

1 Einleitung

Die Untersuchung von Grundzuständen kondensierter Materie leistet einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften von Festkörpern. Die Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger Proben oder neuer Materialsysteme, sowie die Verbesserung von Messmethoden führt immer wieder dazu, dass neuartige Grundzustände entdeckt und studiert werden können. Dabei sind die Bedingungen, bei denen besonders interessante und exotische Grundzustände stabilisiert werden können, oft sehr stringent.

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie ist als Methode lokaler Sonden ideal geeignet, um mikroskopische Informationen zum Beispiel über die Paarkopplungsmechanismen in exotischen, supraleitenden Phasen zu gewinnen. Die für diese Arbeit relevanten Grundlagen dieser Methode werden in Kapitel 2 gegeben.

Grundzustände im Übergangsbereich zwischen einer schwachen, langreichweitigen Quasiteilchenkopplung nach der Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS) [1] und einem Bose-Einstein-Kondensat (BEC) [2, 3] stark gebundener Teilchen sind von besonderem Interesse, da die Wechselwirkungen der Quasiteilchen in diesem Regime sehr stark sind. Typischerweise werden Grundzustände im BCS-BEC-Übergang in ultrakalten Fermigasen untersucht, da diese sich bei genügend tiefer Temperatur durch ein externes Magnetfeld als Kontrollparameter von einem Zustand in den anderen überführen lassen [4]. Einer der entscheidenden Unterschiede der BCS- und BEC-artigen Teilchenkopplung ist die Kondensationstemperatur T^* der Quasiteilchen. Im BCS-Grenzfall entspricht die Kondensationstemperatur der Cooper-Paare der kritischen Temperatur T_c der supraleitenden Phase, wobei die Fermitemperatur T_F in Supraleitern typischerweise 3 bis 5 Größenordnungen über T_c liegt. Im Gegensatz dazu kann T^* im BEC-Fall weit oberhalb der Übergangstemperatur zum Bose-Einstein-Kondensat liegen, T_F und T_c liegen dabei in derselben Größenordnung.

Im eisenbasierten Supraleiter FeSe ist $T_c/T_F \approx 0,2$, die Fermienergie E_F und die supraleitende Energielücke Δ_{s1} liegen auf der gleichen Größenskala. In einer Studie zur Supraleitung in FeSe wurde bei externen Magnetfeldern, die in der Größenordnung der Fermienergie liegen, eine nahezu temperaturunabhängige

Anomalie in Messungen der thermischen Leitfähigkeit beobachtet [5]. Diese supraleitende Hochfeldphase wird mit dem BCS-BEC-Übergangsbereich assoziiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Hochfeldphase mittels Kernmagnetresonanz-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kapitel 3 dargestellt.

Eine weitere supraleitende Phase, die experimentell bisher wenig untersucht ist, ist der Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO)-Zustand. Hierbei handelt es sich um eine spezielle supraleitende Phase, die bereits 1964 durch Peter Fulde und Richard A. Ferrell sowie durch Anatoly Larkin und Yuri Ovchinnikov theoretisch vorhergesagt wurde [6, 7]. Ursprünglich wurde der Einfluss ferromagnetischer Verunreinigungen auf eine supraleitende Phase untersucht, wobei festgestellt wurde, dass Supraleitung unter bestimmten Voraussetzungen auch bei Magnetfeldern, die das Pauli-paramagnetische Limit überschreiten, stabilisiert werden kann. Dabei zeigt sich, dass der supraleitende Ordnungsparameter im Realraum eine Modulation erfährt. Damit die FFLO-Phase stabilisiert werden kann, werden supraleitende Materialien benötigt, deren orbital limitierendes Feld $\mu_0 H_{\text{orb}}$ das Pauli-limitierende Feld $\mu_0 H_{\text{Pauli}}$ übersteigt. Des Weiteren muss die mittlere freie Weglänge der Quasiteilchen groß gegenüber der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge sein. Eine anisotrope Fermifläche begünstigt die Stabilisierung einer FFLO-Phase, ist aber keine zwingende Voraussetzung.

Der experimentelle Nachweis des FFLO-Zustandes gelang an den organischen Supraleitern κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ und β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ mehr als 40 Jahre nach seiner Vorhersage [8–11]. Die mikroskopische Untersuchung der FFLO-Phase in der zweitgenannten Verbindung ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Mit einem sehr großen Verhältnis von $\mu_0 H_{\text{orb}}$ zu $\mu_0 H_{\text{Pauli}}$ und einer sehr großen Anisotropie der Fermifläche bieten die verfügbaren, hochreinen β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃-Einkristalle ideale Voraussetzungen, um einen FFLO-Zustand zu stabilisieren. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung ¹³C-angereicherter Proben werden in Kapitel 4 dargestellt. Insbesondere stand hierbei das Studium der Modulation des supraleitenden Ordnungsparameters sowie dessen Einfluss auf die statische und dynamische Spinsuszeptibilität im Vordergrund. Des Weiteren wurde der Verlauf der Phasengrenze zwischen normalleitender und FFLO-Phase sowie eine Überhöhung der Spingitter-Relaxationsrate im Bereich des trikritischen Punktes untersucht.

2 Experimentelle Methode und Versuchsaufbau

2.1 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Entdeckung der magnetischen Kernresonanz 1946 durch Purcell, Pound und Torrey und unabhängig davon durch Bloch, Hansen und Packard im gleichen Jahr, sowie die theoretische Beschreibung durch Felix Bloch kann als Geburtsjahr der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR, aus dem Englischen *Nuclear Magnetic Resonance*) betrachtet werden [12–14]. Neben der Festkörperphysik findet sie Anwendung in der Chemie und Biologie zur Untersuchung von Molekülstrukturen und -dynamik, oder als bildgebendes Verfahren in der Medizin.

Die NMR bietet die Möglichkeit, die magnetische Umgebung spezifischer Kerne, den sogenannten Sondenkernen, mittels der Wechselwirkung mit den umgebenden Elektronen und Kernen zu untersuchen. Wie die Mößbauer-Spektroskopie, Myon-Spin-Rotation oder die Elektronen-Spin-Resonanz gehört die NMR zu den Techniken der lokalen Sonden und ermöglicht mikroskopische Untersuchungen zum Beispiel der Magnetisierung und der Suszeptibilität.

Das folgende Kapitel ist eine Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Kernspinresonanz-Spektroskopie und basiert auf verschiedenen Lehrbüchern sowie ausgewählten Dissertationen [15–19].

2.1.1 Grundlagen der NMR

Ein einzelner Kernspin

Der Gesamtdrehimpuls \vec{I} eines Kerns wird im allgemeinen auch als Kernspin bezeichnet. Isotope, die sowohl eine gerade Anzahl an Protonen als auch eine gerade Anzahl an Neutronen aufweisen, haben einen Kernspin $\vec{I} = 0$. Häufig gilt jedoch für die bekannten Isotope $\vec{I} \neq 0$. Diese Kerne mit $\vec{I} \neq 0$ werden als

NMR-aktiv bezeichnet. Der Kernspin ist mit dem kernmagnetischen Moment $\vec{\mu}$ verknüpft, das proportional zu dem Spin ist:

$$\vec{\mu} = \frac{g\mu_N}{\hbar} \vec{I} = \gamma_N \vec{I}. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet g den isotopenspezifischen, effektiven g -Faktor, μ_N das Kernmagneton und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Diese Vorfaktoren werden in dem ebenfalls isotopenspezifischen gyromagnetischen Verhältnis γ_N zusammengefasst.

Das magnetische Moment eines Kerns koppelt durch die Zeeman-Wechselwirkung an ein externes Magnetfeld \vec{B}_0 . Diese Kopplung an ein statisches Magnetfeld entlang der z -Achse mit einer Aufspaltung der Energieniveaus in $2I + 1$ Zustände wird durch den folgenden Hamiltonian beschrieben:

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \vec{B}_0 = -\gamma_N B_0 \hat{I}_z. \quad (2.2)$$

Mit den Eigenwerten $\hbar m$ des Spinoperators in z -Richtung \hat{I}_z erhält man nun die korrespondierenden, äquidistanten Energieniveaus:

$$E_m = -\gamma_N B_0 \langle I, m | \hat{I}_z | I, m \rangle = -\gamma_N \hbar m B_0, \quad (2.3)$$

wobei $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ die magnetische Quantenzahl repräsentiert. Da nur Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ erlaubt sind, muss das System für einen solchen Übergang eine Energie $\Delta E = \hbar \omega_L$ absorbieren, wobei

$$\omega_L = \gamma_N B_0 \quad (2.4)$$

die sogenannte Larmor-Frequenz ist.

Das Kernspinensemble

Die vorangegangenen Betrachtungen gelten für einen einzelnen Kernspin. Da die Detektion eines einzelnen Kerns nicht möglich ist und reale Systeme typischerweise aus einer Vielzahl von Kernen bestehen, wird im Weiteren das Kernspinensemble betrachtet. Ohne externes Magnetfeld ist die Besetzung der Energieniveaus durch die Kernspins des Ensembles gleichverteilt. Das Anlegen eines externen Magnetfeldes führt zur Aufspaltung der Energieniveaus, wobei diese Niveaus entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt sind:

$$P(m) = \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

Diese ungleiche Besetzung der Energieniveaus führt zu einer Polarisation der Kernspins und damit zu einer Nettomagnetisierung M_z :

$$M_z = N\gamma_N \langle \hat{I}_z \rangle = N\gamma_N \frac{\sum_{m=-I}^{m=+I} \hbar m \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{\sum_{m=-I}^{m=+I} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)} \approx \frac{N\gamma_N^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0 = \chi_N H_0. \quad (2.6)$$

Dabei beschreibt N die Dichte der Kernspins und χ_N die statische nukleare Suszeptibilität.

Obwohl die Spinpolarisation sehr klein ist, ist der Unterschied der Besetzung der Energieniveaus ausreichend, um diesen mittels NMR messen zu können. Zwar kann das Signal eines einzelnen Kernspins nicht gemessen werden, allerdings ist die Kernmagnetisierung M_z messbar. Da das Kernmagneton drei Größenordnungen kleiner als das Bohrsche Magneton μ_B ist, und quadratisch in γ_N eingeht, ist eine Konsequenz von Gleichung (2.6), dass auch die Kernsuszeptibilität sehr viel kleiner ist als die elektronische Suszeptibilität. Die nuklearen und elektronischen Spins sind über Hyperfeinwechselwirkungen aneinander gekoppelt. Für die Anwendung der NMR ist der große Unterschied zwischen Kern- und elektronischer Suszeptibilität essentiell. Die Sondenkerne fungieren als lokale Sonde, um die Hyperfeinfelder am Kernort zu messen. Die Eigenschaften des elektronischen Spinsystems können durch Beobachtung des Verhaltens der Kernspins untersucht werden, wobei der Einfluss des nuklearen Spinsystems auf die elektronischen Spins vernachlässigbar klein ist.

2.1.2 Hyperfeinwechselwirkungen

In den bisherigen Betrachtungen wurde $\omega_L = \gamma_N B_0$ angenommen. Durch die Wechselwirkung der Sondenkerne mit ihrer magnetischen Umgebung kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Diese Wechselwirkungen werden als Hyperfeinwechselwirkungen bezeichnet und können in zwei Kategorien unterteilt werden. Zum einen sind dies Wechselwirkungen mit der elektronischen Umgebung und anderen Kernspins, zum anderen Wechselwirkungen des Kernquadrupolmoments. Da letzteres nur für Sondenkerne mit $\vec{I} > 1/2$ von Bedeutung ist und in der vorliegenden Arbeit nicht relevant ist, soll diese Art der Wechselwirkung hier nur genannt sein.

Im Grenzfall großer äußerer Magnetfelder ($|\mathcal{H}_Z| \gg |\mathcal{H}_{\text{hf}}|$) bekommt der Hamiltonian folgende Form:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{hf}} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{N-e} + \mathcal{H}_{N-N}, \quad (2.7)$$

wobei \mathcal{H}_{N-e} die Wechselwirkung der Kernspins mit der elektronischen Umgebung und \mathcal{H}_{N-N} die Wechselwirkung zwischen den Kernspins beschreibt.

Der Hamiltonian der Hyperfeinwechselwirkungen lässt sich schreiben als:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -\gamma_{\text{N}} \vec{I}(\vec{K}) \vec{B}_0, \quad (2.8)$$

wobei \vec{K} der Knight-Verschiebungs-Tensor ist.

Dieser Tensor wurde 1949 durch W. D. Knight beschrieben und repräsentierte ursprünglich nur die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Kernspins und den Leitungselektronen. Knight beobachtete, dass die spektralen Linien eines Metalls viel stärker verschoben waren als die Linien ihrer nichtmagnetischen Salze [20]. Die stärkere Verschiebung hat ihren Ursprung darin, dass die Kernspins in Metallen in einem externen Magnetfeld an die Pauli-Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen koppeln:

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{\mu_0 M_e}{B_0} = \mu_0 \frac{3N_e \mu_{\text{B}}^2}{2k_{\text{B}} T_{\text{F}}}, \quad (2.9)$$

mit der elektronischen Magnetisierung M_e , der Fermitemperatur $T_{\text{F}} = E_{\text{F}}/k_{\text{B}}$, der Elektronendichte N_e , der Fermienergie E_{F} und dem Bohrschen Magneton $\mu_{\text{B}} = e\hbar/2m_e$.

Inzwischen werden eine Vielzahl von Hyperfeinwechselwirkungen in \vec{K} zusammengefasst. Für eine Messung mit $\vec{B}_0 \parallel z$ weicht die Resonanzfrequenz ω_{obs} der spektralen Linie eines Kerns um die Knight-Verschiebung K_z von der Larmor-Frequenz ω_{L} des Isotops ab:

$$\omega_{\text{obs}} = (1 + K_z) \omega_{\text{L}}. \quad (2.10)$$

Wechselwirkungen mit der elektronischen Umgebung

Die in dieser Arbeit relevanten Beiträge zur Knight-Verschiebung sind der orbitale Anteil K_{orb} sowie der Spinanteil K_{s} :

$$K = K_{\text{orb}} + K_{\text{s}}. \quad (2.11)$$

K_{s} wiederum setzt sich aus Beiträgen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung K_{dip} zwischen den Kernspins und den Elektronenspins, dem Fermikontaktbeitrag K_{FK} , der aus der Wechselwirkung der Kernspins und der Spins ungepaarter s -Elektronen resultiert, sowie einem Beitrag durch die Polarisation der

s -Elektronen durch Spins von teilweise besetzten äußeren Schalen K_{pol} zusammen:

$$K_S = K_{\text{dip}} + K_{\text{FK}} + K_{\text{pol}}. \quad (2.12)$$

Letzterer wirkt wie der Fermikontaktbeitrag, hat jedoch ein entgegengesetztes Vorzeichen. Da K_{FK} und K_{pol} nicht unterschieden werden können und im Allgemeinen isotrop sind, werden diese zu K_{iso} zusammengefasst.

Der Hamiltonian für die Hyperfeinwechselwirkung mit einem Magnetfeld \vec{B}_S am Kernort, das durch einen Elektronenspin \vec{S} erzeugt wird, lautet:

$$\mathcal{H}_{\text{hf,S}} = -\gamma_N(\vec{I}\vec{B}_S), \quad (2.13)$$

Es muss unterschieden werden, ob \vec{B}_S durch ein Elektron innerhalb ($l = 0$) oder außerhalb ($l \neq 0$) des Kernvolumens generiert wird.

Ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_S = \gamma_e\vec{S}$ außerhalb des Kernvolumens kann mit dem Kernmoment nur über ein Dipolfeld wechselwirken. Für dieses Dipolfeld im Abstand \vec{r} gilt:

$$\vec{B}_S(l \neq 0) = \frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_e \frac{3(\vec{S}\vec{r})\vec{r} - \vec{S}r^2}{r^5}. \quad (2.14)$$

Durch Mittelung über alle Richtungen ergibt sich für s -Elektronen $\vec{B}_S = 0$, diese tragen also nicht zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei.

Da s -Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kernvolumen besitzen, können diese in direkte Kontaktwechselwirkung mit dem Kernmoment treten. Der Beitrag der s -Elektronen lässt sich aus der Magnetisierung $\vec{M}(\vec{S}) = \gamma_e\vec{S}|\Psi(\vec{r})|^2$, die durch den Elektronenspin \vec{S} am Ort \vec{r} erzeugt wird, ableiten. Dabei repräsentiert $|\Psi(\vec{r})|^2$ die Dichte der Elektronen am Ort \vec{r} . Unter Berücksichtigung des Demagnetisierungsanteils für eine Kugel ($\vec{B}_{\text{dem}} = -(1/3)\mu_0\vec{M}(\vec{S})$) ergibt sich für $\vec{r} = 0$ und $l = 0$:

$$\vec{B}_S(l = 0) = \frac{2}{3}\mu_0\gamma_e|\Psi(0)|^2\vec{S}. \quad (2.15)$$

Die orbitale Verschiebung K_{orb} hat ihren Ursprung im statischen, orbitalen Moment \vec{L} eines Elektrons, dass in den höchsten, besetzten Orbitalen delokalisiert ist. Das korrespondierende Magnetfeld ist:

$$\vec{B}_{\text{orb}} = \frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_e\frac{\vec{L}}{r^3}, \quad (2.16)$$

sodass sich der Hamiltonian für die Hyperfeinwechselwirkung mit Spin- und orbitalem Anteil wie folgt ergibt:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{e}}\vec{I} \left[\frac{3(\vec{S}\vec{r})\vec{r} - \vec{S}r^2}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\mu_0\gamma_{\text{e}}|\Psi(0)|^2\vec{S} + \frac{\vec{L}}{r^3} \right]. \quad (2.17)$$

Die Wechselwirkung eines Kernspins \vec{I}_i am Ort i mit einem Elektronenspin \vec{S}_j am Ort j kann auch über den Hyperfeinkopplungstensor \vec{A}_{ij} ausgedrückt werden:

$$\mathcal{H}_{\text{S}} = -\vec{I}_i \vec{A}_{ij} \vec{S}_j. \quad (2.18)$$

In der Regel kann \vec{S} durch seinen Erwartungswert $\langle \vec{S} \rangle = \chi_{\text{s}} H_0$ ersetzt werden und mit Gleichung (2.8) folgt dann für den Spinanteil der Knight-Verschiebung:

$$K_{\text{s}} = \frac{A_{ij}}{\gamma_{\text{N}}\gamma_{\text{e}}\hbar^2}\chi_{\text{s}}. \quad (2.19)$$

Hieraus geht hervor, dass K_{s} proportional zu χ_{s} ist: $K_{\text{s}} \propto A^{\text{hf}}(\vec{q}=0)\chi(\vec{q}=0)$. Der Spinanteil der Knight-Verschiebung ist also bestimmt durch die statische elektronische Spinsuszeptibilität. Diese besteht sowohl aus der Pauli-Spinsuszeptibilität als auch aus der Curie-Spinsuszeptibilität lokalisierter Momente χ_{para} :

$$\chi_{\text{para}} = \frac{N\mu_{\text{B}}^2 p^2}{3k_{\text{B}}T} = \frac{C}{T}, \quad (2.20)$$

mit $p = \sqrt{g^2 S(S+1)}$, der effektiven Anzahl an Bohr-Magnetonen und der Curie-Konstante C . Hier repräsentiert $g = \gamma_{\text{e}}\hbar/\mu_{\text{B}}$ den Landé-Faktor des Elektrons. Typischerweise ist χ_{para} wesentlich größer als χ_{Pauli} und temperaturabhängig.

Wechselwirkungen zwischen den Kernspins

Die Wechselwirkung zwischen den Kernspins kann unterteilt werden in einen direkten und einen indirekten Anteil:

$$\mathcal{H}_{\text{N-N}} = \mathcal{H}_{\text{N-N}}^{\text{dir}} + \mathcal{H}_{\text{N-N}}^{\text{ind}}. \quad (2.21)$$

$\mathcal{H}_{\text{N-N}}^{\text{dir}}$ beschreibt dabei die direkte Dipolkopplung zwischen zwei Kernspins:

$$\mathcal{H}_{\text{N-N}}^{\text{dir}} = \sum_{i < k} \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{N}}^2}{r_{ik}^3} \left[\vec{I}_i \vec{I}_k - \frac{3(\vec{I}_i \vec{r}_{ik})(\vec{I}_k \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^2} \right], \quad (2.22)$$

mit r_{ik} als Abstand zwischen den wechselwirkenden Kernspins \vec{I}_i und \vec{I}_k . Die direkte Kopplung der Kernspins führt zu einer homogenen Verbreiterung der spektralen Linie, die proportional zu dem lokalen Feld ist, das durch die interagierenden Kernspins induziert wird. Typischerweise beträgt diese Verbreiterung wenige Gauß und ist unabhängig vom externen Magnetfeld.

Neben der direkten Dipolkopplung wechselwirken die Kernspins auch mittels der umgebenden Elektronen miteinander. Der Hamiltonian der indirekten Kopplung kann als

$$\mathcal{H}_{N-N}^{indir} = \vec{I}_i a_{ik}^{\leftrightarrow} \vec{I}_k \quad (2.23)$$

geschrieben werden. Dabei repräsentiert a_{ik}^{\leftrightarrow} den Kopplungstensor der indirekten Kernspin-Kernspin-Kopplung.

2.1.3 Manipulation des Kernspinensembles

Im thermodynamischen Gleichgewicht, beschrieben durch die Boltzmann-Statistik, mit einem externen Magnetfeld \vec{B}_0 , das in z -Richtung des Laborsystems zeigt, sind die Komponenten der Kernmagnetisierung $M_z = M_0$ und $M_y = M_x = 0$. Das thermodynamische Gleichgewicht kann durch ein zusätzliches, zirkular polarisiertes Magnetfeld \vec{B}_1 mit der Kreisfrequenz $\omega_{\text{HF}} \approx \omega_{\text{obs}}$, das senkrecht zu \vec{B}_0 steht, gestört werden. Dieses zusätzliche Feld wird durch einen Hochfrequenzpuls in der NMR Spule induziert und kann in zwei entgegengesetzt rotierende Komponenten mit den Frequenzen $+\omega_{\text{HF}}$ und $-\omega_{\text{HF}}$ zerlegt werden:

$$B_x = B_1 \cos(\omega_{\text{HF}}t), \quad B_y = B_1 \sin(\omega_{\text{HF}}t), \quad B_z = 0. \quad (2.24)$$

Das Hochfrequenzfeld \vec{B}_1 koppelt an die transversalen Komponenten von \vec{I} . Der Hamiltonian für \vec{B}_1 lässt sich aufschreiben als:

$$\mathcal{H} = -\gamma_N \hbar [B_{1,x} \cos(\omega_{\text{HF}}t) I_x + B_{1,y} \sin(\omega_{\text{HF}}t) I_y]. \quad (2.25)$$

In großen externen Magnetfeldern \vec{B}_0 können interne, fluktuierende Felder als Relaxationskanäle angesehen werden, die den Übergang zwischen den Eigenzuständen des Kernspinsystems erlauben. Durch diese Spinumklappprozesse kehrt das angeregte Kernspinensemble zurück ins thermodynamische Gleichgewicht. Die charakteristischen Relaxationszeiten des Kernspinensembles sind die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , diese beschreibt die zeitliche Entwicklung der longitudinalen Magnetisierung, und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , welche die zeitliche Entwicklung der Phasenkohärenz des Kernspinensembles in

der xy -Ebene beschreibt. Die Zeitentwicklung der Magnetisierung lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \vec{M}(t) \times \gamma_N(\vec{B}_0 + \vec{B}_1). \quad (2.26)$$

Sie beschreibt die Präzession der Magnetisierung um die Richtung des effektiven Magnetfeldes \vec{B}_{eff} . Im resonanten Fall, wenn $\omega_{\text{HF}} = \omega_{\text{obs}}$ gilt, entspricht $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$. Die Rotationsebene der Magnetisierung steht dann senkrecht zur Richtung des HF-Feldes [vgl. Abb. 2.1(a)]. Der Drehwinkel ergibt sich mit der Dauer des HF-Pulses t_{Puls} zu:

$$\theta = -\gamma_N B_1 t_{\text{Puls}}. \quad (2.27)$$

Durch geeignete Wahl von t_{Puls} und \vec{B}_1 kann die Magnetisierung in die xy -Ebene oder in $-z$ -Richtung gedreht werden. Man spricht dann von einem $\pi/2$ - beziehungsweise π -Puls.

Die Relaxation eines $\vec{I} = 1/2$ -Systems mit den charakteristischen Zeiten T_1 und T_2 lässt sich durch folgende, phänomenologische Gleichungen beschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x(t)}{dt} &= -\frac{M_x(t)}{T_2}, \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= -\frac{M_y(t)}{T_2}, \\ \frac{dM_z(t)}{dt} &= \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Um nun die Bloch-Gleichungen zu erhalten, welche die Relaxation der einzelnen Komponenten der Kernmagnetisierung beschreiben, werden die Gleichungen (2.28) in Gleichung (2.26) eingesetzt:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x(t)}{dt} &= \gamma_N[\vec{M} \times (\vec{B}_0 + \vec{B}_1)]_x - \frac{M_x(t)}{T_2}, \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= \gamma_N[\vec{M} \times (\vec{B}_0 + \vec{B}_1)]_y - \frac{M_y(t)}{T_2}, \\ \frac{dM_z(t)}{dt} &= \gamma_N[\vec{M} \times (\vec{B}_0 + \vec{B}_1)]_z + \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Für die Relaxation von $M_z \rightarrow M_0$ ist eine Umverteilung der Besetzung der Kernenergieniveaus notwendig, die nur durch einen Energieaustausch der