

11. Vorlesung

21. 2. 1991

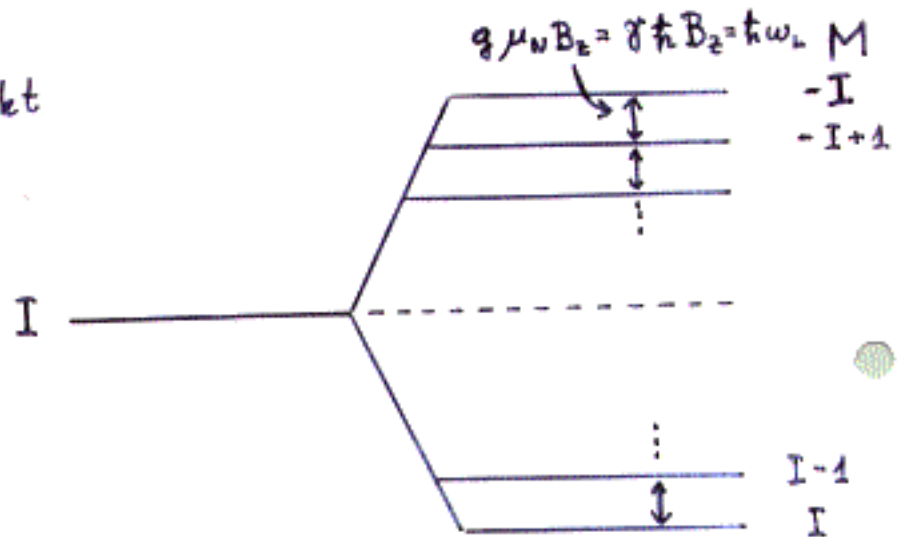
# Magnetische Kernresonanz (NMR)

(nuclear magnetic resonance)

## Kernmagnetisierung

Kern-Zeeman-Effekt

$\underline{B}_0 \parallel z$



$$E_M = M \hbar \omega_L = -\gamma \hbar M B_0$$

Besetzung der Unterzustände im thermischen Gleichgewicht:

$$P(E_M) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_M}{k_B T}}$$

mit

$$Z = \sum_{M=-I}^I e^{-\frac{E_M}{k_B T}}$$

Wenn  $|E_M| \ll k_B T$  (wird - vom mK-Bereich abgesehen - praktisch immer erfüllt):

$$e^{-\frac{E_M}{k_B T}} \approx 1 - \frac{E_M}{k_B T}$$

# Mágneses magrezonancia (NMR)

1. **Elvek** (Zeeman-effektus • magmágnesezettség • rezonancia-abszorpció)
2. **Klasszikusan: Bloch-egyenletek** (szabad-precesszió • relaxáció • forgó koordinátarendszer)
3. **Kísérleti módszerek** (CW-NMR • lock-in • impulzus-NMR • spin-echo)
4. **Kémiai eltolódás** (gyökkanalízis)
5. **Knight-eltolódás fémekben** (dipól-dipól • Fermi kontakt)
6. **Spin-rács relaxáció** (atomi mozgások • fémelektronok: Korringa •  $\beta$ -NMR)
7. **Képzalkotás: MRI** (orvosdiagnosztika • térgradiens • kontraszt • példák)

Kernspinpolarisation:

$$\begin{aligned}
 \langle I_z \rangle &= \sum_{M=-I}^I \hbar M P(E_M) = \\
 &= \frac{\sum_{M=-I}^I \hbar M \left(1 + \frac{\gamma \hbar M B_0}{k_B T}\right)}{\sum_{M=-I}^I 1 + \frac{\gamma \hbar M B_0}{k_B T}} = \\
 &= \frac{\gamma \hbar^2 B_0}{k_B T} \frac{\sum_{M=-I}^I M^2}{2I+1}
 \end{aligned}$$

$$\sum_{-I}^I M^2 = \frac{I(I+1)(2I+1)}{3} \quad (\text{egal ob } I \text{ ganz- oder halbzahlig})$$

$$\langle I_z \rangle = \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$$

Die Polarisation ist **sehr klein!**

z.B.:  $B_0 = 1\text{T}$ ,  $I = 1$ ,  $\gamma = \frac{\mu_N}{\hbar}$  ( $\div g = 1$ ):

$$\frac{\langle I_z \rangle}{\hbar} = \frac{2}{3} \frac{\mu_N B_0}{k_B T} \approx 10^{-6}$$

Makroskopische Kernmagnetisierung:

$$\underline{M} = N \gamma \langle \underline{I} \rangle$$

↑  
Kernspin-Dichte (Anzahl der Kernspins pro Volumen)

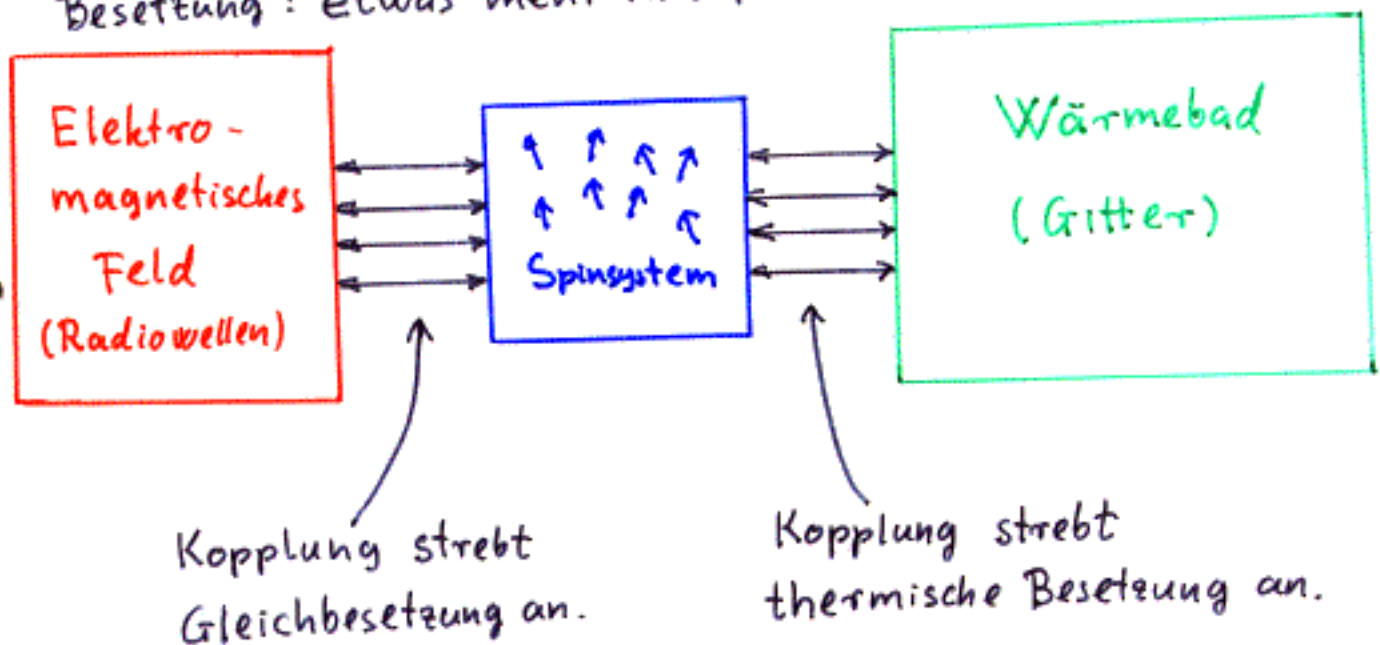
Im thermischen Gleichgewicht:

$$M_0 = \underbrace{\frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3 k_B T}}_{\mu_0 \chi_K} B_0$$

↑  
Kern-Suszeptibilität,  $\sim 1/T$

## Resonanzabsorption von Radiowellen

Einstrahlung des Spinsystems mit Radiowellen von Frequenz  $\omega = \omega_L$ : Absorption und induzierte Emission zwischen den Nachbarzuständen. Wegen der ungleichen Besetzung: etwas mehr Absorption als Emission.



Verschiebung / Aufspaltung der Absorptionslinie gegenüber  $\omega_L$ : innere Felder der Umgebung.  
Linienbreite: Relaxationsprozesse.

HF-Versorgung  
Nachweis von  
Induktion oder  
Absorption

-

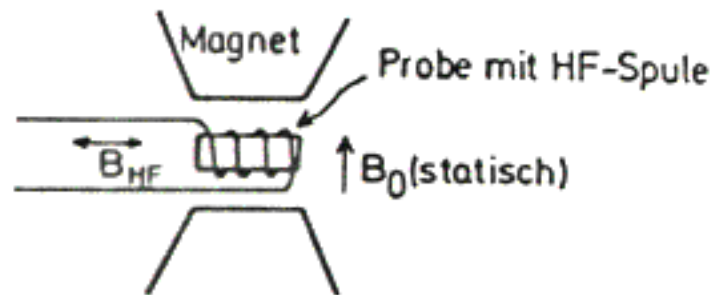


Abb. 6.1: Schematische Anordnung eines NMR-Experiments

HF-Feld:

$$\underline{B}_{\text{HF}} = 2 \underline{B}_1 \cos \omega t =$$

$$= B_1 \cos(\omega t) \underline{e}_x + B_1 \sin(\omega t) \underline{e}_y +$$

Wird weggelassen,  $\rightarrow \{ + B_1 \cos(-\omega t) \underline{e}_x + B_1 \sin(-\omega t) \underline{e}_y$

da für  $\omega = \omega_L$  der

Beitrag zur Resonanz sehr klein.

Gesamtfeld:

$$B_x = B_1 \cos \omega t$$

$$B_y = B_1 \sin \omega t$$

$$B_z = B_0$$

Klassische Behandlung der NMR (die Bloch'schen Gleichungen)

Äußeres Feld:  $\underline{B}$

Magnetisierung:  $\underline{M} = \gamma \sum_i \underline{I}_i = \gamma \underline{I}$

↑  
Gesamtdrehimpuls

Drehmoment:  $\underline{N} = \underline{M} \times \underline{B}$

$$\frac{d\underline{M}}{dt} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})$$

(Analog zur Bewegungsgleichung des Kreisel.)

## Relaxation

Im thermischen Gleichgewicht:

$$M_x = 0$$

$$M_y = 0$$

$$M_z = M_0$$

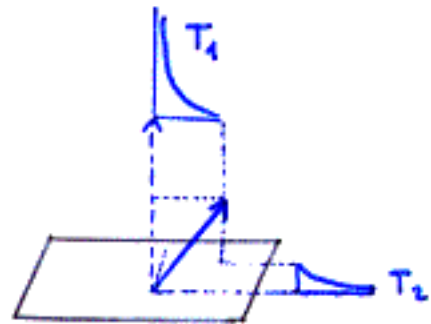


Abklingen von Abweichungen:

$$\frac{dM_x}{dt} = -M_x / T_2$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -M_y / T_2$$

$$\frac{dM_z}{dt} = (M_0 - M_z) / T_1$$



$T_1$ : longitudinale (Spin-Gitter-)Relaxationszeit

Gleichbesetzung: Spintemperatur =  $\infty$

Boltzmann-Besetzung: Spintemperatur =  $T_{\text{Gitter}}$

NMR: Spin-Gitter-Relaxation

↑  
Kern

ME, PAC: Spin-Gitter-Relaxation

↑  
Elektronen

Meistens:

$$\chi_{\text{NMR}} \gg \chi_{\text{ME}}$$



$$M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

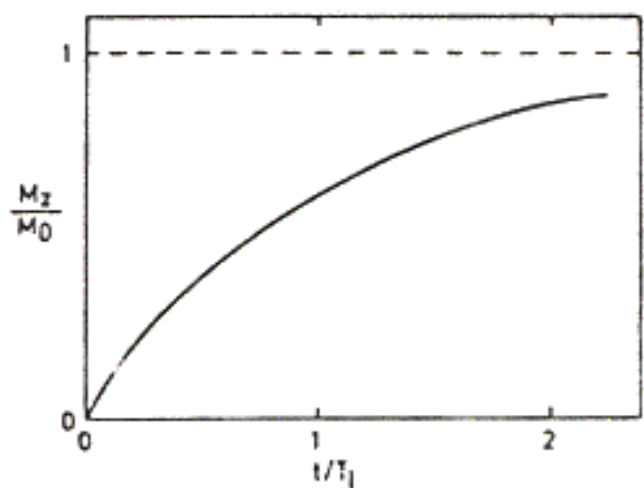


Abb. 6.2:  
Zeitlicher Verlauf der  
Magnetisierung  $M_z$  nach  
instantanem Anlegen ei-  
nes Magnetfeldes

T<sub>2</sub>: transversale (Spin-Spin-) Relaxationszeit.

Korrelationszeit der Phasen der individuellen Momente (Phasenrelaxation). Ursache: geringfügig verschiedene Präzessionsfrequenzen (meistens wegen Dipolfelder des Elektronenspins).

NMR: Spin-Spin-Relaxation

↑      ↑  
Kern    Elektron

ME, PAC: Spin-Spin-Relaxation

↑      ↑  
Elektron    Elektron

Bloch'sche Gleichungen

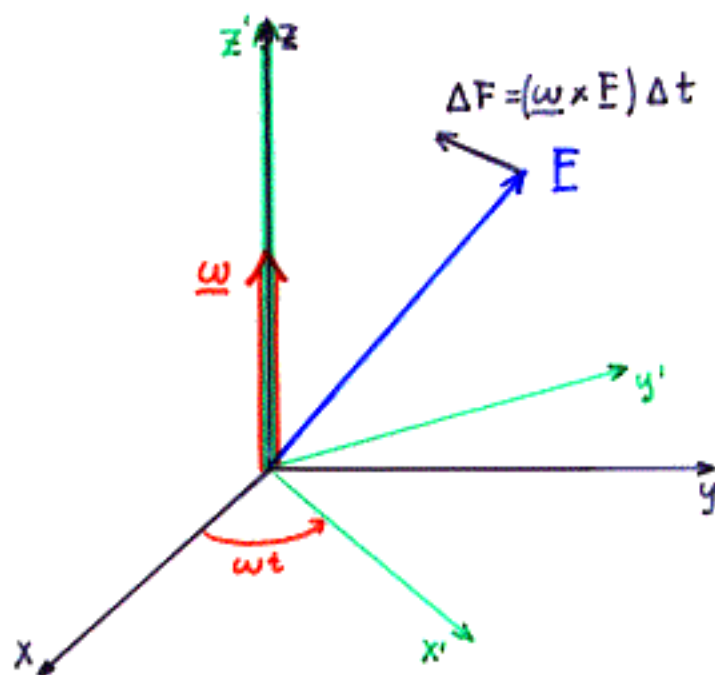
$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})_x - \frac{1}{T_2} M_x$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})_y - \frac{1}{T_2} M_y$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})_z + \frac{1}{T_1} (M_0 - M_z)$$

Lösung: im rotierenden Koordinatensystem.

## Übergang ins rotierende Koordinatensystem



Laborsystem:  $(x, y, z)$

Rotierendes System:  $(x', y', z')$

$$\left( \frac{d\underline{F}}{dt} \right)_{\text{rot}} = \left( \frac{d\underline{F}}{dt} \right)_{\text{fest}} - (\underline{\omega} \times \underline{F})$$

Bewegungsgleichung (ohne Relaxationsterme)

- im Laborsystem:

$$\left( \frac{d\underline{M}}{dt} \right)_{\text{fest}} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B})$$

- im rotierenden System:

$$\left( \frac{d\underline{M}}{dt} \right)_{\text{rot}} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B}) - (\underline{\omega} \times \underline{M}) =$$

$$= \gamma \left[ \underline{M} \times \underbrace{\left( \underline{B} + \frac{\underline{\omega}}{\gamma} \right)}_{\underline{B}_{\text{eff}}} \right]$$

Für  $\omega = \omega_L = -\gamma B$ : ( $\underline{B} \parallel \underline{\omega}$ )

$$\underline{B}_{\text{eff}} = 0$$

$$\left(\frac{d\underline{M}}{dt}\right)_{\text{rot}} = \gamma (\underline{M} \times \underline{B}_{\text{eff}}) = \underline{0}$$

Die Lösung der freien Bewegungsgleichung ist eine Präzession der Magnetisierung um das Magnetfeld  $\underline{B}$  mit der Kreisfrequenz  $\omega_L = \gamma B$  (Larmor-Präzession).

Statisches Feld + HF-Feld:

• im Laborsystem:

$$\underline{B} = \underline{B}_0 + B_1 \cos(\omega t) \underline{e}_x + B_1 \sin(\omega t) \underline{e}_y$$

• im rotierenden System (Rotationsfrequenz  $\equiv$  HF-Frequenz)

$$\underline{B} = \underline{B}_0 + B_1 \underline{e}_x'$$

$$\underline{B}_{\text{eff}} = (\underline{B}_0 - \underbrace{B_\omega}) \underline{e}_z + B_1 \underline{e}_x'$$

$:= -\frac{\omega}{\gamma}$

Lösung:  $\underline{B}_{\text{eff}}$  präzediert mit der Kreisfrequenz  $\omega$  um  $\underline{B}_0$ ;  $\underline{M}$  präzediert (nutiert) mit der Kreisfrequenz  $\gamma B_{\text{eff}}$  um  $\underline{B}_{\text{eff}}$ .

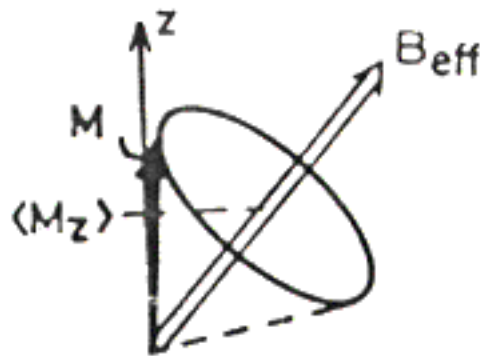
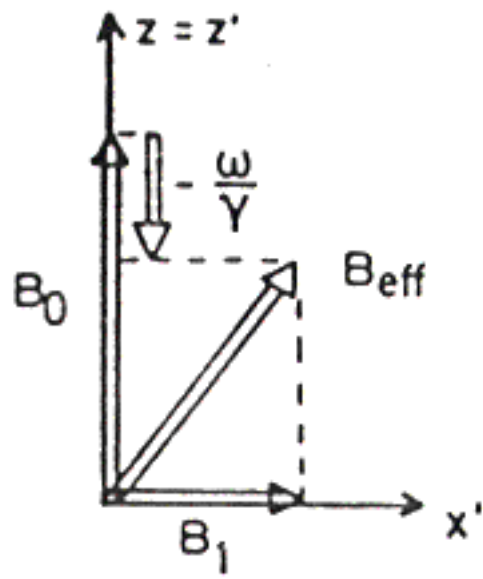


Abb. 6.3:  
 Darstellung von  $\vec{B}_{\text{eff}}$  im rotierenden Koordinatensystem. Im unteren Teil des Bildes ist die Präzession von  $M$  um das effektive Magnetfeld im rotierenden System dargestellt

Für  $\omega = \omega_L$  ist  $B_\omega = -\frac{\omega_L}{\gamma} = B_0$ .

Dann:  $B_{\text{eff}} = B_1 \underline{e}_{x'}$



$\langle M_z \rangle = 0 \Rightarrow$  Die Resonanz zerstört die Kernmagnetisierung.

Nachdem  $|B_1| \ll |B_0|$ , kann die Magnetisierung z.B. bei  $\omega = \omega_L$  um einen bestimmten Winkel ( $90^\circ$ ,  $180^\circ$ , u.s.w.) gedreht werden. Aus der Relaxation des Nicht-Gleichgewichtszustandes können  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden.

Statisches Feld + HF-Feld + Relaxation:

$\left[ ( )_{\text{rot}} \right] \rightarrow \sim$

$\tilde{B}_x = B_1$	$\omega_x = 0$
$\tilde{B}_y = 0$	$\omega_y = 0$
$\tilde{B}_z = B_0$	$\omega_z = \omega$

z.B.:

$$\frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \gamma (\tilde{M}_z \tilde{B}_x - \tilde{M}_x \tilde{B}_z) - (\omega_z \tilde{M}_x - \omega_x \tilde{M}_z) - \frac{1}{T_2} \tilde{M}_y$$

$$\frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \tilde{M}_z \underbrace{\gamma \tilde{B}_1}_{=:\omega_1} - \tilde{M}_x \underbrace{\gamma B_0}_{=:\omega_0} - \omega \tilde{M}_x - \frac{1}{T_2} \tilde{M}_y$$

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = (\omega - \omega_0) \tilde{M}_y - \frac{\tilde{M}_x}{T_2}$$

$$\frac{d\tilde{M}_y}{dt} = -(\omega - \omega_0) \tilde{M}_x - \omega_1 \tilde{M}_z - \frac{\tilde{M}_y}{T_2}$$

$$\frac{d\tilde{M}_z}{dt} = \omega_1 \tilde{M}_y - \frac{\tilde{M}_z - M_0}{T_1}$$

Langsamer Resonanzdurchgang (slow passage):

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{d\tilde{M}_z}{dt} \quad (\text{stationäre Lösung})$$

$$\tilde{M}_x = \frac{(\omega - \omega_0) \gamma B_1 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} M_0$$

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} M_0$$

$$\tilde{M}_z = \frac{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} M_0$$

Spezialfälle:

- $B_1 = 0$  :  $\tilde{M}_x = 0$   
 $\tilde{M}_y = 0$   
 $\tilde{M}_z = M_0$

- $|\omega - \omega_0| \gg \frac{1}{T_2}$  ;  $|\omega - \omega_0| \gg \gamma B_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$  :

$$\tilde{M}_x = 0$$

$$\tilde{M}_y = 0$$

$$\tilde{M}_z = M_0$$

- $\omega = \omega_0$  :

$$\tilde{M}_x = 0$$

$$\tilde{M}_y = \frac{1}{1 + \gamma B_1 T_1} M_0$$

$$\tilde{M}_z = \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 < M_0$$

In der Nähe der Resonanz dreht sich (im Laborsystem) ein großer Teil der Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene.

Nachweis: induzierte Wechselspannung in der ortsfesten Empfängerspule.

Phasempfindliche Verstärkung:  $\tilde{M}_x$  und  $\tilde{M}_y$  können getrennt nachgewiesen werden.

$$\tilde{M}_x = \gamma B_1 M_0 \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

Dispersionskurve

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma B_1 M_0}{T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

Absorptionskurve

mit

$$\Gamma = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$



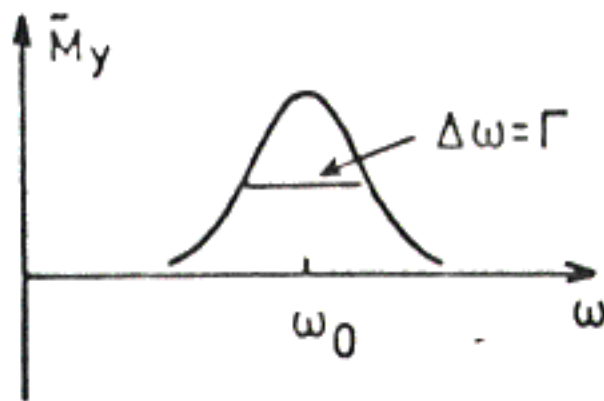
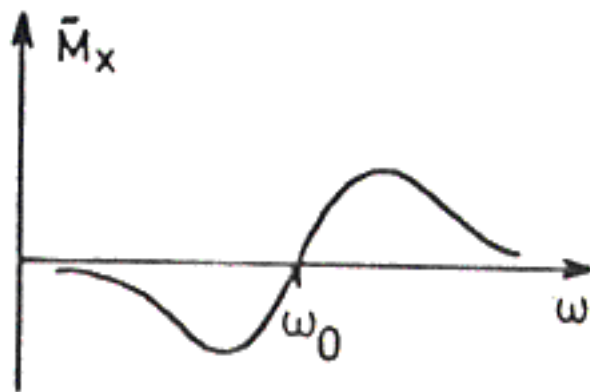


Abb. 6.5:

Dispersions- und Absorptionssignal von  $\tilde{M}_x$  und  $\tilde{M}_y$

ME: die Linienbreite wird durch die Kernlebensdauer bestimmt.

NMR: die Linienbreite wird durch die Relaxationszeiten bestimmt.

- Schwaches HF-Feld ( $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ ):

$$\Gamma = \frac{2}{T_2} \Rightarrow T_2 \text{ kann bestimmt werden.}$$

- Starkes HF-Feld ( $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ )

$$\Gamma = 2 \gamma B_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \Rightarrow T_2 \text{ kann bestimmt werden}$$

("power broadening")

## Experimentelle Anordnungen

Geeignet sind alle stabile (und u. U. auch radioaktive) Kerne mit  $I \geq 1/2$ .

- CW-NMR (continuous wave; stationär).  
 $B_1 \approx 10^{-2} \text{ T}$  (konstant) HF-Feld
- Gepulste NMR: Kurzes, starkes HF-Feld dreht die Magnetisierung in Nicht-Gleichgewichtszustand. Gemessen wird die freie Präzession und die Relaxation.

Tabelle 6.1: Eigenschaften einiger ausgewählter NMR-Kerne  
(Werte nach (LED 78))

Isotop	Natürliche Häufigkeit (%)	Spin I	$\mu$ ( $\mu_N$ )	Q (b)	NMR-Frequenz (MHz/Tesla)
$^1\text{H}$	99,985	1/2	+2,793	0	42,576
$^2\text{H}$	0,0148	1	+0,857	+0,00288	6,532
$^7\text{Li}$	92,5	3/2	+3,256	-0,4	16,545
$^{13}\text{C}$	1,11	1/2	+0,702	0	10,701
$^{19}\text{F}$	100	1/2	+2,629	0	40,076
$^{27}\text{Al}$	100	5/2	+3,642	+0,15	11,104
$^{31}\text{P}$	100	1/2	+1,132	0	17,256
$^{35}\text{Cl}$	75,77	3/2	+0,822	-0,082	4,177
$^{63}\text{Cu}$	69,2	3/2	+2,223	-0,21	11,296
$^{105}\text{Pd}$	22,2	5/2	-0,642	+0,8	1,957
$^{127}\text{I}$	100	5/2	+2,813	-0,79	8,576
$^{195}\text{Pt}$	33,8	1/2	+0,609	0	9,283
$^{207}\text{Pb}$	22,1	1/2	+0,593	0	9,040

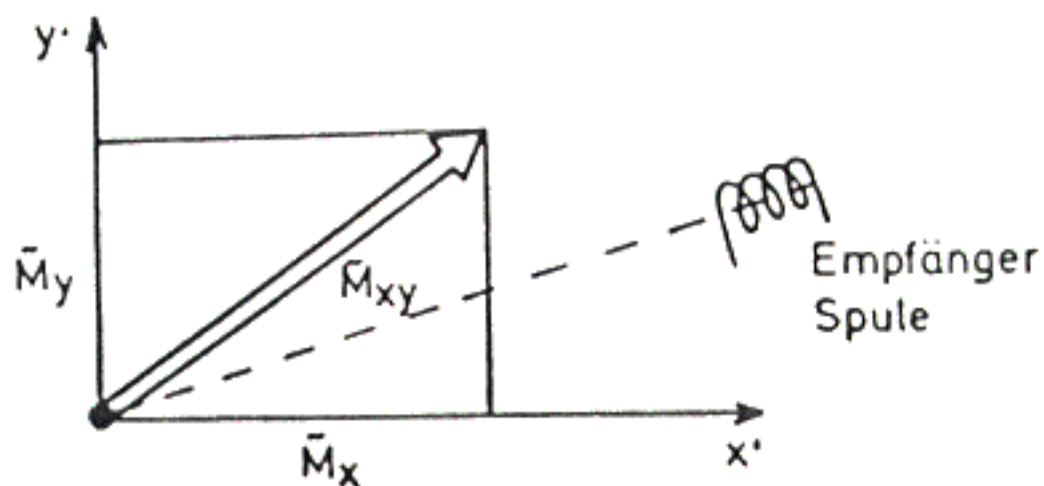


Abb. 6.4:  
 Magnetisierung in der  $x'$ - $y'$ -Ebene im rotierenden Koordinatensystem. Die Magnetisierung dreht sich mit der Frequenz  $\omega$  an der ortsfesten Empfängerspule vorbei

## CW-NMR: die stationäre Methode

Purcell-Methode: Empfängerspule  $\equiv$  Senderspule

Bloch-Methode: Empfängerspule und Senderspule getrennt.

B-Feld der Kernmagnetisierung:

$$\underline{B} = \mu_0 \underline{M}$$

Magnetische Fluß in der (Empfänger-)Spule:

$$\Phi = A \eta B_x$$

Spulenfläche

$\times$   
Windungszahl

Füllfaktor der Spule

Rücktransformation der Magnetisierung ins Laborsystem:

$$M_x(t) = \tilde{M}_x \cos \omega t - \tilde{M}_y \sin \omega t$$

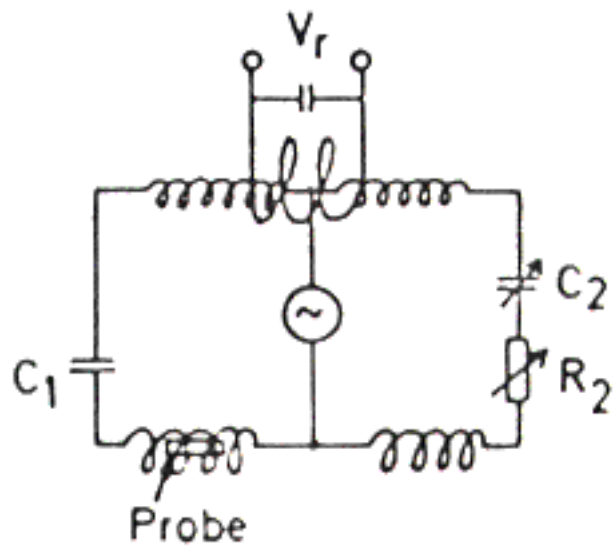
Induzierte Spannung:

$$V_r(t) = - \frac{d\Phi}{dt} = A \eta \mu_0 \omega (\tilde{M}_x \sin \omega t + \tilde{M}_y \cos \omega t)$$

↑                    ↑  
dispersiver    absorptiver

Anteil

(um  $90^\circ$  gegeneinander  
verschoben)



**Abb. 6.6:**

Purcell-Brücke zur Kompensation der Senderspannung. Die Brücke wird außerhalb der Kernresonanz auf Null abgeglichen

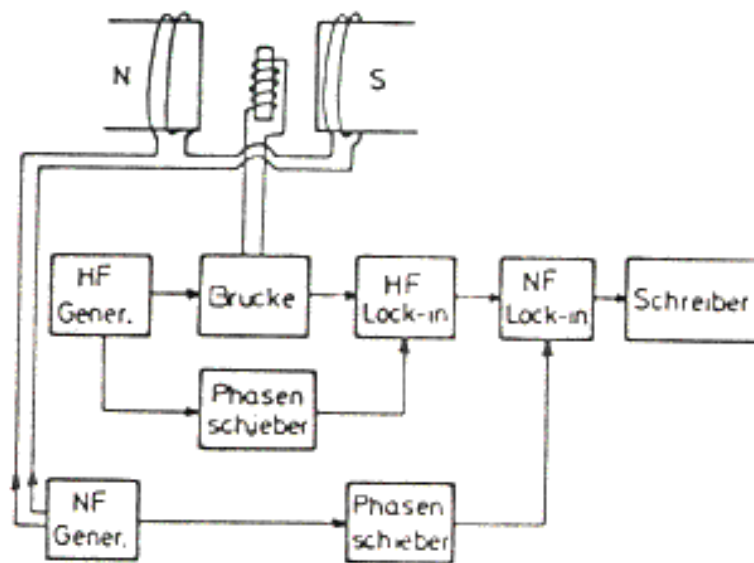


Abb. 6.7: Prinzip-Schaltbild einer NMR-Apparatur für die stationäre (CW) Methode. Weitere Erklärungen im Text

## Lock-in Verstärker

Kleine elektrische Signale, die von einem einstellbaren Parameter  $p$  abhängen, sollen bei Anwesenheit hoher Rauschspannungen gemessen werden.

$p$  wird periodisch moduliert:

$$p = p_0 + \Delta p \sin \omega_{\text{ref}} t$$

Signalspannung:

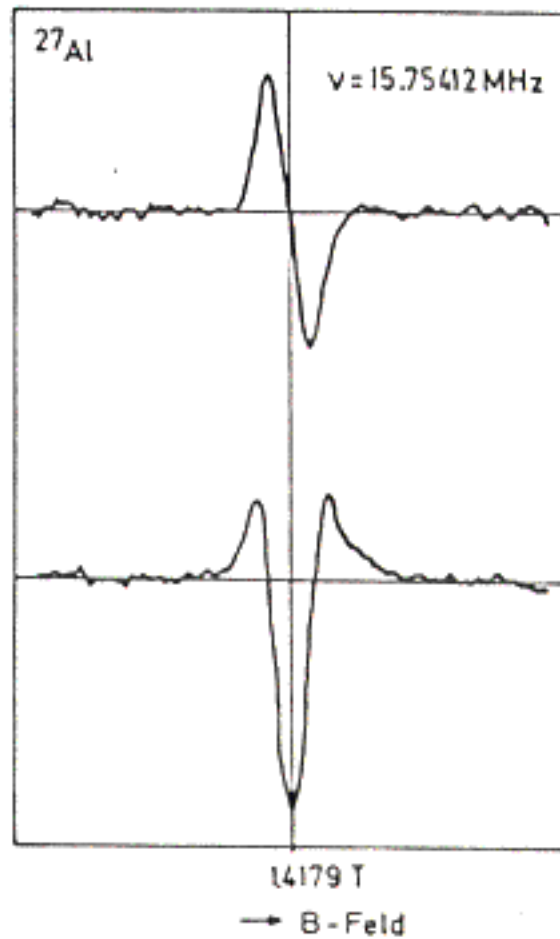
$$U_s(p, t) = U_s(p_0) + \left. \frac{\partial U_s}{\partial p} \right|_{p_0} \overbrace{\Delta p \sin \omega_{\text{ref}} t + \dots}^{p - p_0}$$

↑  
Ableitung angekettet  
(lock-in)

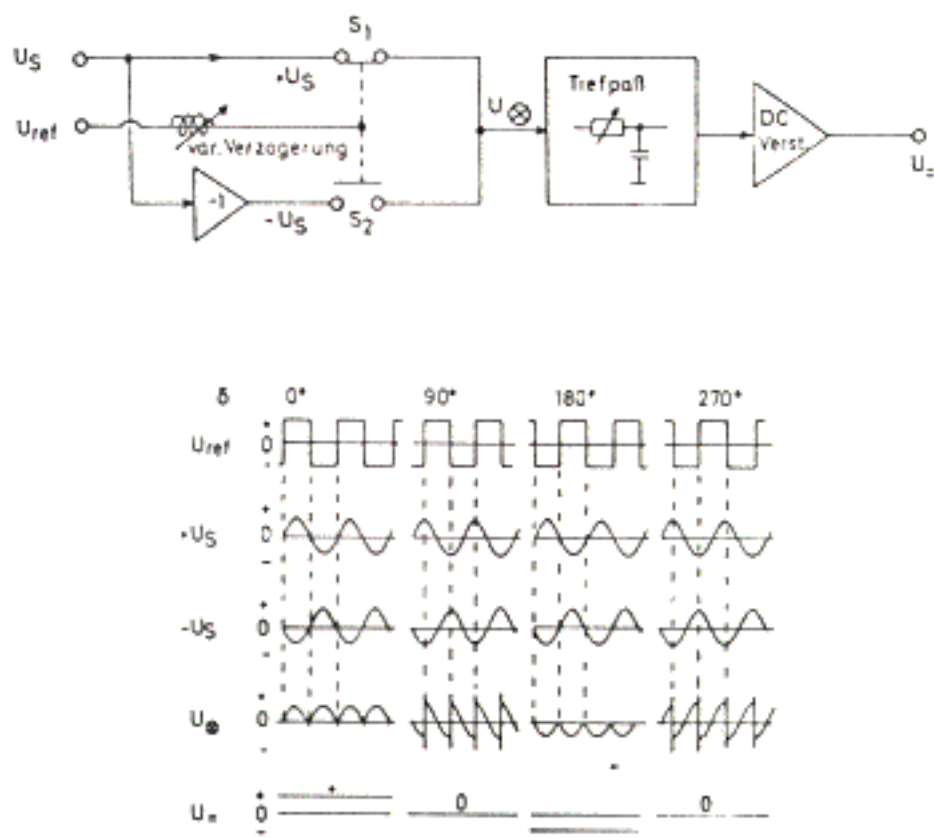
Hinter einem schmalen Bandfilter um  $\omega_{\text{ref}}$  erscheint nur noch  $\frac{\partial U_s}{\partial p}$  + die  $\omega_{\text{ref}}$ -Komponente des Rauschsignals.

$$\begin{aligned} U_{\otimes} &= [U_s(p, t) + \overset{\text{Rauschen}}{\uparrow} U_R(t)] U_{\text{ref}} = \\ &= \left[ U_s(p_0) + \frac{\partial U_s}{\partial p} \Big|_{p_0} \Delta p \sin \omega_{\text{ref}} t + \dots \right] \cdot \\ &\quad \cdot \left[ \sin(\omega_{\text{ref}} t + \delta) + \frac{1}{3} \sin 3(\omega_{\text{ref}} t + \delta) + \dots \right] \\ &\quad \text{Fourier-Reihe der periodischen Rechteckfunktion} \end{aligned}$$





**Abb. 6.8:**  
 Absorptions- und Disper-  
 sionssignal der  $^{27}\text{Al}$ -Re-  
 sonanz. Hier sind die  
 differenzierten Signale  
 gezeigt (STA 32)



**Abb. 6.9:** Oben: Ersatzschaltbild eines Lock-in-Verstärkers. Wenn die Referenzspannung  $U_{ref}$  positiv ist, wird Schalter  $S_1$  geschlossen, im umgekehrten Fall  $S_2$ . Unten: Spannungsverlauf für verschiedene Phasenbeziehungen zwischen Signalspannung  $U_S$  und Referenzspannung  $U_{ref}$ , wobei  $U_S$  die Frequenz von  $U_{ref}$  besitzen soll

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [-\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$$

$$U_{\otimes} \approx U_s(p_0) \sin(\omega_{\text{ref}} t + \delta) + U_R(t) \sin(\omega_{\text{ref}} t + \delta) -$$

$$- \frac{\partial U_s}{\partial p} \Big|_{p_0} \frac{\Delta p}{2} \cos(2\omega_{\text{ref}} t + \delta) + \underbrace{\frac{\partial U_s}{\partial p} \Big|_{p_0} \frac{\Delta p}{2} \cos \delta}_{\text{DC-Anteil}}$$

### Gepulste Kernresonanz

Drehung der Magnetisierung um Winkel  $\alpha$  bei  $\omega = \omega_L$ :

$$\alpha = \gamma B_1 \underbrace{t_p}_{\substack{\uparrow \\ \text{Dauer des HF-Impulses}}}$$

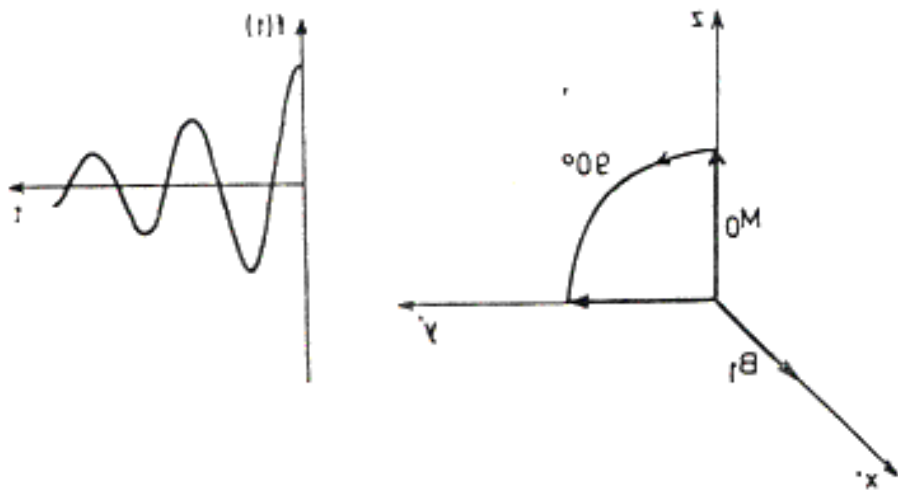
Nach Abschalten des HF-Feldes: freier Induktionszerfall.

CW-NMR: im Frequenzbereich

Gepulste NMR: im Zeitbereich

Verteilung der B-Felder  $\Rightarrow$  nicht alle Spins landen in der x-y-Ebene  $\Rightarrow$  kein vollständiger Beitrag zum freien Induktionszerfall.

Abb. 6.10: Darstellung eines  $90^\circ$ -Impulses (linke Seite) und des nachfolgenden freien Induktionszerfalls (rechte Seite)



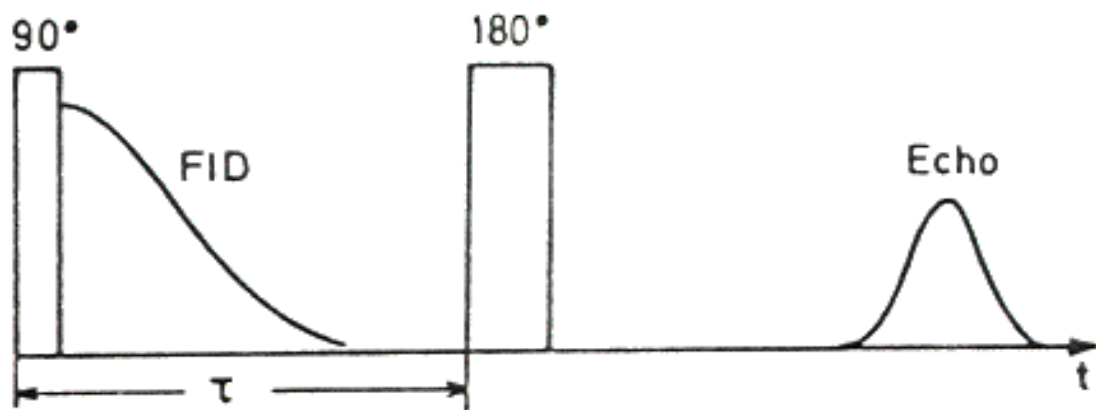


Abb. 6.12: Prinzip der Spin-Echo-Methode. Nach einem  $90^\circ$ -Puls zerfällt die transversale Magnetisierung durch freien Induktionszerfall (FID). Nach der Zeit  $\tau$  werden durch einen  $180^\circ$ -Puls alle Spins umgedreht, danach erhält man nach der Zeit  $2\tau$  das Echo, d.h. alle Spins sind wieder in Phase

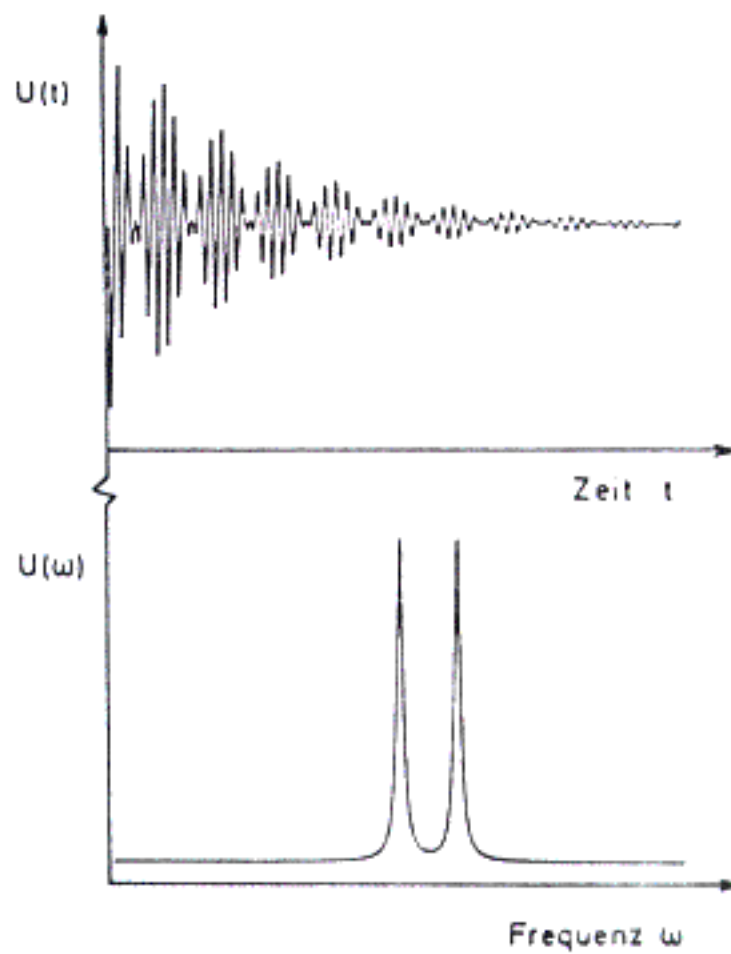


Abb. 6.11:  
 Interferogramm von zwei  
 freien Induktionszerfäll-  
 len. Darunter ist das zu-  
 gehörige Fourier-Spektrum  
 dargestellt (HOL 83)

"Voller" Beitrag zum freien Induktionszerfall:

$$2\pi\Delta := |\omega_L - \omega| \ll \gamma B_1$$

Für  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ :

$$\gamma B_1 = \frac{\pi}{2 t_p}$$

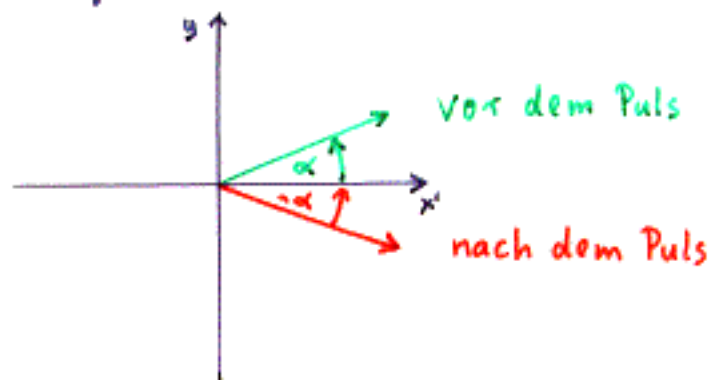
$$t_p \ll \frac{1}{4\Delta}$$

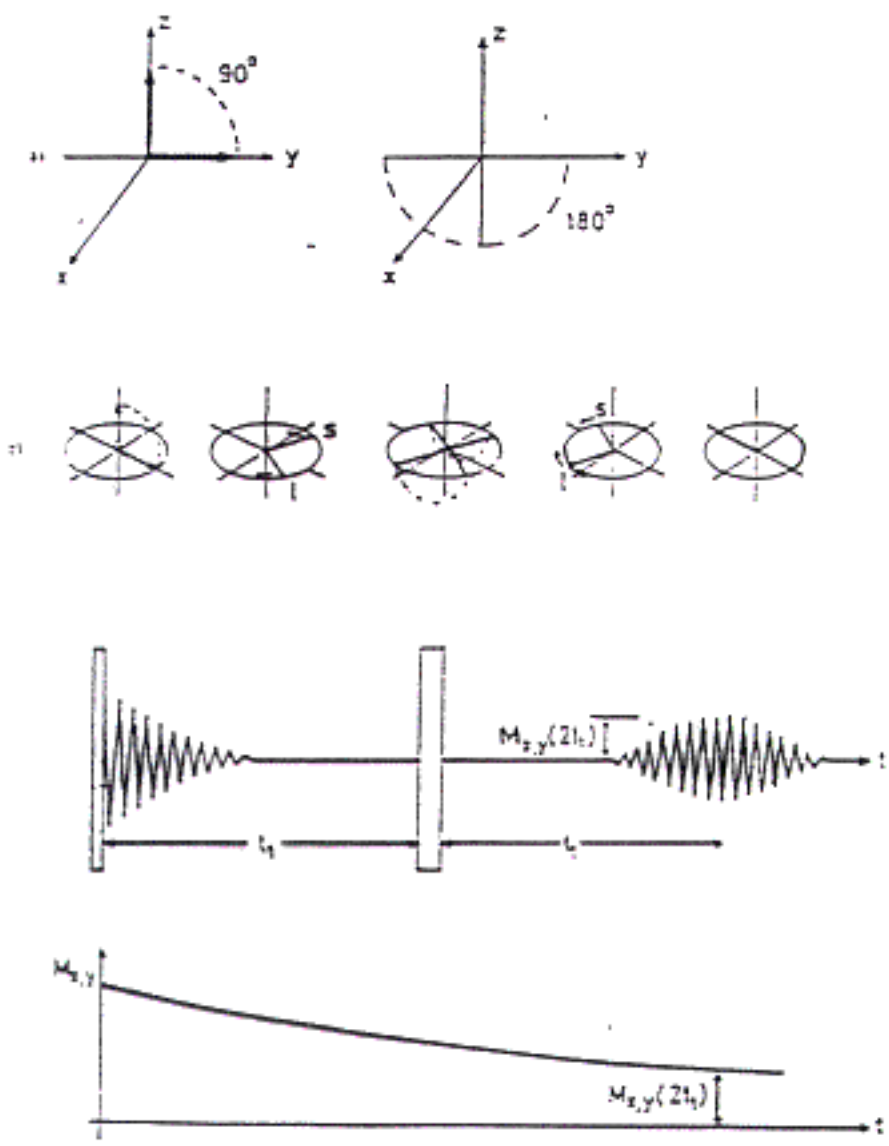
Fourier-Transformierte des Zeitspektrums: Frequenzspektrum.  
Deshalb: Impuls-FT-NMR-Spektroskopie.

- Vorteile:
- gute Statistik
  - gezieltes Impuls-Programm

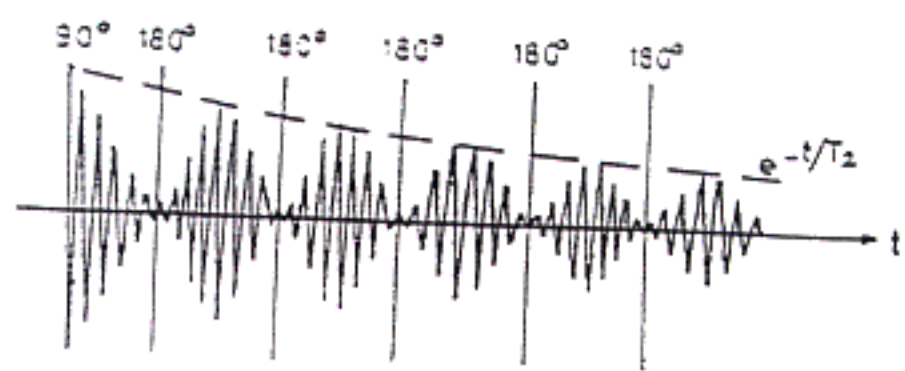
### Spin-Echo

Nach dem freien Induktionszerfall (aber noch vor  $T_2$ ) werden die Spins durch einen  $180^\circ$ -Puls umgedreht.



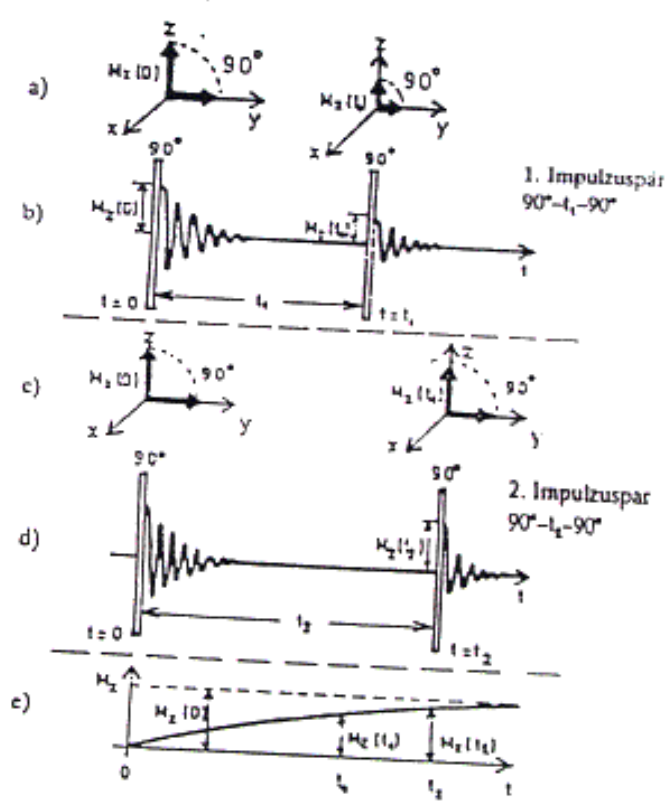


1.5. ábra Spin-echo módszer és alkalmazása  $T_2$  mérésre.  
 A b) sor forgó koordináta-rendszerben ábrázolja a spineket

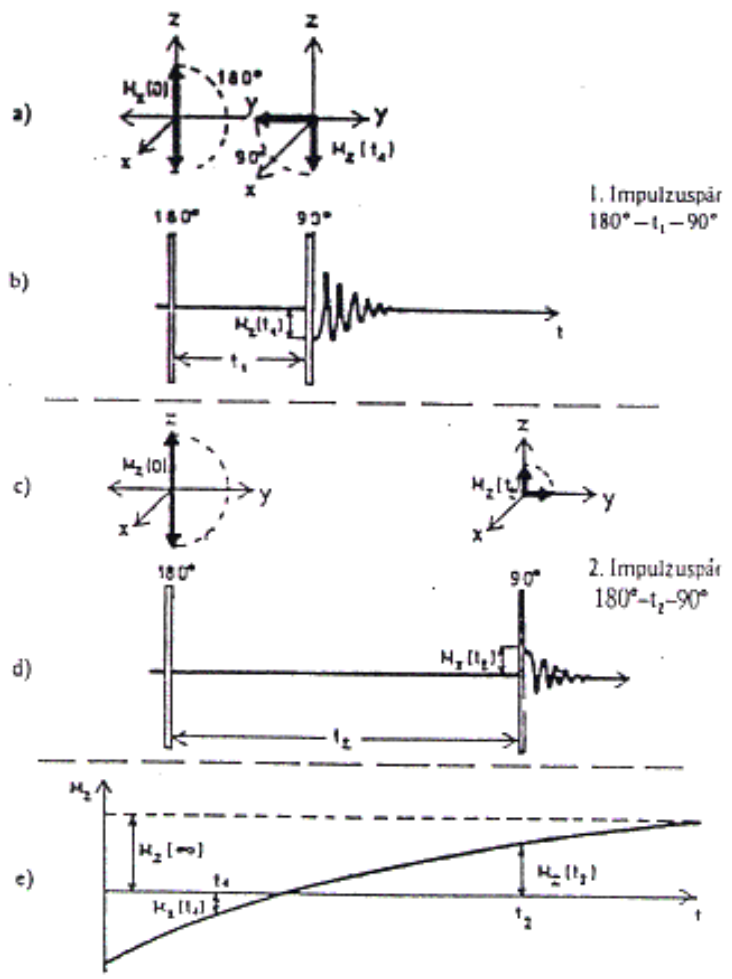


1.6. ábra Carr – Purcell impulzuskombináció és spin-echo jelek  $T_2$  méréshez





1.3. ábra  $T_1$  mérés  $90^\circ-90^\circ$  impulzuskombinációval



1.4. ábra  $T_1$  mérés  $180^\circ-90^\circ$  impulzuskombinációval

12. Vorlesung

28. 2. 1991

## Chemische Verschiebung

Diamagnetische Moleküle: im Grundzustand:

$$L = 0, S = 0$$

Im angelegten Magnetfeld  $\underline{B}_0$  in nullter Näherung keine induzierte Felder am Kernort.

Es wird doch eine geringfügige ( $\Delta B/B_0 \approx 10^{-5}$ ) Verschiebung des Magnetfeldes, deren Größe für die chemische Bindung charakteristisch ist, beobachtet:

$$B_{\text{Kern}} = (1 - \sigma) B_0$$

chemische  
Verschiebung

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P$$

diamagnetische  
Abschirmung

$$\sigma_D < 0$$

Dipolfeld der induzierten  
paramagnetischen Momente

$$\sigma_P > 0$$

Mit hochauflösender NMR ( $\Delta\omega/\omega \approx 10^{-12}$ ) gut meßbar.

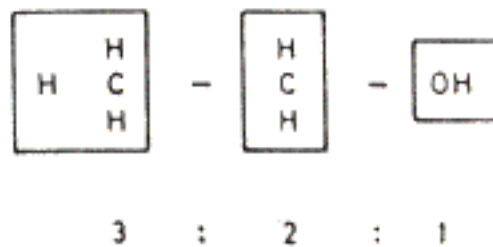
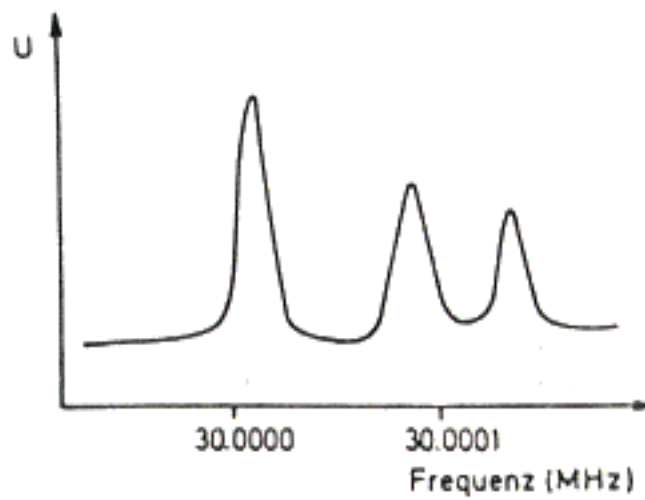


Abb. 6.13:  
 Protonen-NMR-Resonanz von  
 Äthylalkohol. Darunter  
 ist die Strukturformel  
 angegeben. Man erkennt  
 drei nicht-äquivalente H-  
 Positionen

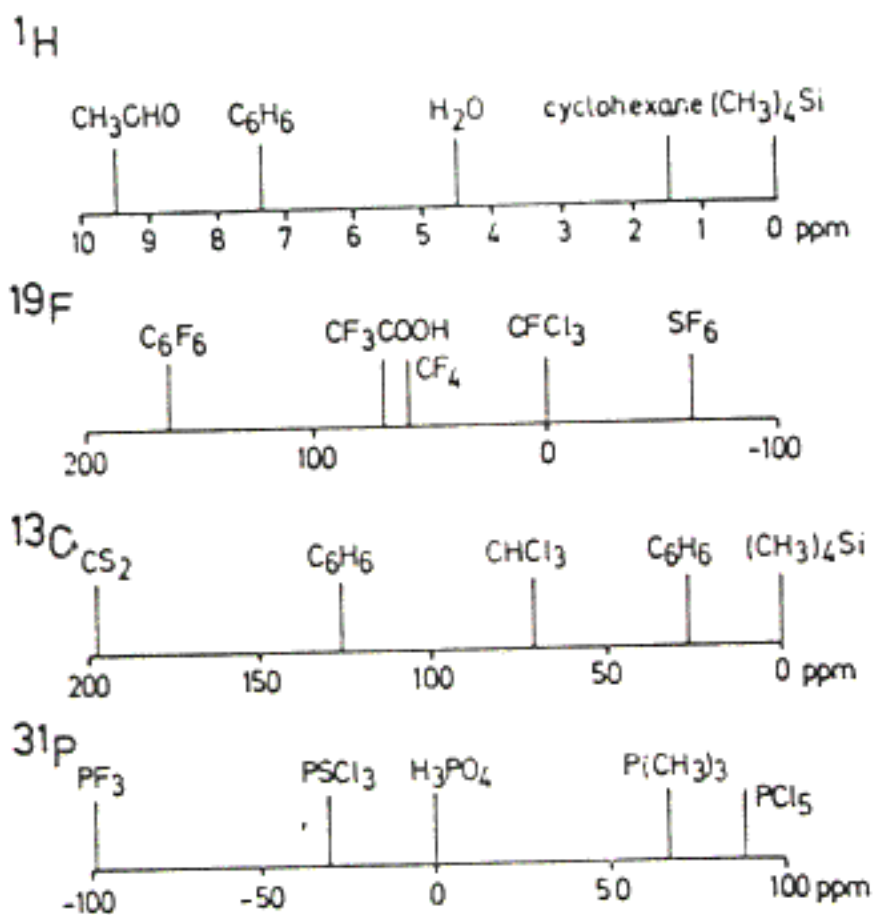


Abb. 6.14: Typische chemische Verschiebungen (in ppm) für die NMR-Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  (JAR 81)

# Hamilton-Operator der Elektronen



$$\underline{B}_\mu = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\underline{\mu} \times \underline{r}^2 - 3(\underline{\mu} \cdot \underline{r}) \underline{r}}{r^5}$$

Vektorpotential des  $B_0$ -Feldes (Coulomb-Eichung):

$$\underline{A}_0 = \frac{1}{2} (\underline{B}_0 \times \underline{r})$$

Vektorpotential des  $B_\mu$ -Feldes:

$$\underline{A}_\mu = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\underline{\mu} \times \underline{r})$$

Gesamt-Vektorpotential:

$$\underline{A} = \underline{A}_0 + \underline{A}_\mu = \left( \frac{1}{2} \underline{B}_0 + \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \underline{\mu} \right) \times \underline{r}$$

Gesamt-Hamilton-Operator:

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p} + e\underline{A})^2 - eU(\underline{r}) =$$

↑ Elektronenmasse      ↑ Molekulpotential

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{2m_e} (\hat{p} \underline{A} + \underline{A} \hat{p}) + \frac{e^2}{2m_e} \underline{A}^2 - eU(\underline{r})$$

$$\hat{p} \underline{A}(\underline{r}) \Psi(\underline{r}) = -i\hbar \nabla [\underline{A}(\underline{r}) \Psi(\underline{r})] =$$

$$= -i\hbar \underbrace{(\nabla \underline{A}(\underline{r})) \Psi(\underline{r})}_{=0} + \underline{A}(\underline{r}) \underbrace{(-i\hbar \nabla \Psi(\underline{r}))}_{\hat{p}}$$

$$\hat{p} \underline{A} = \underline{A} \hat{p}$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - eU(\underline{r})}_{\text{ungestörter Hamilton-Operator } \hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e}{2m_e} [2 \underline{A} \hat{\underline{p}} + e \underline{A}^2]}_{\text{Störoperator } \hat{H}_1}$$

$$\begin{aligned} 2 \underline{A} \hat{\underline{p}} &= \left[ \left( \underline{B}_0 + \frac{\mu_0}{2\pi r^3} \underline{\mu} \right) \times \underline{r} \right] \hat{\underline{p}} = \\ &= \left( \underline{B}_0 + \frac{\mu_0}{2\pi r^3} \underline{\mu} \right) (\underline{r} \times \hat{\underline{p}}) = \\ &= \left( \underline{B}_0 + \frac{\mu_0}{2\pi r^3} \underline{\mu} \right) \hat{\underline{l}} \end{aligned}$$

Störoperator für mehrere Elektronen:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$\hat{H}_1 = \sum_j \frac{\mu_B}{\hbar} \left( \underline{B}_0 + \frac{\mu_0}{2\pi r_j^3} \underline{\mu} \right) \hat{\underline{l}}_j + \frac{m_e \mu_B^2}{2\hbar^2} \left[ \left( \underline{B}_0 + \frac{\mu_0}{2\pi r_j^3} \underline{\mu} \right) \times \underline{r}_j \right]^2$$

$[(\underline{a} + \underline{b}) \times \underline{c}]^2$

$$\text{für } L=0 \quad \begin{cases} \underline{B}_0 \sum_j \hat{\underline{l}}_j \sim \text{Hüllen-Zeeman-Effekt} \\ \underline{\mu} \sum_j \frac{1}{r_j^3} \hat{\underline{l}}_j \sim \text{HyperfeinWW vom Bahndrehimpuls der Elektronen} \end{cases}$$

$$\underline{B}_0 \underline{\mu} \sim \text{Hyperfein WW vom induzierten magnetischen Moment der Elektronen}$$

$$[(\underline{a} + \underline{b}) \times \underline{c}]^2 = [(\underline{a} + \underline{b}) \times \underline{c}] [(\underline{a} + \underline{b}) \times \underline{c}] =$$

$$= [\underline{a} \times \underline{c}]^2 + 2(\underline{a} \times \underline{c})(\underline{b} \times \underline{c}) + [\underline{b} \times \underline{c}]^2$$

$\sim B_0 \mu$



$$\hat{H}_1^D = \sum_j \frac{m_e \mu_B^2}{2\hbar^2} \cdot 2(\underline{B}_0 \times \underline{r}_j) \cdot \frac{\mu_0}{2\pi r_j^3} (\underline{\mu} \times \underline{r}_j)$$

•  $(\underline{B}_0 \times \underline{r}_j)(\underline{\mu} \times \underline{r}_j) = (\underline{B}_0 \underline{\mu}) r_j^2 - (\underline{r}_j \underline{\mu})(\underline{B}_0 \underline{r}_j) =$

[angenommen, daß  $\underline{B}_0 \parallel \underline{\mu} \parallel z$ ]

$$= B_0 \mu_z r_j^2 - z_j \mu_z B_0 z_j = \mu_z B_0 (r_j^2 - z_j^2) = \mu_z B_0 (x_j^2 + y_j^2)$$

$$E_1^D = \int \Psi^* \hat{H}_1^D \Psi d^3 r =$$

•  $= \mu_z B_0 \left[ \frac{m_e \mu_0 \mu_B^2}{2\pi \hbar^2} \sum_j \int \Psi_j^* \frac{x_j^2 + y_j^2}{r_j^3} \Psi_j d^3 r \right]$

$\sigma_D > 0$

$E_1^D$  nimmt mit zunehmendem  $B_0$  zu  $\Rightarrow$   
Diamagnetismus

Für sphärische Symmetrie ( $s$ -Elektronen):

$$\left\langle \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{3} \langle r^{-3} \rangle$$

$$\sigma_D(s) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4m_e \mu_B^2}{3\hbar^2} \langle r^{-3} \rangle$$

Entspricht dem elektronischen Diamagnetismus.



Paramagnetischer Beitrag in Störungsrechnung 2. Ordnung:

$$\Delta = \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{H}_1 | n \rangle \langle n | \hat{H}_1 | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$|0\rangle$ : Grundzustand

$|n\rangle$ : angeregter Zustand

Davon Terme, die  $\underline{B}_0$  und  $\underline{\mu}$  linear enthalten:

$$E_1^p = \sum_{n,j,k} \frac{\langle 0 | \frac{\mu_B}{\hbar} \underline{B}_0 \cdot \hat{\underline{l}}_k | n \rangle \langle n | \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\mu_0}{2\pi r_j^3} \underline{A} \cdot \hat{\underline{l}}_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} =$$

[angenommen, daß  $\underline{B}_0 \parallel \langle \underline{\mu} \rangle \parallel \hat{z}$ ]

$$= -\mu_z B_0 \frac{\mu_0 \mu_B^2}{2\pi \hbar^2} \underbrace{\sum_n \frac{\langle 0 | \sum_k \hat{l}_{kz} | n \rangle \langle n | \sum_j r_j^{-3} \hat{l}_{jz} | 0 \rangle}{E_n - E_0}}_{\sigma_p}$$

Entspricht dem Van Vleck'schen Paramagnetismus.

Die chemische Verschiebung stammt von Magnetfeldern induzierter außernuklearer Elektronenmomente.

## Knight-Shift in Metallen

Verschiebung der NMR-Linie aufgrund **polarisierter Leitungselektronen**.

Entspricht (d.h. unmittelbare Folge) der Pauli'schen Spinsuszeptibilität.

## Pauli'sche Spinsuszeptibilität

- Zustandsdichte des freien Elektronengases:

$$D(E) = \frac{3N}{2 E_F^{3/2}} E^{1/2}$$

↑  
Elektronendichte

↑  
Fermi-Energie

Im angelegten Magnetfeld  $B_0$  werden die Spin-auf- und Spin-ab-Bänder gegeneinander verschoben.

- Dichte der Elektronen  $\mu_s$  parallel zu  $B_0$ :

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B_0}^{\infty} f(E) D(E + \mu_B B_0) dE$$

Fermi-Dirac Verteilung;

für  $k_B T \ll E_F$ :

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E < E_F \\ 0 & \text{für } E > E_F \end{cases}$$

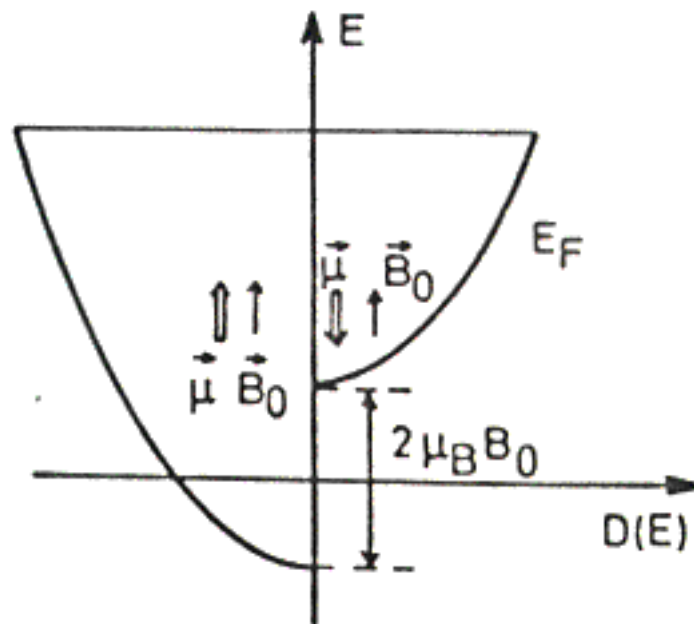


Abb. 6.15:  
 Verschiebung der Energiebänder im äußeren Feld  $\vec{B}_0$   
 (für freies Elektronengas)

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B_0}^{E_F} D(E + \mu_B B_0) dE =$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{E_F + \mu_B B_0} D(E') dE' =$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{E_F} D(E') dE' + \frac{1}{2} \int_{E_F}^{E_F + \mu_B B_0} D(E') dE' =$$

$\approx D(E_F)$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{E_F} D(E') dE' + \frac{1}{2} \mu_B B_0 D(E_F)$$

$$N_- = \frac{1}{2} \int_0^{E_F} D(E') dE' - \frac{1}{2} \mu_B B_0 D(E_F)$$

Die Magnetisierung:

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \mu_B^2 B_0 D(E_F) = \frac{3N\mu_B^2}{2E_F} B_0 = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} B_0$$

Pauli'sche Spinsuszeptibilität:

$$\chi_P = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \mu_0 \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F}$$

- temperatur-unabhängig
- um  $\frac{9T}{2T_F}$  kleiner, als die paramagnetische Suszeptibilität gebundener Elektronen.

Spinpolarisation:

$$\langle S_z \rangle = \frac{M}{N \gamma_e} = \frac{\chi_p B_0}{\mu_0 N \gamma_e} = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2 B_0}{\gamma_e k_B T_F}$$

$$\gamma_e = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} = \frac{2 \mu_B}{\hbar} \text{ für } g_e = 2$$

$\underline{S}$  erzeugt ein Magnetfeld  $\underline{B}_s$  am Kernort.

- Dipol-Dipol-WW

Magnetisches Moment  $\underline{\mu}_s = \gamma_e \underline{S}$  außerhalb des Kernvolumens ( $l \neq 0$ ):

$$\underline{B}_s (l \neq 0) = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_e \underbrace{\frac{3(\underline{S} \cdot \underline{r}) \underline{r} - \underline{S} r^2}{r^5}}$$

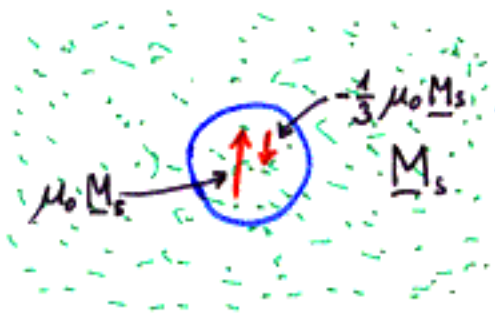
= 0 für s-Elektronen

(wegen sphärischer Symmetrie)

- Fermi-Kontakt-WW

Elektronenspin-Magnetisierung:

$$\underline{M}_s = \gamma_e \underline{S} |\Psi(\underline{r})|^2$$



$$\underline{B}_s = \mu_0 \underline{M}_s - \frac{1}{3} \mu_0 \underline{M}_s = \frac{2}{3} \mu_0 \underline{M}_s$$

↑  
Die Elektronen  
kommen mit  
dem Kern in  
Berührung...

↑  
... und dringen  
sogar ein.

$$\underline{B}_s(l=0) = \frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e |\Psi(0)|^2 \underline{S}$$

Der Hamilton-Operator der Hyperfeinwechselwirkung:

$$\hat{H}_{hf} = - \gamma_N \underline{I} \underline{B}_s =$$

$$= - \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_N \gamma_e \left[ \frac{3(\underline{S} \cdot \underline{r})(\underline{r} \cdot \underline{I}) - (\underline{S} \cdot \underline{I}) r^2}{r^5} + \frac{8\pi}{3} |\Psi(0)|^2 (\underline{S} \cdot \underline{I}) \right]$$

Fermi-Kontakt-Term:

↓  
 $\delta(\underline{r})$

$$\hat{H}_{\text{Fermi}} = - \underbrace{\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_N \gamma_e \hbar^2 |\Psi(0)|^2}_{\text{Hyperfein-WW-Konstante}} \underline{S} \cdot \underline{I}$$

Hyperfein-WW-Konstante

$a$

Knight-Shift (im starken Magnetfeld:  $|\gamma_e S_z B_0| \gg |\mathcal{H}_{hf}|$ )

$$\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0 \quad |B_s(l \neq 0)| \ll |B_s(l=0)|$$

$$K = \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta B}{B} = \frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e |\psi(0)|^2 \frac{\langle S_z \rangle}{B_0}$$

$$K = \frac{2}{3} \chi_p \frac{|\psi(0)|^2}{N}$$

Verstärkungsfaktor =

$$= \frac{\text{Elektronendichte am Kernort}}{\text{Mittlere Elektronendichte}}$$

Knight-Shift: Maß für die **relative** Elektronendichte am Kernort in **Metallen**.

Isomerieverschiebung } : Maß für die **absolute** Elektronendichte am Kernort.  
Hyperfein-WW-Konstante }

$$K = \frac{a \chi_p}{\mu_0 N \gamma_e \gamma_N \hbar^2}$$

Typische Werte:  $\pm 10^{-3} \dots 10^{-2}$

• Beispiel: Sprun-Gitter-Relaxation durch Selbstdiffusion

Fluktuierender Beitrag zum Magnetfeld stammt von Dipolfeldern der Nachbarn.

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\tau_{\infty}} e^{-Q/k_B T}$$

Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion

mittlere Verweilzeit auf einem Gitterplatz      mittlere Verweilzeit bei  $T = \infty$  ( $\sim 1/\text{Phononenfrequenz}$ )

Verteilung der Verweilzeiten:

$$P(\tau) = P_0 e^{-|\tau|/\bar{\tau}}$$

Verteilung der Sprungfrequenzen:

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \frac{2P_0}{\pi} \frac{\bar{\tau}}{1 + \omega^2 \bar{\tau}^2}$$

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  des B-Feldes ist modellabhängig, aber  $\tau_c \approx \bar{\tau}$ .



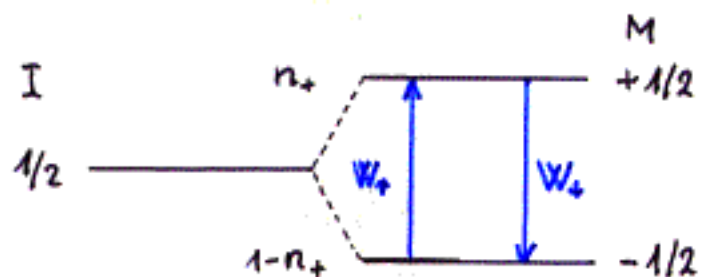
## Spin-Gitter-Relaxation

Übergänge zwischen M-Zuständen: Energieaustausch.

Kopplung zwischen Kernspin und Gitter: über magnetischen Fluktuationen, die mit den Gitterschwingungen verbunden sind.

- $\frac{1}{T_1} \sim$  Beitrag der Fluktuationen um  $\omega = \omega_0$ .

Annahme:  $I = 1/2$



$$\frac{dn_+}{dt} = -n_+ W_- + (1-n_+) W_+ =$$

$$= -n_+ (W_- + W_+) + W_+$$

$$n_+ = n_+^0 e^{-t/T_1} + C$$

$$-\frac{1}{T_1} n_+^0 e^{-t/T_1} = (-n_+^0 e^{-t/T_1} - C)(W_- + W_+) + W_+ =$$

$$= -(W_+ + W_-) n_+^0 e^{-t/T_1} - \underbrace{C(W_- + W_+) + W_+}_{=0, \text{ wenn}}$$

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = W_+ + W_- = 2W}$$

$$C = \frac{W_+}{W_- + W_+}$$

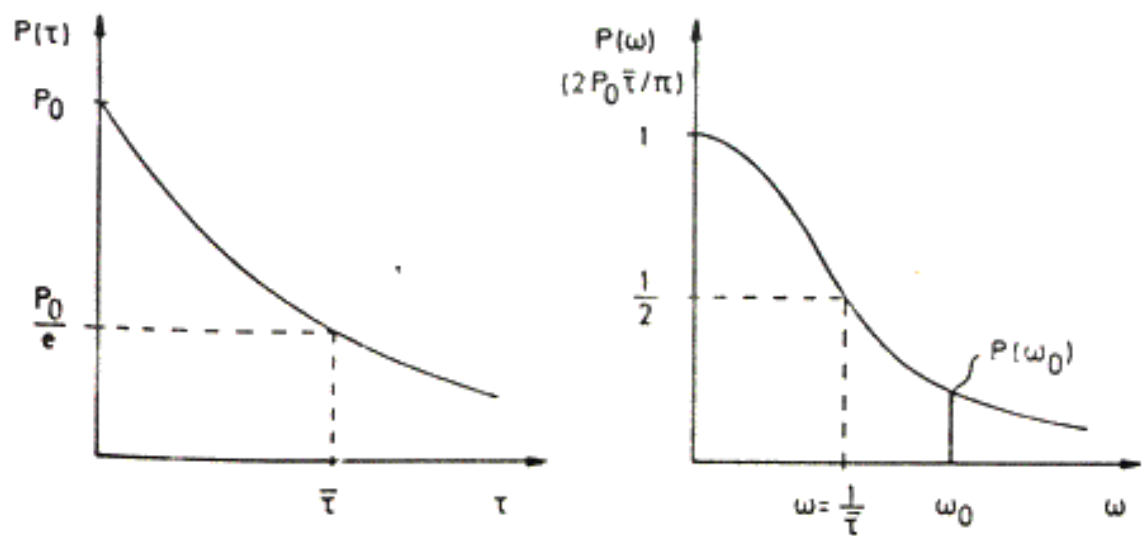


Abb. 6.16: Verteilung der Verweilzeiten zwischen zwei Sprüngen (links) und die entsprechende Verteilung der Sprungfrequenzen (rechts) für die atomare Selbstdiffusion

Übergänge zwischen den beiden M-Zuständen werden durch den senkrechten Komponenten des fluktuierenden Dipolfeldes bei  $\omega = \omega_0$  induziert.

$$\frac{1}{T_1} \sim \underbrace{(B_0)^2}_{\sim \text{Energie}} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$$

$\sim$  Energie

- $\frac{1}{T_1}$  ist maximum für  $\tau_c = 1/\omega_0$

[Unterschied zum ME und PAC: die Elektron spin - Gitter - Relaxationszeit  $\tau_R \sim \tau_c$ ]

- Für  $\omega_0 \tau_c \gg 1$  (d.h. bei niedrigen Temperaturen):

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{1}{\tau_c} \sim e^{-Q/k_B T}$$

- Für  $\omega_0 \tau_c \ll 1$  (d.h. bei hohen Temperaturen):

$$\frac{1}{T_1} \sim \tau_c \sim e^{Q/k_B T}$$

Ähnlich für  $T_2 \Rightarrow$  "motional narrowing"

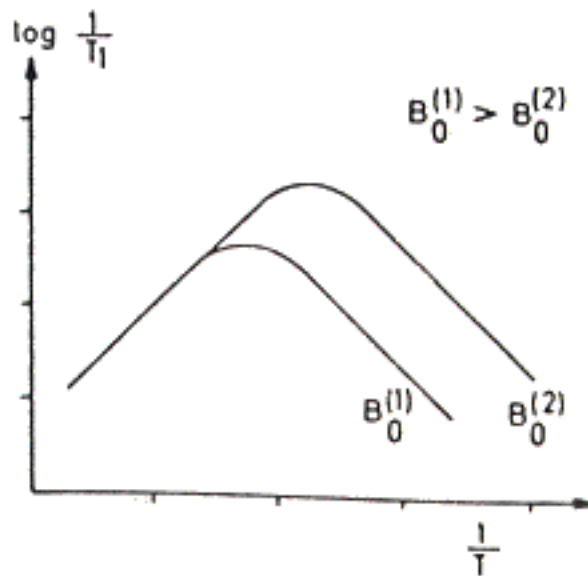


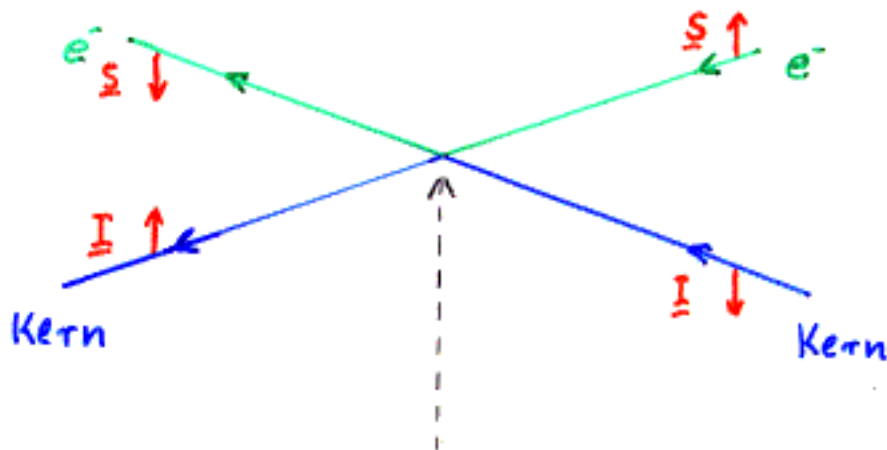
Abb. 6.17:

Zusammenhang (schematisch) der Relaxationsrate  $1/T_1$  mit der reziproken Temperatur bei der atomaren Selbstdiffusion für zwei verschiedene externe  $B_0$ -Felder. Die Äste der Kurven haben gerade die Steigung  $-Q/k_B$  oder  $+Q/k_B$  (Gl. (6.80) und (6.81))

- Beispiel: Spin-Gitter-Relaxation in Metallen:

Korringa-Relation

Streuung von Leitungselektronen am Spin des Kerns:



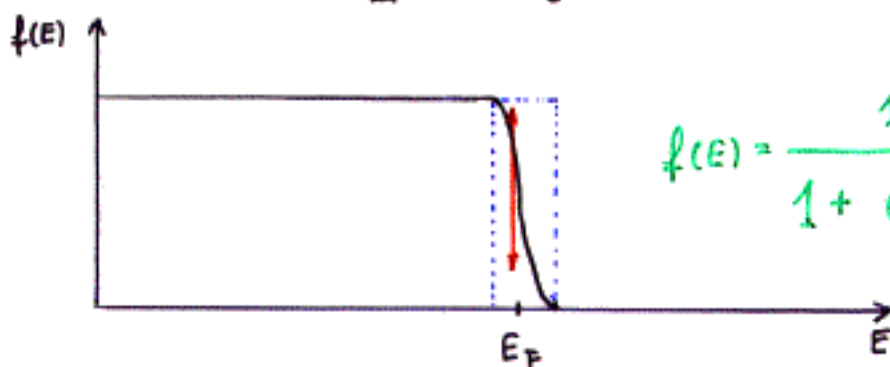
$$\hat{H}_{hf} = -\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_N \gamma_e |\phi(0)|^2 \underline{S} \underline{I}$$

normiert auf 1 Elektron/Einheitsvolumen

Energieübertrag:  $\Delta E = \hbar [\omega_L(\text{Kern}) - \omega_L(\text{Elektron})] \approx 10^{-4} \text{ eV}$

$$\Delta E \ll E_F \approx 1 \text{ eV}$$

$$\Delta E \ll k_B T \approx 10^{-2} \text{ eV}$$



$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}$$

Nur Elektronen in der Nähe der Fermi-Kante können am Streuprozess teilnehmen.

$$\boxed{\frac{1}{T_2} \sim f(E) [1 - f(E')] = E' \propto E}$$

$$= \frac{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}\right)^2} =$$

$$= -k_B T \frac{df(E)}{dE} \approx$$

$$\approx \boxed{k_B T \delta(E - E_F)}$$

Übergangswahrscheinlichkeit (goldener Regel):

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{hf} | i \rangle|^2$$

$$|i\rangle = |+, -\rangle$$

$$|f\rangle = |- , + \rangle$$

Kern Elektron

$$\hat{H}_{hf} = -\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_N \gamma_e |\phi(0)|^2 \left[ \hat{I}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+) \right]$$

$$W(|+, -\rangle \rightarrow |- , + \rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{2}{3} \mu_0 \gamma_N \gamma_e \right)^2 |\phi(0)|^4 \frac{\hbar^4}{4}$$

Gesamte Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W_{\uparrow(+)} = D(E) f(E) D(E') (1 - f(E')) W(|+, -\rangle \rightarrow |- , + \rangle) =$$

$$= D(E_F)^2 k_B T W(|+, -\rangle \rightarrow |- , + \rangle)$$

$$\frac{1}{T_1} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{2}{3} \mu_0 \sigma_N \sigma_e \right)^2 |\phi(0)|^4 \frac{\hbar^4}{4} D(E_F)^2 k_B T =$$

$$= \frac{4\pi}{9} \mu_0^2 \sigma_N^2 \sigma_e^2 \hbar^3 |\phi(0)|^4 D(E_F)^2 k_B T$$

Für freies Elektronengas:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{4} \mu_0^2 \sigma_N^2 \sigma_e^2 \hbar^3 |\psi(0)|^4 \frac{T}{T_F} \frac{1}{k_B T_F}$$

- mit  $\psi(x) = \sqrt{N} \phi(x)$
- Korringa - Relation

Knight - Shift:

$$K = \frac{2}{3} \chi_p \frac{|\psi(0)|^2}{N} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 |\psi(0)|^2}{k_B T_F}$$

$$T_1 T = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left( \frac{\sigma_e}{\sigma_N} \right)^2 \frac{1}{K^2}$$

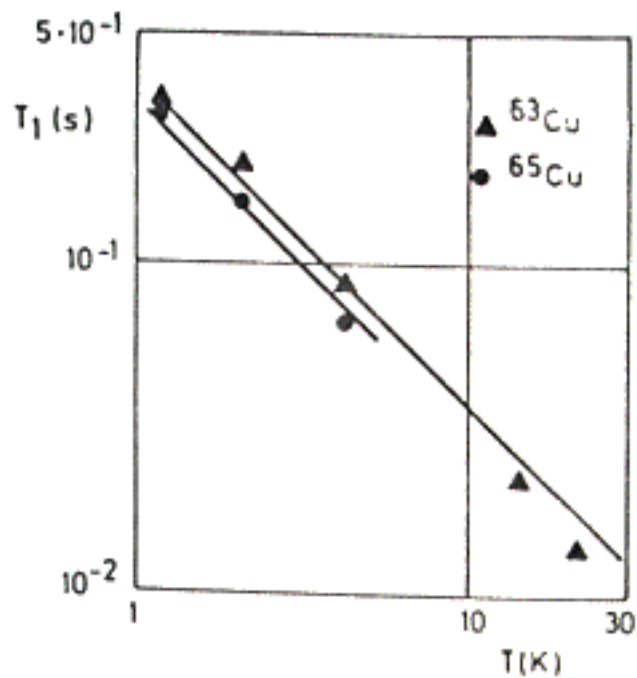


Abb. 6.18:

Relaxationszeit  $T_1$  für  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  in metallischem Kupfer als Funktion der Temperatur in einer log-log-Darstellung. Die eingezeichneten Geraden haben die Steigung  $-1$  und bestätigen damit die Beziehung  $T_1 \propto 1/T$  (BLO 49)



## NMR mit radioaktiven Kernen

Konventionelle NMR: Anzahl der Kerne  $\geq 10^{14}$

Die in einem PAC- oder PAD-Experiment entstandene ungleiche M-Bevölkerung kann mit NMR zerstört werden. Anzahl der Kerne  $\approx 10^6$

- Kernreaktionen: polarisierte Protonen,  
Deuteronen,  
Neutronen.
- Beispiel:  $\beta$ -NMR mit polarisierten Neutronen.  
Einschränkung für die Lebensdauer: der Kernzustand muß einige Larmor-Präzessionen im  $B_1$ -Feld überleben.

$$|\omega_1| \tau_N \gg 1 \Rightarrow \gamma B_1 \tau_N \gg 1$$

$$\uparrow \lesssim 2 \text{ mT}$$

$$\tau_N = 10^{-9} \text{ s} \dots 10 \text{ s}$$

- Beispiel: Selbstdiffusion von  $^7\text{Li}$ -Kernen im Li-Metall  
 $^7\text{Li} (n, \gamma) ^8\text{Li}$       Meßwert:  $A = A_0 e^{-t/T_1}$   
 $\uparrow \beta\text{-aktiv}$        $\uparrow \beta\text{-Asymmetrie}$

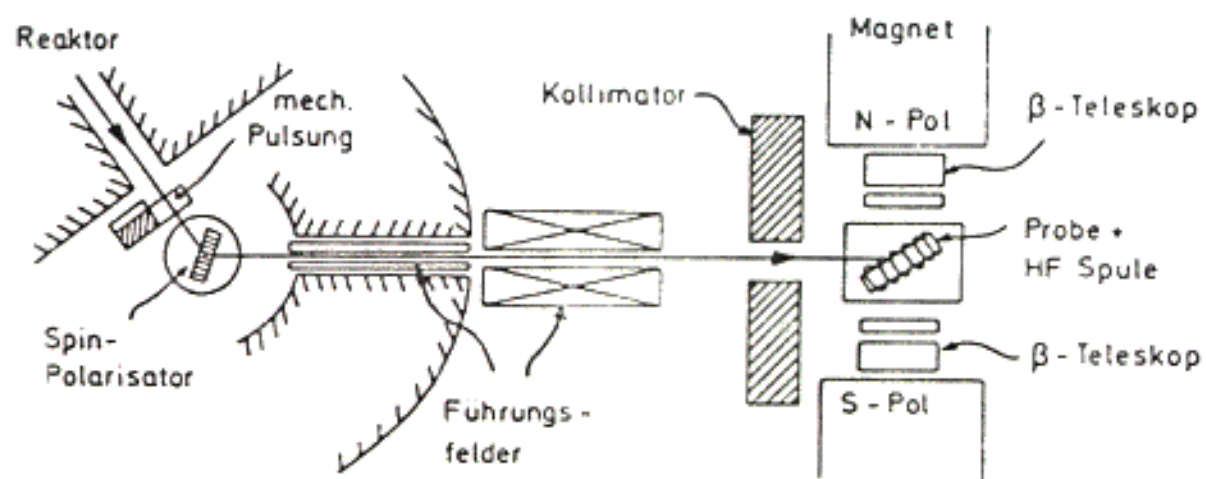
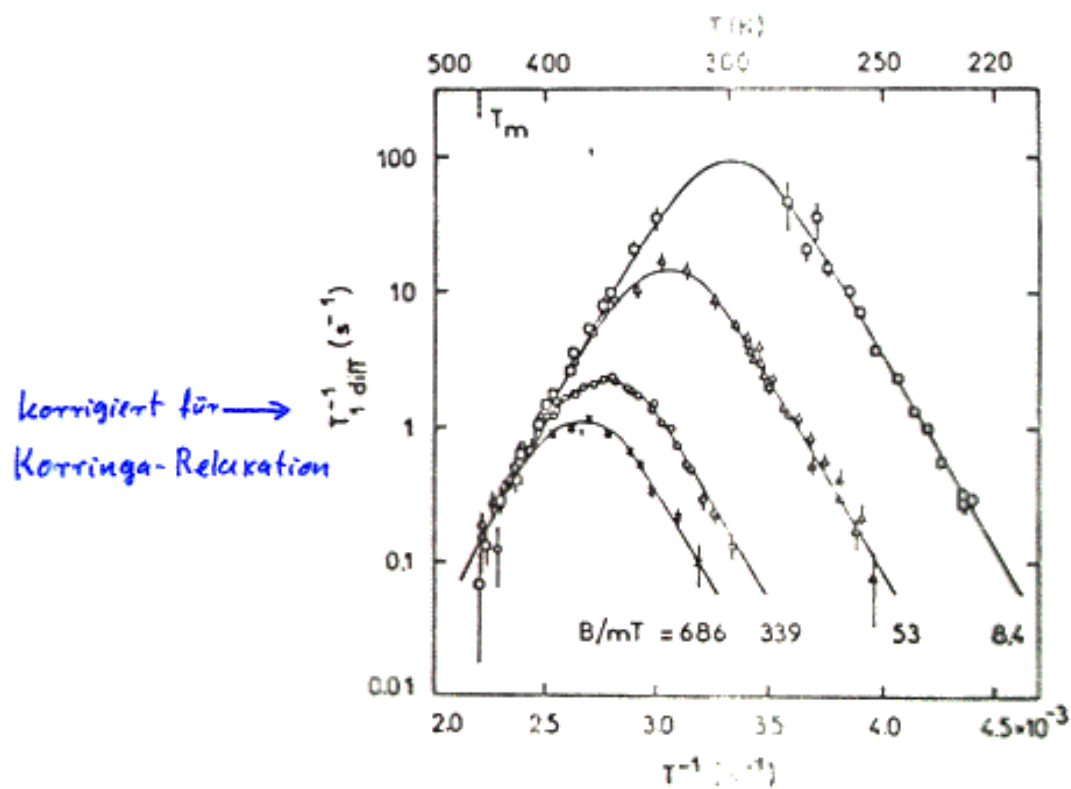


Abb. 6.19: Schematischer Aufbau für ein  $\beta$ -NMR-Experiment an Kernen, die durch Einfang polarisierter, thermischer Neutronen erzeugt werden. Nach (WIN 71)



Aktivierungsenergie:  
 $Q = (0.57 \pm 0.02) \text{ eV}$

**Abb. 6.20:** Spin-Gitter-Relaxationsrate durch Selbstdiffusion von  ${}^6\text{Li}$  in Li-Metall als Funktion der reziproken Temperatur für verschiedene externe  $B_0$ -Felder (HEI 85)