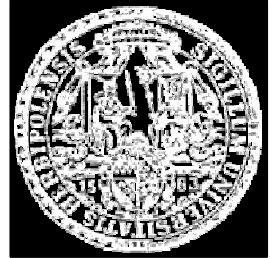


# Klassische „Spin-Gymnastik“



*P. M. Jakob*  
*Lehrstuhl für Exp. Physik V*  
*Universität Würzburg*



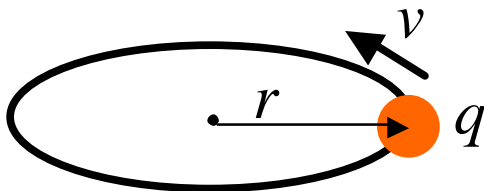
## Überblick

- Spin & Magnetisierung
- Bewegungsgleichung
- Blochgleichung
- Relaxation ( $T_1$ ,  $T_2$ )
- Diffusion



# Magnetisches Moment

- Klassisch kann jedes magnetisches Dipolmoment auf einen elektrischen (Kreis-)Strom zurückgeführt werden



**Bahndrehimpuls**

$$\vec{L} = m\vec{r} \times \vec{v}$$

**Magn. Dipolmoment**  $\vec{m} = I r^2 \mathbf{p}$

„gyromagnetisches“  
Verhältnis

$$\vec{m} = \underbrace{-q / 2m}_{\mathbf{g}} \cdot \vec{L}$$

$$\mathbf{g} = -q / 2m$$

# Klassische Mechanik

- Zeitliche Änderung des Drehimpulses  $L =$  Drehmoment  $D$

$$d\vec{L} / dt = \vec{D}$$

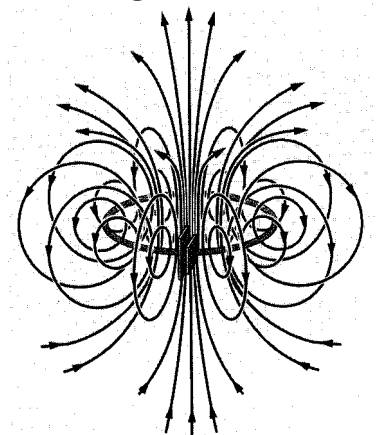
# Magnetostatik

- Auf einen magnetischen Dipol  $\mathbf{m}$  wirkt im homogenen Magnetfeld  $B$  ein Drehmoment  $D$

$$\vec{D} = \vec{m} \times \vec{B}$$

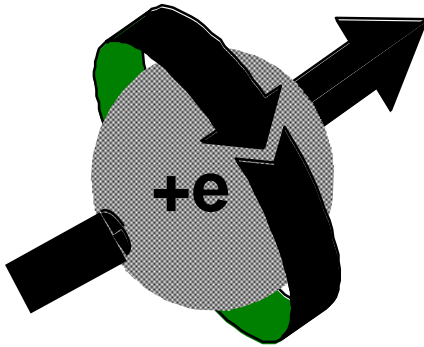
- Damit erhält man

$$d\vec{m} / dt = \mathbf{g} \vec{m} \times \vec{B}$$



**Bewegungsgleichung eines magnetischen Dipolmoments im Magnetfeld**

# Magnetisches Moment und Kernspin: <sup>1</sup>H-Atomkern mit Spin $I = 1/2$



magnetisches Dipolmoment  $\vec{m}$

$$\vec{m} = g \cdot \vec{J}$$

$\vec{J} =$  Eigendrehimpuls, Kernspin

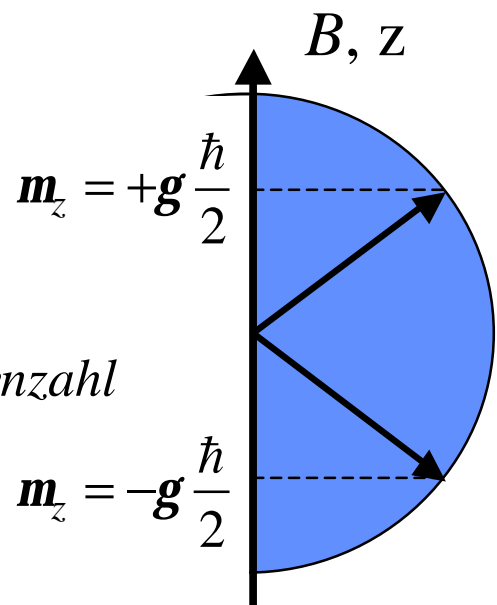
$g =$  Gyromagnetisches Verhältnis;  $g = eg/2m_p$ ;  $g = 0.5-5$   
 $g(^1\text{H})/2p = 42.58 \text{ MHz/Tesla}$

## Betrag des Kernspins

$$|\vec{m}| = m = g \cdot \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

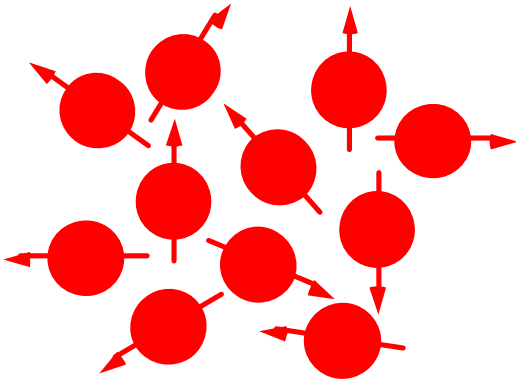
mit  $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots =$  Spinquantenzahl

und  $\hbar = h(6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}) / 2p$

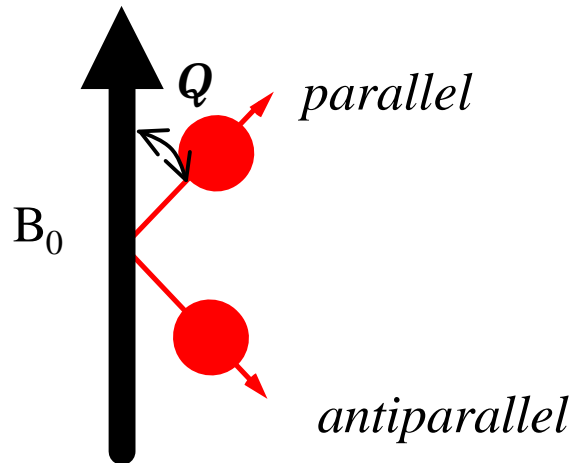


# Ausrichtung der Kernspins

$B = 0$



$B \neq 0$



$$m_z = g \cdot m_I \hbar$$

$m_I = \text{magnetische Quantenzahl}$

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

Für Spin 1/2:  $\cos \mathbf{q} = \frac{m_z}{m} = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}} = \pm 54^\circ 44'$

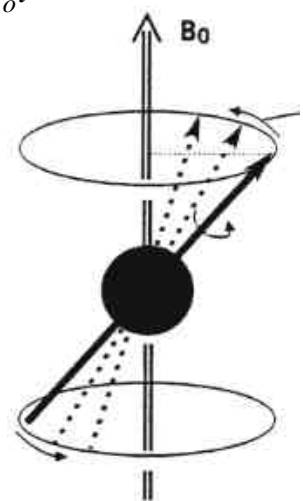
## Klassische Spin-Bewegungsgleichung (isolierter Spin)

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = g\vec{m} \times \vec{B}_0 \quad \text{Lösung:} \quad \begin{cases} m_{xy} = m_{xy}(0) \cdot e^{-igB_0 t} \\ m_z = m_z(0) \end{cases}$$

Frequenz der Präzessionsbewegung:

**Larmorfrequenz**

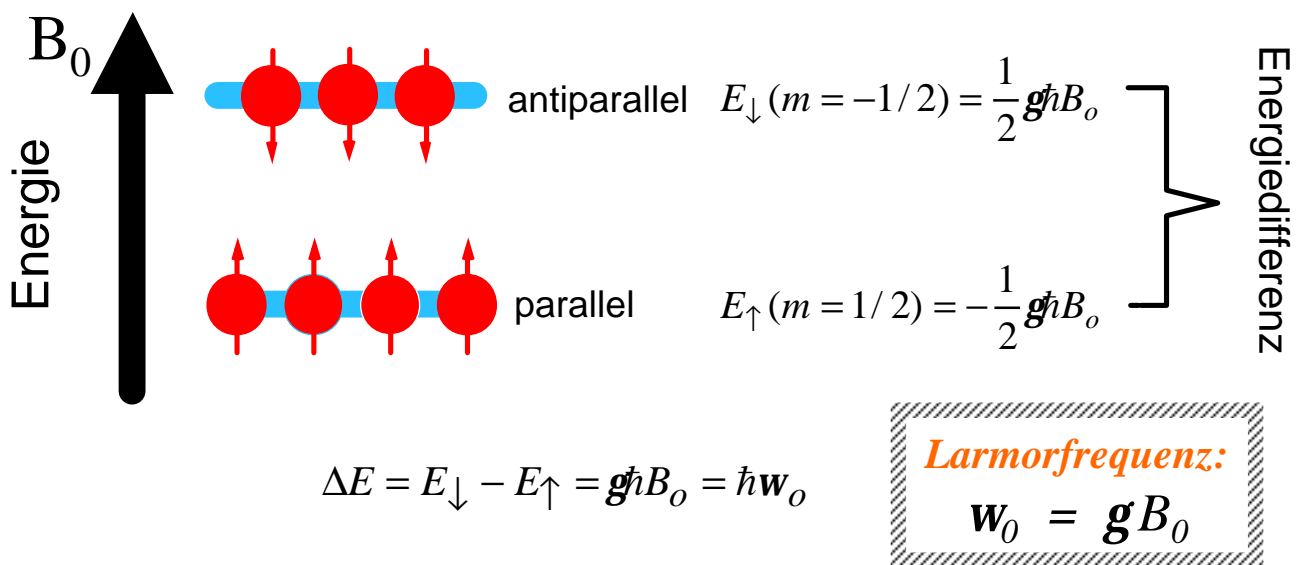
$$\omega_0 = gB_0$$



# Gesamtmagnetisierung

**Spinenergie im Feld (QM)**  $E = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -m_z B_0 = -g\hbar m_I B_0$

*Kern mit Spin  $I=1/2$  kann 2 diskrete Energiezustände einnehmen*



Anzahl der Spins/Volumeneinheit:  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$

## Boltzmannverteilung:

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp(\hbar g B_0 / kT)$$

$k = \text{Boltzmannkonstante } (1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K})$

$T = \text{absolute Temperatur des Spinsystems}$

# Gesamtmagnetisierung

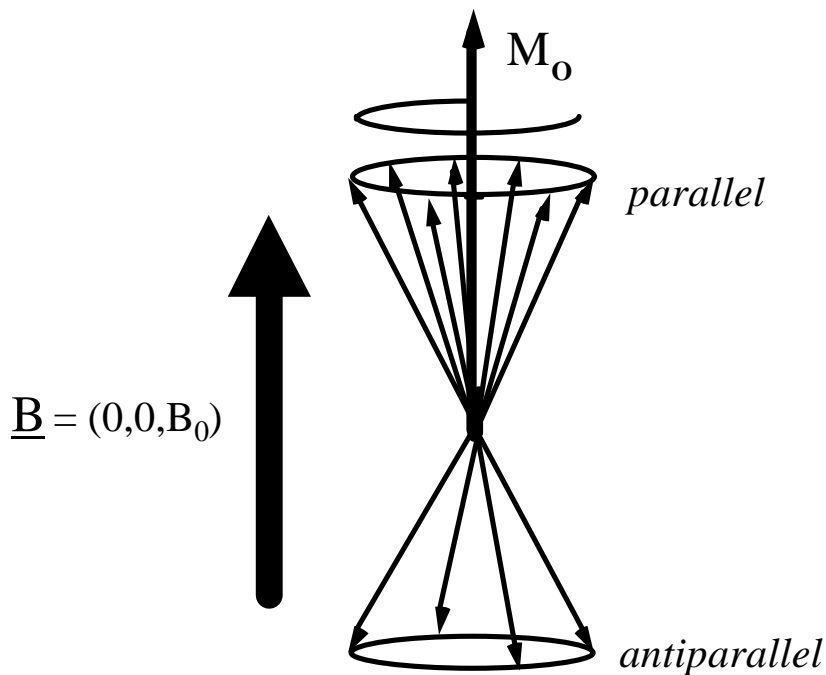
Netto-Magnetisierung:  $M_0 = \mathbf{m} \cdot (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$

Näherung:  $\Delta E \ll kT$   
 $\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \approx 1 + \frac{g\hbar B_0}{kT}$

$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \approx N \cdot \frac{g\hbar B_0}{2kT}$

Netto-Magnetisierung:  
für Spin-1/2-System

$$M_0 = N \cdot \frac{g^2 \hbar^2 B_0}{4kT}$$



# Bewegungsgleichung

$$d\vec{M} / dt = g \vec{M} \times \vec{B}$$

- **Bewegungsgleichung der Magnetisierung im Magnetfeld**
- **Aussage über zeitliches Verhalten der Magnetisierung**
  - System von 3 gekoppelten linearen Differentialgleichungen

$$\dot{M}_x = g(M_y B_z - M_z B_y)$$

$$\dot{M}_y = g(M_z B_x - M_x B_z)$$

$$\dot{M}_z = g(M_x B_y - M_y B_x)$$

- **Lösung für ein zeitlich konstantes Magnetfeld**  
**Anfangsbedingungen:**

$$B_z = B_0 = \text{const.}$$

$$B_x = B_y = 0$$

$$M_x = M_y = 0$$

# Bewegungsgleichung

- Einsetzen liefert

$$\dot{M}_x = g \cdot M_y \cdot B_0 = \omega_0 \cdot M_y$$

$$\dot{M}_y = -g \cdot M_x \cdot B_0 = -\omega_0 \cdot M_x$$

$$\dot{M}_z = 0$$

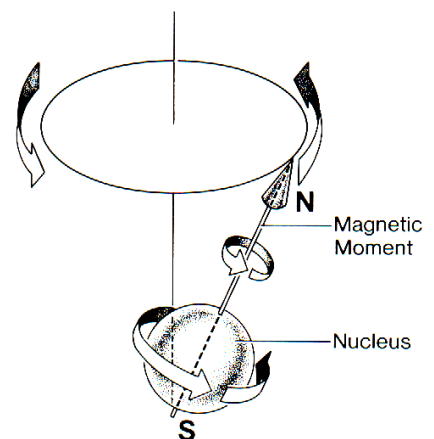
- **Lösung**  $M_z(t) = M_z(0) = \text{const.}$   
 $M_x(t) = M_x(0) \cdot \cos(\omega_0 t) + M_y(0) \cdot \sin(\omega_0 t)$   
 $M_y(t) = -M_x(0) \cdot \sin(\omega_0 t) + M_y(0) \cdot \cos(\omega_0 t)$

- **Andere Darstellung der Lösung**

$$\vec{M}(t) = \mathfrak{R}(\omega_0 t) \vec{M}(0)$$

Rotationsmatrix

$$\mathfrak{R}(\omega_0 t) = \begin{bmatrix} \cos(\omega_0 t) & \sin(\omega_0 t) & 0 \\ -\sin(\omega_0 t) & \cos(\omega_0 t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

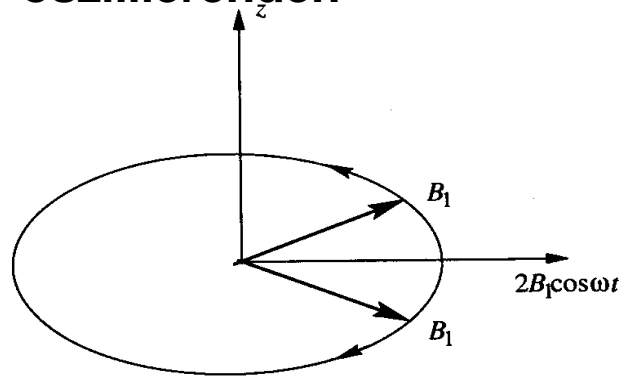


- **Bewegung entspricht einer Präzession der Magnetisierung  $M$  um die Feldrichtung (Gegenuhrzeiger)**
- **Präzessionsfrequenz**  $\omega_0 = g \cdot B_0$

# Hochfrequenzanregung

- Einwirkung eines mit  $\omega$  linear oszillierenden Magnetfeldes  $B_1$

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1^a(t) \cos(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_x$$



- Jedes linear oszillierende Feld kann in zwei entgegengesetzt rotierende Felder zerlegt werden

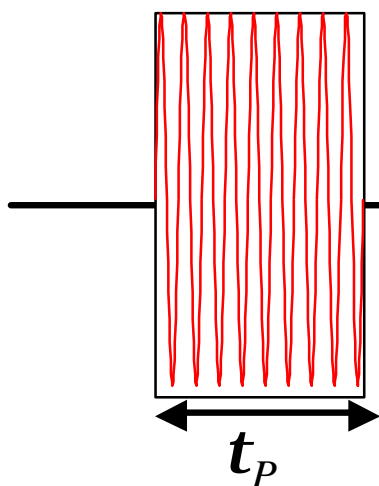
$$B_1^a(t) \left[ \cos(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_x - \sin(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_y \right] \quad \text{im Uhrzeigersinn}$$

$$+ B_1^a(t) \left[ \cos(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_x + \sin(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_y \right] \quad \text{gegen Uhrzeigersinn}$$

- Nur die Komponente, die mit den Spins rotiert beeinflusst effektiv die Magnetisierung

$$B_1^a(t) \left[ \cos(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_x - \sin(\omega t + \mathbf{j}) \cdot \vec{e}_y \right]$$

$$= B_1^a(t) e^{-i(\omega t + \mathbf{j})}$$



**Beispielpuls: Rechteckpuls**

$$B_1^a(t) = B_1 \Pi \left( \frac{t - t_p/2}{t_p} \right) = \begin{cases} B_1 & 0 \leq t \leq t_p \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

# Hochfrequenzanregung

- Rotierendes Koordinatensystem rotiert mit Frequenz  $\omega$  (Larmorfrequenz  $\omega_0$ , HF-Frequenz  $\omega_{HF}$ ) um das statische Magnetfeld  $B_0$
- Transformationsgleichungen

$$\begin{bmatrix} M_{x'} \\ M_{y'} \\ M_{z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\omega t) & -\sin(\omega t) & 0 \\ \sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} B_{1,x'} \\ B_{1,y'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\omega t) & -\sin(\omega t) \\ \sin(\omega t) & \cos(\omega t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{1,x} \\ B_{1,y} \end{bmatrix}$$

- Bewegungsgleichung im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{\partial \vec{M}_{Rot}}{\partial t} = \mathbf{g} \cdot \vec{M}_{Rot} \times \underbrace{\left( \vec{B}_{Rot} + \frac{\vec{\omega}}{\mathbf{g}} \right)}_{\vec{B}_{eff}}$$

- **Beispiel:** Mit Larmorfrequenz rotierendes Magnetfeld

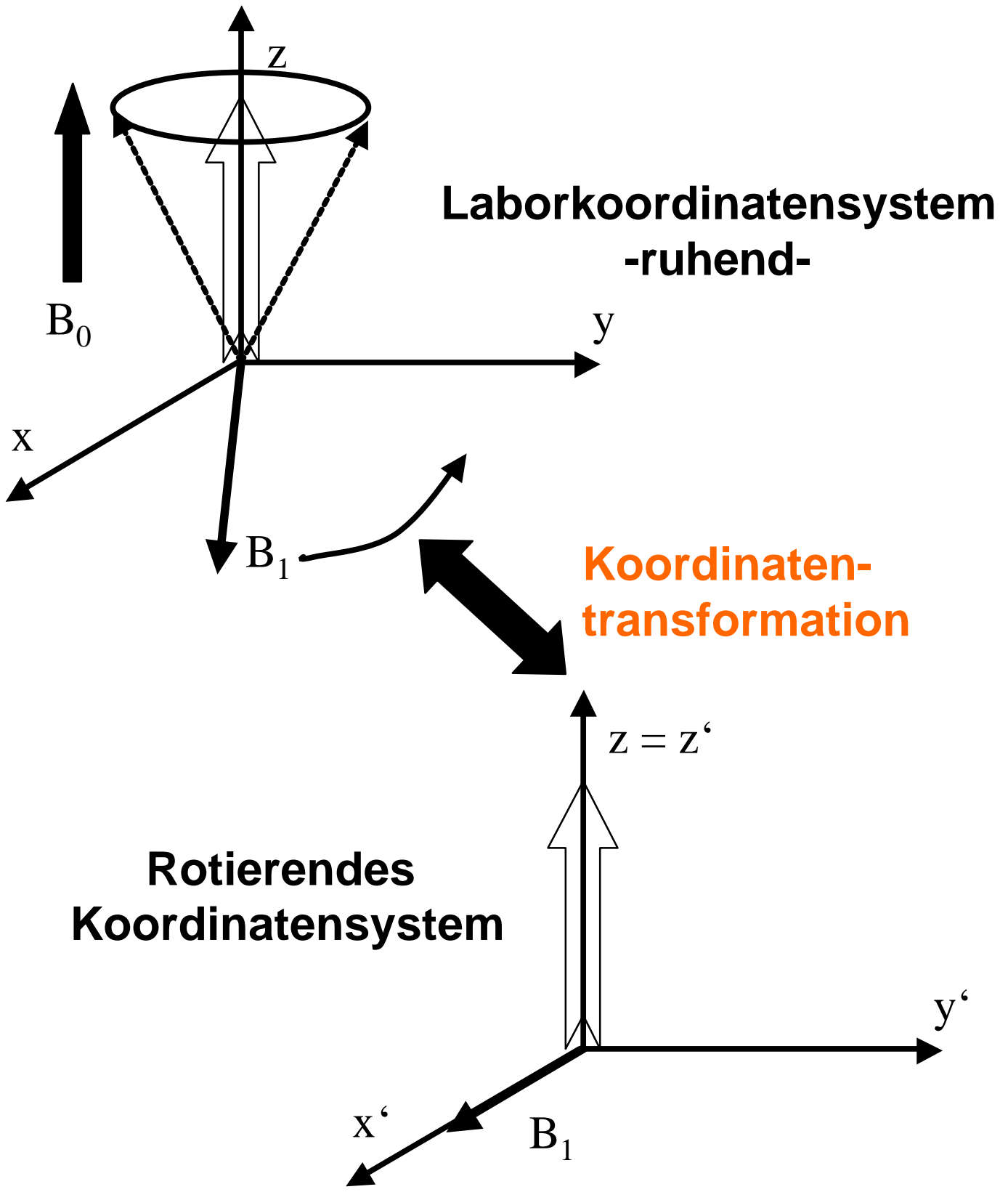
$$\vec{B} = B_0 \cdot \vec{e}_z$$

$$\vec{\omega} = -\mathbf{g} \cdot B_0 \cdot \vec{e}_z$$

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{Rot} - \frac{\mathbf{g} \cdot B_0 \cdot \vec{e}_z}{\mathbf{g}} = B_0 \cdot \vec{e}_z - B_0 \cdot \vec{e}_z = 0$$

Longitudinales Feld verschwindet, Magnetisierung ist statisch

# Rotierendes Koordinatensystem



# On-Resonance-Anregung

- Annahme: Spinsystem zeigt Resonanz bei einer einzigen Resonanzfrequenz  $\omega_0 = \mathbf{g} \cdot B_0$

- Transformation liefert

$$\vec{B}_{1,Rot} = B_1^a(t) \cdot \vec{e}_{x'}$$

- Effektives Feld im rotierenden Koordinatensystem

$$\vec{B}_{eff} = \left( B_0 - \frac{\omega_{HF}}{\mathbf{g}} \right) \cdot \vec{e}_{z'} + B_1^a(t) \cdot \vec{e}_{x'}$$

- On-Resonanz-Bedingung

$$\omega_{HF} = \omega_0 = \mathbf{g} \cdot B_0$$

$$\longrightarrow \vec{B}_{eff} = B_1^a(t) \cdot \vec{e}_{x'}$$

- Bewegungsgleichung im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{\partial \vec{M}_{Rot}}{\partial t} = \mathbf{g} \cdot \vec{M}_{Rot} \times \vec{B}_1^a(t) \cdot \vec{e}_{x'}$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = 0$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = \mathbf{g} \cdot \vec{B}_1^a(t) \cdot M_{z'}$$

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = -\mathbf{g} \cdot \vec{B}_1^a(t) \cdot M_{y'}$$

Skalare Darstellung

# On-Resonance-Anregung

- Unter der Annahme folgender Anfangsbedingungen

$$M_{x'}(0) = M_{y'}(0) = 0$$

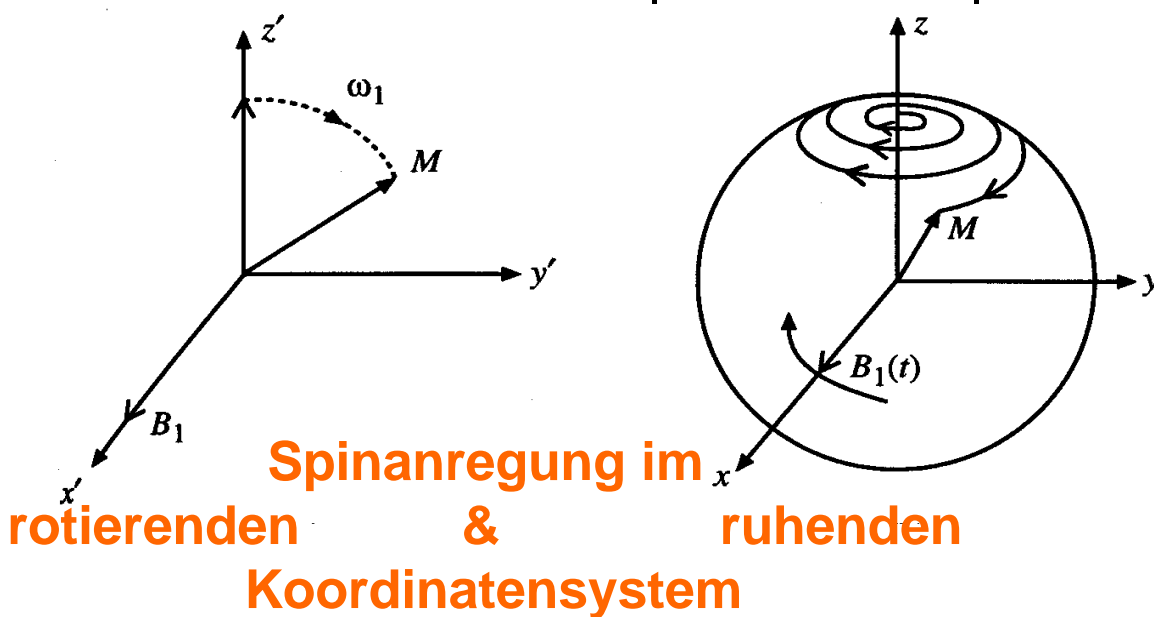
$$M_{z'}(0) = M_z^0$$

- **Lösung:** Präzession der Magnetisierung um die x-Achse

$$M_{x'}(t) = 0$$

$$M_{y'}(t) = M_z^0 \cdot \sin \left( \int_0^t \mathbf{g} \cdot B_1^a(t') dt' \right) \quad 0 \leq t \leq t_P$$

$$M_{z'}(t) = M_z^0 \cdot \cos \left( \int_0^t \mathbf{g} \cdot B_1^a(t') dt' \right)$$



# On-Resonance-Anregung

- **Beispiel: Rechteckimpuls**

$$B_1^a(t) = B_1 \Pi\left(\frac{t - t_P/2}{t_P}\right) = \begin{cases} B_1 & 0 \leq t \leq t_P \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- **Lösung: Präzession der Magnetisierung um die x-Achse**

$$M_{x'}(t) = 0$$

$$M_{y'}(t) = M_z^0 \cdot \sin(\omega_1 \cdot t) \quad 0 \leq t \leq t_P$$

$$M_{z'}(t) = M_z^0 \cdot \cos(\omega_1 \cdot t)$$

- **mit Präzessionsfrequenz:**  $\omega_1 = g \cdot B_1$

- **mit Anregungswinkel  $a$  :**

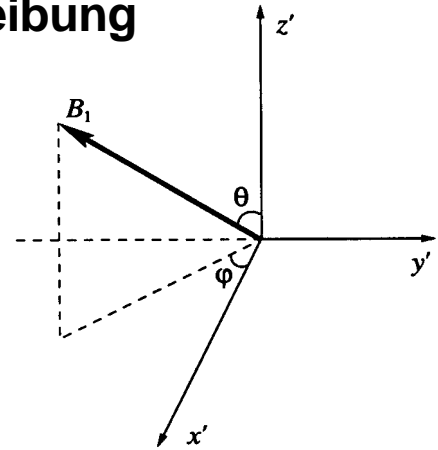
$$a = \int_0^{t_P} \omega_1(t) dt = g \int_0^{t_P} B_1(t) dt$$

$$a = \omega_1 \cdot t_P = g \cdot B_1 \cdot t_P \quad \text{für } \text{⏏-Puls}$$

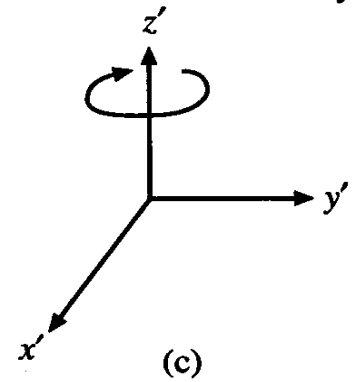
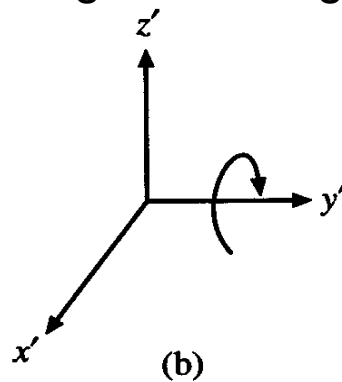
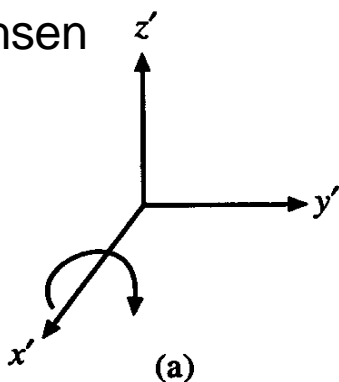
# Rotationsoperatoren

- Koordinatensystem zur Beschreibung eines HF-Pulses

$$\mathbf{a}(j, q)$$



- Rotationsoperatoren  $\hat{\mathbf{A}}$
- $\mathfrak{R}$  spezifiziert eine Drehung im Uhrzeigersinn um die  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ -Achsen



$$\mathfrak{R}_{x'}(\mathbf{a}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\mathbf{a}) & \sin(\mathbf{a}) \\ 0 & -\sin(\mathbf{a}) & \cos(\mathbf{a}) \end{bmatrix}$$

$$\mathfrak{R}_{y'}(\mathbf{a}) = \begin{bmatrix} \cos(\mathbf{a}) & 0 & -\sin(\mathbf{a}) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\mathbf{a}) & 0 & \cos(\mathbf{a}) \end{bmatrix}$$

$$\mathfrak{R}_{z'}(\mathbf{a}) = \begin{bmatrix} \cos(\mathbf{a}) & \sin(\mathbf{a}) & 0 \\ -\sin(\mathbf{a}) & \cos(\mathbf{a}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Rotations-  
matrizen  $\hat{\mathbf{A}}$

# Rotationsoperatoren

- **Verwendete Nomenklatur**

$$M_{x'}(0_-) \xrightarrow{a_{x'}} M_{x'}(0_+)$$

- **Berechnung der Magnetisierung nach einem  $a_x$ -Puls**

$$\vec{M}_{rot}(0_+) \xrightarrow{a_{x'}} \mathfrak{R}_{x'}(\mathbf{a})\vec{M}_{rot}(0_-)$$

$$\vec{M}_{rot}(0_+) \xrightarrow{a_{-x'}} \mathfrak{R}_{-x'}(\mathbf{a})\vec{M}_{rot}(0_-) = \mathfrak{R}_{x'}(-\mathbf{a})\vec{M}_{rot}(0_-)$$

- **Berechnung der Magnetisierung nach einem  $a_j$ -Puls**

$$\mathbf{a}_j \rightarrow -\mathbf{j}_{z'} \mathbf{a}_{x'} \mathbf{j}_{z'}$$

$$\vec{M}_{rot}(0_+) = \mathfrak{R}_{z'}(\mathbf{j})\mathfrak{R}_{x'}(\mathbf{a})\mathfrak{R}_{z'}(-\mathbf{j})\vec{M}_{rot}(0_-)$$

- **Beispiele:**

1. **Gleichgewichtsmagnetisierung nach einem  $a_x$ -Puls**

$$M_{x'}(0_+) = 0$$

$$M_{y'}(0_+) = M_z^0 \cdot \sin \mathbf{a}$$

$$M_{z'}(0_+) = M_z^0 \cdot \cos \mathbf{a}$$

2. **Allgemein: Magnetisierung nach einem  $a_x$ -Puls**

$$M_{x'}(0_+) = M_{x'}(0_-)$$

$$M_{y'}(0_+) = M_{y'}(0_-) \cdot \cos \mathbf{a} + M_{z'}(0_-) \cdot \sin \mathbf{a}$$

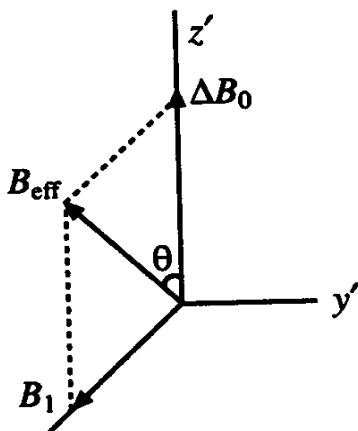
$$M_{z'}(0_+) = -M_{y'}(0_-) \cdot \sin \mathbf{a} + M_{z'}(0_-) \cdot \cos \mathbf{a}$$

# Off-Resonance-Anregung

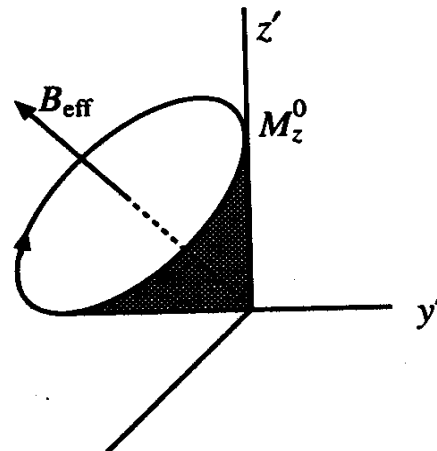
- **Realität: Spinsystem zeigt Resonanz bei verschiedenen Resonanzfrequenzen**  
(chemische Verschiebung,  $B_0$ -Inhomogenitäten)
- **Effektives Feld im rotierenden Koordinatensystem**

$$\begin{aligned}\vec{B}_{eff} &= (B_0 - \frac{W_{HF}}{g}) \cdot \vec{e}_{z'} + B_1^a(t) \cdot \vec{e}_{x'} \\ &= \frac{\Delta W_0}{g} \cdot \vec{e}_{z'} + B_1^a(t) \cdot \vec{e}_{x'}\end{aligned}$$

$\Delta\omega_0 = \omega_0 - \omega_{HF} =$  Maß für Größe der Offresonanz



Effektives Feld im rotierenden Koordinatensystem



Präzessionsbewegung um das effektive Feld

**Spinbewegung während HF-Impuls**

- liefert keine geschlossene Lösung !

$$\left\{ \begin{aligned}\frac{dM_{x'}}{dt} &= \Delta W_0 M_{y'} \\ \frac{dM_{y'}}{dt} &= -\Delta W_0 M_{x'} + \mathbf{g} \cdot \vec{B}_1^a(t) \cdot M_{z'} \\ \frac{dM_{z'}}{dt} &= -\mathbf{g} \cdot \vec{B}_1^a(t) \cdot M_{y'}\end{aligned}\right.$$

# Off-Resonance-Anregung

- **Spezialfall: Rechteckimpuls**  $a_x$

$$B_1^a(t) = B_1 \Pi\left(\frac{t - t_P / 2}{t_P}\right) = \begin{cases} B_1 & 0 \leq t \leq t_P \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

- **Magnetisierung nach HF-Impuls**

$$M_{x'}(\mathbf{t}_P) = M_z^0 \sin \mathbf{q} \cos \mathbf{q} (1 - \cos \mathbf{a})$$

$$M_{y'}(\mathbf{t}_P) = M_z^0 \sin \mathbf{q} \sin \mathbf{a}$$

$$M_{z'}(\mathbf{t}_P) = M_z^0 (\cos^2 \mathbf{q} + \sin^2 \mathbf{q} \cos \mathbf{a})$$

- mit  $\mathbf{a} = \mathbf{w}_{eff} \cdot \mathbf{t}_P$

$$\mathbf{w}_{eff} = \sqrt{\Delta \mathbf{w}_0^2 + \mathbf{w}_1^2}$$

$$\mathbf{q} = \arctan\left(\frac{\mathbf{w}_1}{\Delta \mathbf{w}_0}\right)$$

- **Konsequenzen:**

- 1) Phasenverschiebung von der  $y'$ -Achse zur  $x'$ -Achse

$$\mathbf{j}_0 = \frac{\mathbf{a}}{2} \cdot \frac{\Delta \mathbf{w}_0}{\mathbf{w}_{eff}}$$

- 2) Reduktion der Transversalmagnetisierung

$$\begin{aligned} M_{x'y'}(\mathbf{t}_P) &= \sqrt{M_{x'}^2(\mathbf{t}_P) + M_{y'}^2(\mathbf{t}_P)} \\ &= M_z^0 \sin \mathbf{q} \sqrt{\sin^2 \mathbf{a} + (1 - \cos \mathbf{a})^2 \cos^2 \mathbf{q}} \end{aligned}$$

# Freie Präzession und Relaxation

- Nach **Störung** (HF-Impuls) eines im Gleichgewicht befindlichen magnetisierten Spinsystems, kehrt dieses über verschiedene „**Relaxationsmechanismen**“ in den Ausgangszustand zurück.
- Dieser Prozess ist charakterisiert durch
  - **Präzession der Magnetisierung um  $B_0$**
  - **longitudinale Relaxation**
  - **transversale Relaxation**
- Phänomenologische, werden die Relaxationseffekte durch einen **Prozess 1. Ordnung** beschrieben:

$$\frac{dM_{x'y'}}{dt} = -\frac{M_{x'y'}}{T_2}$$

**Transversale Relaxation  $T_2$  ( $\perp B_0$ )**  
Energieaustausch innerhalb des Spinsystems;  
**Spin-Spin-Relaxation**

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = -\frac{M_{z'} - M_z^0}{T_1}$$

**Longitudinale Relaxation  $T_1$  ( $\parallel B_0$ )**  
Energieaustausch des Spinsystems in die Umgebung (Gitter),  
**Spin-Gitter-Relaxation:**

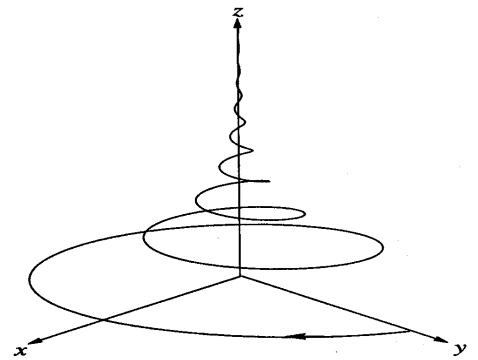
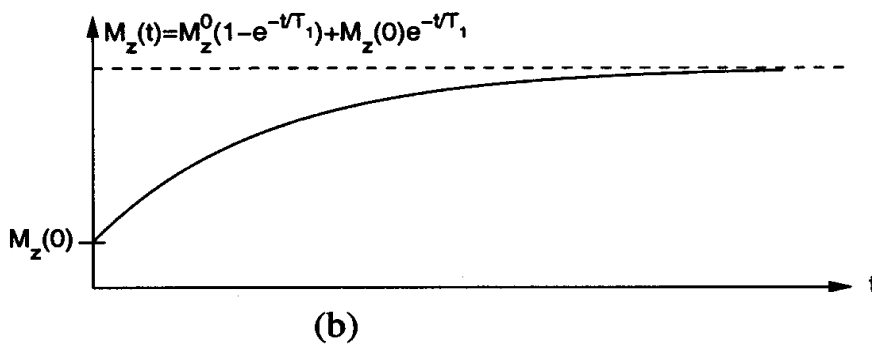
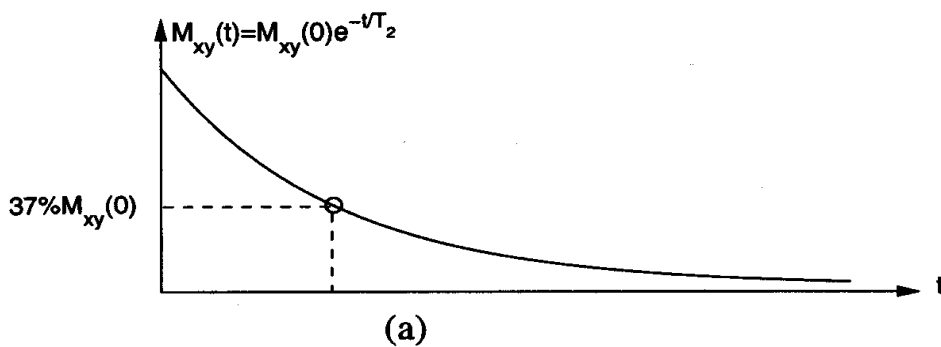
$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -m_z B_0 = -g\hbar m_I B_0$$

# Freie Präzession und Relaxation

- Lösung für das Laborsystem:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0_+) \cdot e^{-t/T_2} \cdot e^{-i\omega_0 t}$$

$$M_z(t) = M_z^0 (1 - e^{-t/T_1}) + M_z(0_+) \cdot e^{-t/T_1}$$



*Relaxationskurven*

*„Relaxationstrajektorie“*

- Wichtige „Faustformeln“:

$$M_{xy}(T_2) \approx 37\% M_{xy}(0_+)$$

$$M_z(T_1) \approx 63\% M_z^0$$

# Blochgleichungen

- **Bewegungsgleichung mit Relaxationstermen:**

$$\dot{M}_x = \mathbf{g}(M_y B_z - M_z B_y) - M_x / T_2$$

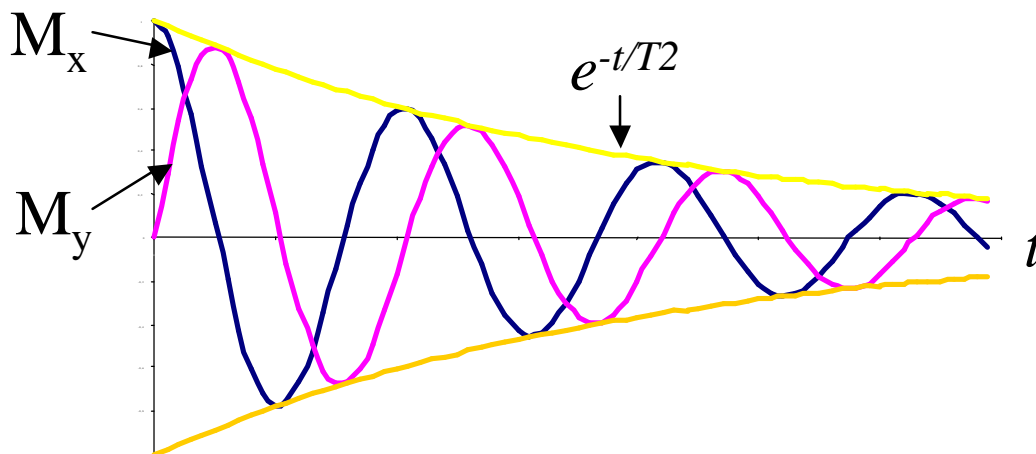
$$\dot{M}_y = \mathbf{g}(M_z B_x - M_x B_z) - M_y / T_2$$

$$\dot{M}_z = \mathbf{g}(M_x B_y - M_y B_x) - (M_z - M_0) / T_1$$

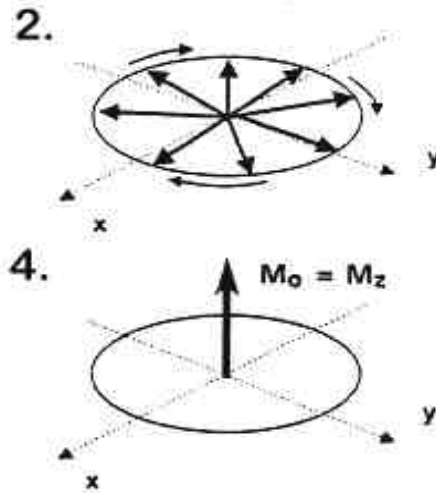
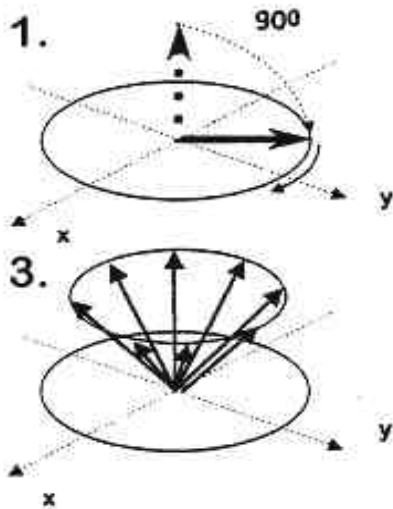
- **oder vektoriell**

$$\dot{\vec{M}} = \mathbf{g} \vec{M}(t) \times \vec{B}(t) - R(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

Relaxationsmatrix:  $R = \begin{bmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{bmatrix}$



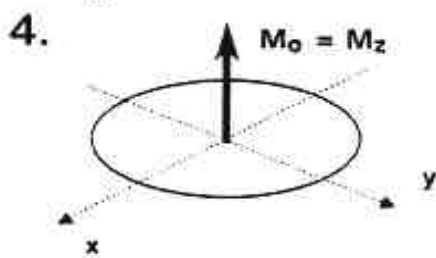
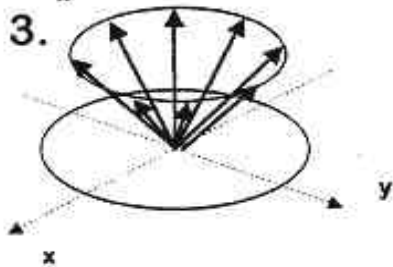
# Relaxation nach 90°-HF-Anregung



$$B_z = B_0 = \text{const.}$$

$$M_z(t=0) = 0$$

$$M_x(t=0) = 0$$



$$M(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T1))$$

Spin-Gitter Relaxation:  $T1_{bio} - 300-3000ms$

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T2)$$

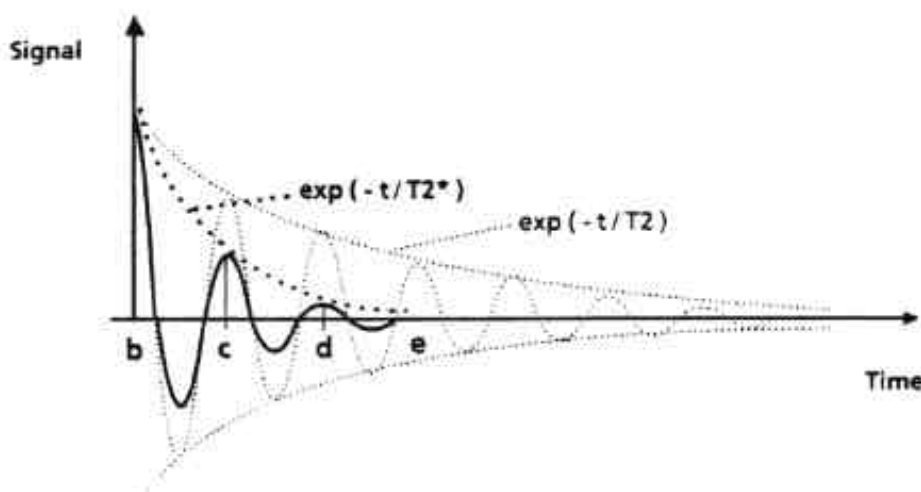
Spin-Spin Relaxation:  $T2_{bio} - 30-2000ms$

Bei Anwesenheit von Magnetfeldinhomogenitäten:

$$1/T2^* = 1/T2 + \gamma \Delta B_0$$

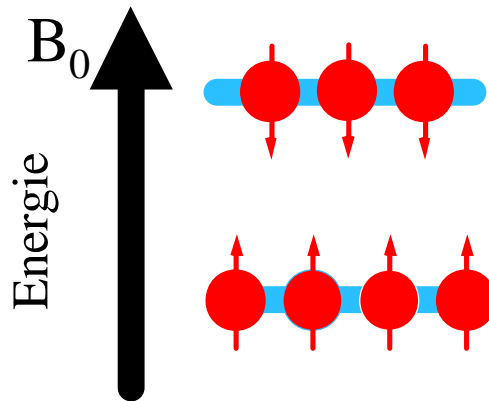
effektive transversale Relaxation:

$T2^*_{bio} - 10-100ms$



# RELAXATION- Grundlagen & Mechanismen

- In einem 2-Niveau-System gibt es „induzierte“ und „spontane“ Übergänge



- „Spontane“ Übergänge führen zur Boltzmannverteilung; NMR-Zeitkonstante  $10^{19}$  s
  - Bei NMR überwiegen „Induzierte“ Übergänge
  - **In NMR erfolgt der Energietransfer vom Spinsystem zum Gitter mittels „Induzierter Emission“ (Laser)**
    - 1) Kleine, stochastische Bewegungen geladener Teilchen erzeugen oszillierende Magnetfelder
    - 2) Wenn die Frequenz dieser Magnetfelder bei der Larmorfrequenz liegen, können stimulierte Übergänge zwischen den Zuständen erfolgen
-

# RELAXATION- Grundlagen & Mechanismen

*Physical Review 73, 1948: 679*

*„Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption“  
by Bloembergen, Purcell, Pound*

„The motion of the neighbor  $j$  now causes the field arising from its  $z$  component of magnetic moment to fluctuate; if the motion contains frequencies synchronous with the precession of the neighbor  $i$ , the nucleus  $i$  will find itself exposed to a radiofrequency field capable of inducing a transition“

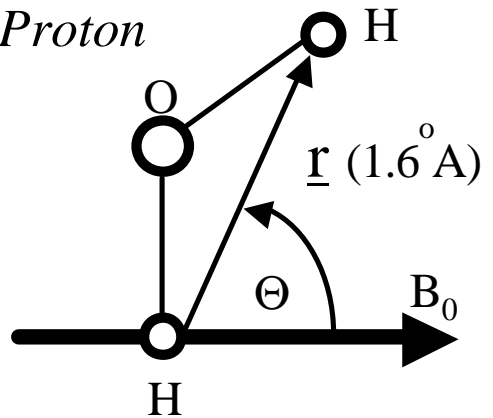
„The results can be explained by a theory which takes into account the effect of the thermal motion of the magnetic nuclei upon the spin-spin interaction.

The local magnetic field produced at one nucleus by neighboring magnetic nuclei, ..., is spread out into a spectrum extending to frequencies of the order of  $1/\tau_c$ , where  $1/\tau_c$  is a correlation time associated with the local Brownian motion .....

# RELAXATION: Dipol-Dipol-WW.

Gesamtmagnetfeld an einem (Wasser-)Proton

$$B_{total} = B_0 + DB_0 + B_{lok}$$



Dipolfeld: 
$$\vec{b}_i = \frac{m_0}{4p} \sum_j \left[ \frac{\vec{m}}{r_{ij}^3} - \frac{(\vec{m} \cdot \vec{r}_{ij})\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right]$$

$$|\vec{b}_i| \approx \frac{m_0}{4p} \cdot \frac{m}{r^3} = 2 \times 10^{-4} T \text{ f\u00fcr Protonen}$$

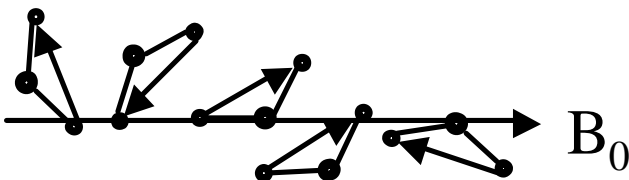
$B_{lok}$ -Komponente // Magnetfeld:

$$B_{lok} \propto m(3\cos^2\Theta - 1)/r^3$$

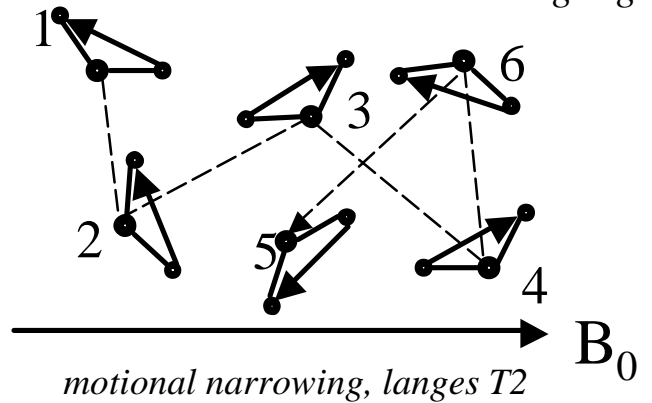
*random motion*

*keine Molek\u00fclbewegung:*

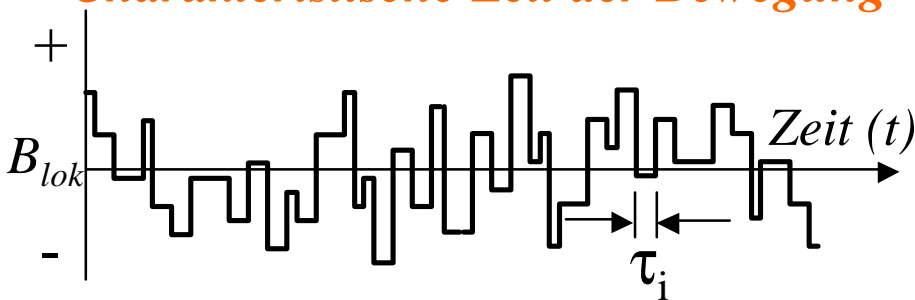
Schnelle Dephasierung, kurzes T2



Translations- & Rotationsbewegung



*Charakteristische Zeit der Bewegung*



*Korrelationszeit:*

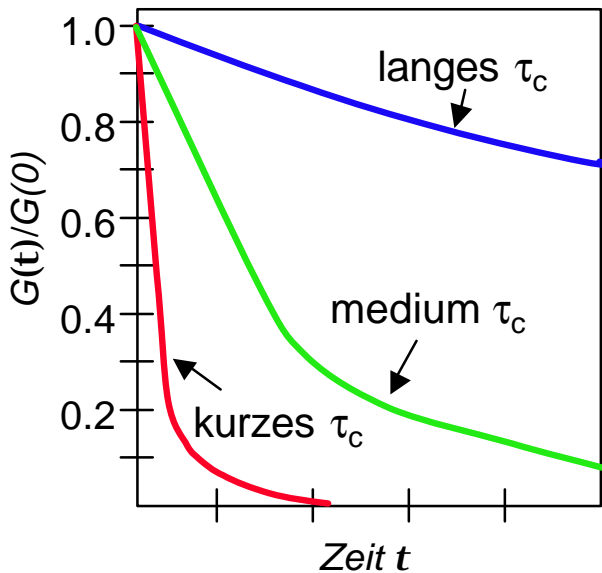
$$t_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i$$

$t_c = 10^{-12}$  s (freies Wasser);  $t_c = 10^{-8}$  s (Wasser in Hydrath\u00fclle);  
 $t_c = 10^{-6}$  s (Wassermolek\u00fcl(Festk\u00f6rper))

# RELAXATION: Dipol-Dipol-WW.

Korrelationsfunktion:

$$G(t) = \overline{B_{loc}(t) \times B_{loc}(t+t)}$$



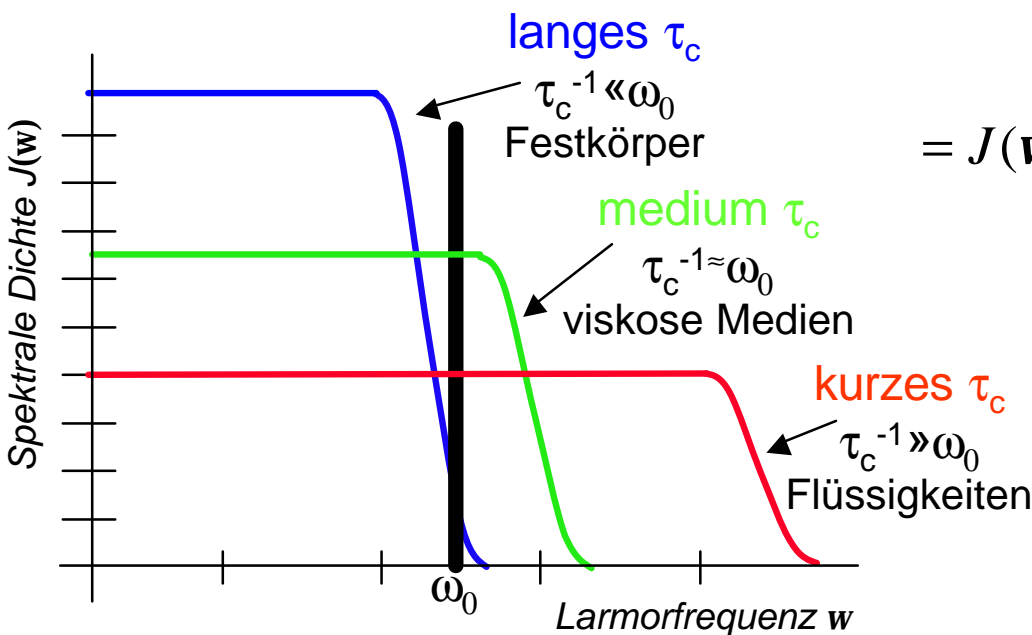
Isotrope statistische Bewegung:

$$G(t) = \overline{B_{loc}^2} \exp(-|t|/t_c)$$

$$= G(0) \exp(-|t|/t_c)$$

d.h. nach wenigen  $t_c$  Intervallen ist die Korrelation zum Ausgangszustand verloren !!!

Spektraldichtefunktion:  $J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt$



$$= J(\omega) \approx \frac{t_c}{1 + \omega^2 t_c^2}$$

# RELAXATION: Dipol-Dipol-WW.

BPP-Theorie liefert:

$$\frac{1}{T_1} = C \cdot (I(\omega) + 4 \cdot I(2\omega))$$

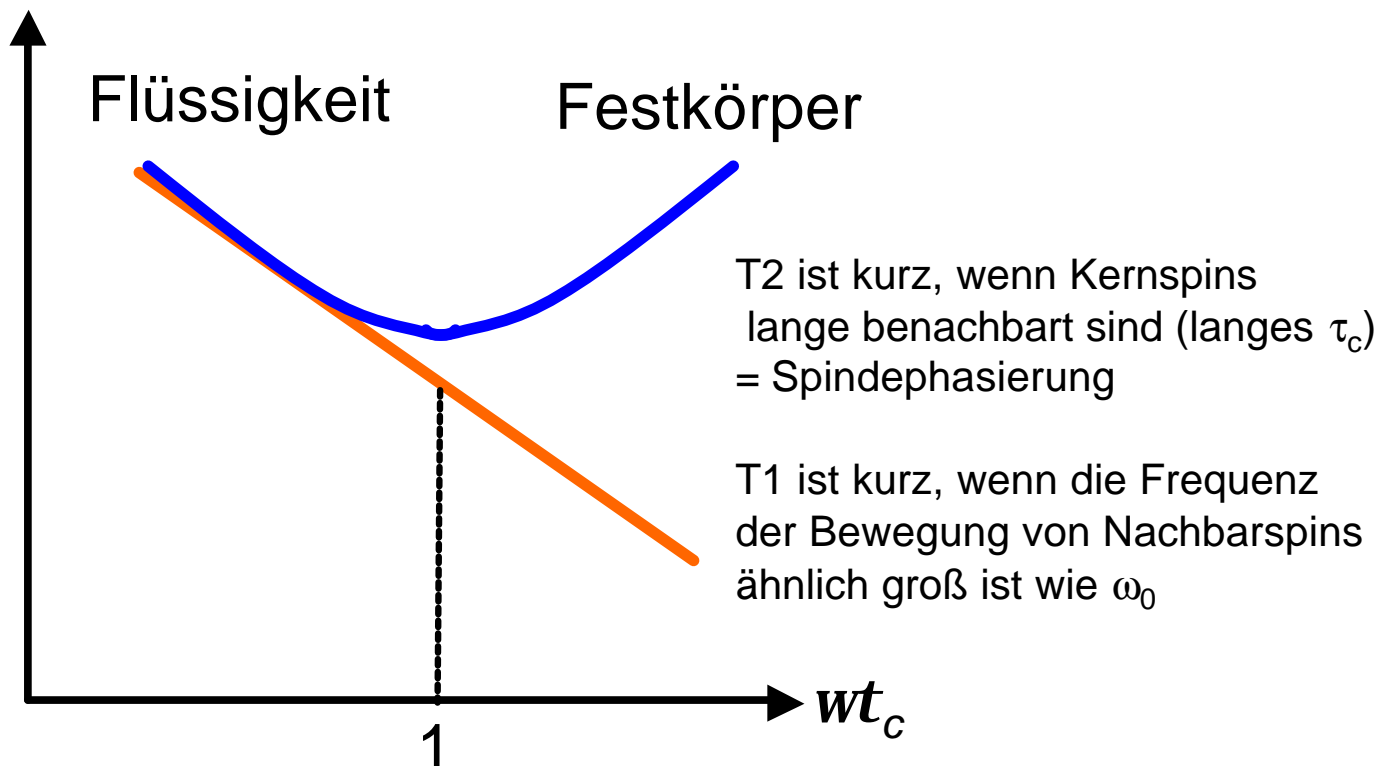
$$\frac{1}{T_2} = C \cdot (3I(0) + 5I(\omega) + 2 \cdot I(2\omega))$$

$$C \propto \frac{g^2}{r^6}$$

Magnetisches Moment  
Abstand

$$J(\omega) \approx \frac{t_c}{1 + \omega^2 t_c^2}$$

T1, T2



# RELAXATIONSMECHANISMEN

## 1) Dipol-Dipol-Wechselwirkung

- stark abstandsabhängig ( $1/r^6$ )
- beeinflusst T1/T2
- besonders effizient bei  $^1\text{H}$

## 2) Anisotropie der chemischen Verschiebung

- erzeugt lokale anisotrope Zusatzfelder:

$$1/T_{1,2} \propto B_0^2$$

- d.h. Linienbreite wächst mit steigendem Magnetfeld

## 3) Paramagnetische Relaxation

- Magnetisches Moment der Elektronen ist ca. 1000-mal größer als das der Protonen und

$$1/T_{1,2} \propto m^2$$

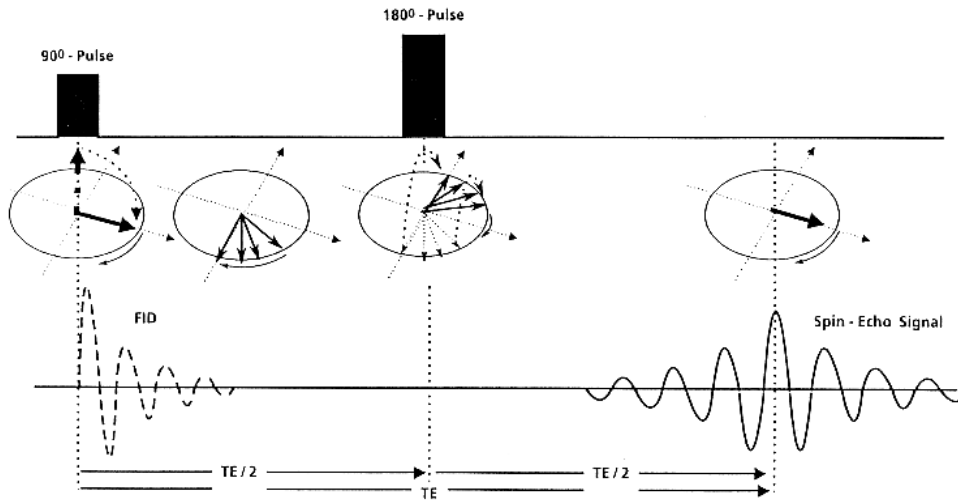
- Paramagnetische Relaxation  $10^6$ -fach effizienter

- Paramagnetische Substanzen:  $\text{O}_2$ , Mn, Gd, Cu ...

## 4) Quadrupolare Relaxation

- Kerne mit  $I \geq 1$  haben elektrisches Quadrupolmoment
- fluktuierende elektrische Feldgradienten bewirken zusätzlichen Relaxationsmechanismus
- $^{23}\text{Na}$

# T<sub>2</sub>-Messung



# T<sub>1</sub>-Messung

