

5 Einführung in die stochastische Magnetische-Resonanz-Spektroskopie

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Mechanismen der Elektronenspinpolarisation in stark gekoppelten Radikalpaaren und die Untersuchung der stark gekoppelten Radikalpaare der PQ-Modellsysteme für die Photosynthese behandelt. Jetzt folgt im dritten Teil eine methodische Entwicklung mit dem Blick auf die Untersuchung der schwach gekoppelten sekundären Radikalpaare der natürlichen Photosysteme. Die Motivation und ein erster Überblick wurden bereits in der Einleitung beschrieben.

In diesem Kapitel wird eine Einführung in die stochastische Magnetische-Resonanz gegeben. Sie schließt mit einem Überblick über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet. Im nächsten Kapitel werden die im Rahmen der Promotion geleisteten Arbeiten zur Entwicklung der stochastischen Hochfeld-EPR bei 95 GHz dargestellt.

5.1 Systemtheorie

In der Systemtheorie wird das System als eine Black Box betrachtet, das eine Anregungsfunktion (Input) in eine Antwortfunktion (Output) umsetzt. Die dynamischen Systemeigenschaften werden durch Integralkerne beschrieben. In einem weiteren Schritt muß die physikalische Bedeutung der Integralkerne geklärt werden. Die Systemtheorie bietet einen sehr systematischen Zugang zum Verhalten eines komplexen physikalischen Systems.

In Kap. 5.1.1 wird eine einfache Einführung in die Analyse linearer Systeme gegeben. Sie enthält die Grundlagen, die für das erste Verständnis der vorgestellten Experimente nötig sind. In Kap. 5.1.2 wird ein größerer Zusammenhang hergestellt, indem lineare Systeme als Spezialfall von nichtlinearen Systemen beschrieben werden. Darauf bezieht sich die Diskussion bezüglich der möglichen Erweiterung der stochastischen Hochfeld-EPR auf mehrdimensionale Spektroskopie in Kap. 7, mit der die nichtlinearen Antworten untersucht werden. In Kap. 5.1.3 werden die Ausdrücke, die zuvor in der Zeitdomäne aufgestellt wurden, in die Frequenzdomäne transformiert. In der Frequenzdomäne sind die Rechenzeiten kürzer und man erhält direkt die magnetischen Suszeptibilitäten.

5.1.1 Analyse linearer Systeme

Ein System ist linear, wenn es dem Superpositionsprinzip genügt, d.h. die Antwort auf die gewichtete Summe zweier Anregungsfunktionen $ax_1(t) + bx_2(t)$ ist gleich der gewichteten Summe der einzelnen Antworten $ay_1(t) + by_2(t)$. Wenn das System kein Gedächtnis hat und zeitinvariant ist, sind Anregungs- und Antwortfunktion durch eine zeitunabhängige Proportionalitätskonstante k verknüpft

$$y(t) = kx(t) \quad . \quad (5.1)$$

Hat das System ein Gedächtnis, wird der Zusammenhang etwas komplizierter. Die Anregung kann als Summe über die Anregung $x(\tau)$ zu allen Zeiten τ interpretiert werden, d.h. als Integral über eine Deltafunktion geschrieben werden:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau)\delta(t - \tau) d\tau. \quad (5.2)$$

Die Antwort auf die Anregung zur Zeit τ ist dann $y_\tau(t) = k(t, \tau)x(\tau)$. Wegen des Superpositionsprinzips setzt sich die Antwort zur Zeit t als das Integral über die gesamte Anregung in der Vergangenheit zusammen:

$$y(t) = \int_0^\infty k(t, \tau)x(\tau) d\tau = \int_0^\infty k(t - \tau)x(\tau) d\tau \quad . \quad (5.3)$$

Die Bedeutung des Integralkerns $k(t, \tau)$ ist äquivalent zu der der Greenschen Funktionen. $k(t, \tau)$ ist die Antwort zur Zeit t auf die Anregung zur Zeit τ . Er ist eine Gedächtnisfunktion.

Im zweiten Ausdruck ist enthalten, daß das System zeitinvariant ist. Dann hängt $k(t, \tau)$ nur von der Differenz $t - \tau$ ab und durch Substitution von $\tau \rightarrow t - \tau$ und damit $k(t, \tau) \rightarrow k(t, t - \tau) = k(\tau, 0) =: k(\tau)$ kann der in der Systemtheorie übliche Ausdruck gewonnen werden, der im weiteren verwendet wird:

$$y(t) = \int_0^\infty k(\tau)x(t - \tau) d\tau \quad . \quad (5.4)$$

In der gepulsten EPR wird mit einem Puls zur Zeit $t = 0$, $x(t) = \delta(t)$, angeregt, dann ist

$$y(t) = \int_0^\infty k(\tau)\delta(t - \tau) d\tau = k(t). \quad (5.5)$$

$k(t)$ ist also die Impulsantwortfunktion, die gleich dem Free-Induction-Decay (FID) ist. Ein lineares System kann damit als Faltung der Anregungsfunktion mit der Impulsantwortfunktion beschrieben werden.

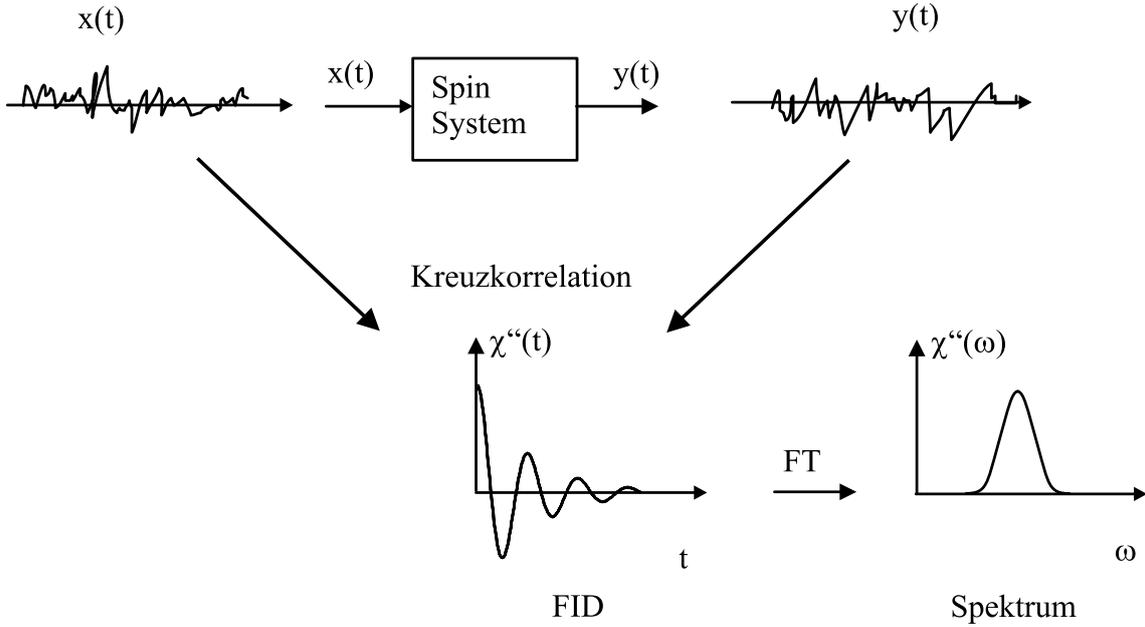


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der 1D-stochastischen Magnetischen-Resonanz

In der cw-EPR wird mit einer kontinuierlichen monochromatische Mikrowellenstrahlung $x(t) = e^{i\omega t}$ angeregt. Daraus ergibt sich als Systemantwort

$$y(t) = e^{i\omega t} \int_0^{\infty} k(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = e^{i\omega t} K(\omega) = x(t)K(\omega) \quad . \quad (5.6)$$

$K(\omega)$ ist die Fouriertransformierte der Impulsantwortfunktion, die Transferfunktion des Systems. Sie wird in der cw-EPR Punkt für Punkt während eines Magnetfeldsweeps gemessen.

In Gl. 5.5 wurde ein idealer, δ -förmiger Puls angenommen. In der Realität kann ein Puls nicht beliebig kurz gewählt werden. Dann wird im Meßprozeß $k(\tau)$ mit dem endlich langen Puls gefaltet und die Zeitauflösung begrenzt. Das ist gleichbedeutend mit der schon erwähnten endlichen Bandbreite der Pulse. Wenn die Bandbreite des Pulses kleiner als die Bandbreite des EPR-Signals ist, kann mit einem Puls nicht mehr das gesamte EPR-Spektrum abgefragt werden. Es muß über einem Magnetfeldsweep gemessen werden und der Meßzeitgewinn der gepulsten EPR gegenüber der cw-EPR geht verloren. Das ist das Prinzip der Field-Swept-Echo-Methode.

Die Autokorrelationsfunktion einer Anregung ist gleich der Fouriertransformierten ihrer spektralen Leistungsdichte. Weißes Rauschen ist in seiner Bandbreite nicht beschränkt und hat als Autokorrelationsfunktion deshalb die δ -Funktion:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x(t - \tau)x(t) d\tau = K\delta(t) \quad (5.7)$$

Die Impulsantwortfunktion folgt bei Anregung mit weißem Rauschen nicht so direkt aus der Antwortfunktion wie bei den Beispielen zu gepulster und cw-EPR. Die Daten müssen weiterverarbeitet werden. Einsetzen von Gl. 5.4 in die Kreuzkorrelation der Signalantwort mit der Anregung ergibt:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty y(t)x(t-\sigma) dt &= \int_0^\infty \left[\int_0^\infty k(\tau)x(t-\tau) d\tau \right] x(t-\sigma) dt = \\ &= \int_0^\infty k(\tau) \left[\int_0^\infty x(t-\sigma)x(t-\tau) dt \right] d\tau \quad . \quad (5.8) \end{aligned}$$

Wegen der Autokorrelationseigenschaft des weißen Rauschens folgt daraus:

$$\int_0^\infty y(t)x(t-\sigma) dt = \int_0^\infty k(\tau)K\delta(\sigma-\tau) d\tau = Kk(\sigma) \quad . \quad (5.9)$$

Durch Kreuzkorrelation der Systemantwort mit der Rauschanregung kann also auch die Impulsantwortfunktion $k(t)$ gewonnen werden. Das ist das Prinzip der eindimensionalen stochastischen EPR, das in Abb. 5.1 schematisch dargestellt ist. Prinzipiell hat die stochastische EPR den gleichen Meßzeitvorteil wie die Puls-FT-Methoden.

Das bekannteste Beispiel für eine Korrelationsmessung ist das Michelson-Interferometer in der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie. Die Rauschquelle ist weißes Licht. Es wird mit einem halbtransparenten Spiegel in zwei Strahlen aufgespalten. Der eine Strahl durchsetzt die Probe und trägt die Systemantwort $y(t)$, der andere Strahl kann mit einem beweglichen Spiegel verzögert werden ($x(t-\sigma)$). Detektiert wird der zeitliche Mittelwert der Überlagerung beider Strahlen

$$\int |y(t) + x(t-\sigma)|^2 dt = \int [|y(t)|^2 + |x(t-\sigma)|^2] dt + 2 \operatorname{RE} \left(\int y(t)x^*(t-\sigma) dt \right) \quad . \quad (5.10)$$

Der erste Term produziert ein DC-Offset am Detektor, der zweite Term ist das Kreuzkorrelationssignal, das, wie gezeigt wurde, gleich der Impulsantwortfunktion ist. Dem Michelson-Interferometer entspricht in der Magnetischen-Resonanz die analoge Kreuzkorrelation, die für jede Verzögerung t einzeln gemessen wird. Ein Meßzeitvorteil gegenüber den cw-Methoden wie bei der FT-Spektroskopie besteht nur, wenn $x(t)$ und $y(t)$ digitalisiert und die Kreuzkorrelation mit dem Computer durchgeführt wird.

Wenn das System nichtlinear ist, gelten das Superpositionsprinzip und damit Gl. 5.4 nicht mehr. Bei Verwendung der Ausdrücke aus der linearen Systemanalyse zur Untersuchung nichtlinearer Systeme treten Artefakte oder Sättigungseffekte

auf. Im allgemeinen kann $y(t)$ als Volterra Potenzreihenentwicklung der Anregung beschrieben werden [105]:

$$\begin{aligned}
y(t) = & k_0 + \int_0^\infty k_1(\tau) x(t - \tau) d\tau \\
& + \int_0^\infty \int_0^\infty k_2(\tau_1, \tau_2) x(t - \tau_1)x(t - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
& + \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty k_3(\tau_1, \tau_2, \tau_3) x(t - \tau_1)x(t - \tau_2)x(t - \tau_3) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 + \dots
\end{aligned}
\tag{5.11}$$

Das System ist durch die Angabe der Integralkerne $k_i(\tau_1, \dots, \tau_i)$ vollständig charakterisiert. Die lineare Systemantwort ist durch den ersten Integralkern $k_1(\tau)$ gegeben.

Ein einfaches Argument zeigt, daß in der magnetischen Resonanz alle geraden Integralkerne verschwinden. Bei Vorzeichenwechsel der Mikrowellenanregung $x(t)$ folgt direkt aus den Bloch-Gleichungen, daß sich auch das Vorzeichen des EPR-Signals $y(t)$ ändern muß. Die Terme mit den geraden Integralkernen enthalten x in gerader Potenz und erfüllen diese Bedingung nicht.

Die Bestimmung von $k_1(\tau)$ für ein lineares System ist im letzten Abschnitt beschrieben worden. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die einzelnen Integralkerne für ein nichtlineares System gemessen werden können.

5.1.2 Analyse nichtlinearer Systeme

Es sollen die höherdimensionalen Integralkerne aus der Systemantwort auf eine geeignete Anregung bestimmt werden. Das ist für die Volterra-Integralkerne höherer Ordnung in Gl. 5.11 mit stochastischer Anregung nicht möglich. Nach Orthogonalisierung der Kerne mit dem Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahren (Wiener [106]) kann eine einfache Meßvorschrift zu ihrer Bestimmung durch Kreuzkorrelation höherer Ordnung entwickelt werden (Lee et al. [44]). Allerdings muß man die Menge möglicher Anregungsfunktionen $x(t)$ auf weiße Gaußsche Rauschprozesse mit dem Mittelwert Null beschränken. Die Wiener Reihenentwicklung sieht folgendermaßen aus:

$$y(t) = \sum_{n=0}^{\infty} G_n[h_n, x(t)]
\tag{5.12}$$

Die h_n sind die Wiener Kerne, $\{G_n\}$ ist ein vollständiger Satz orthogonaler Funktionen. Orthogonal bedeutet, daß der mit dem Balken gekennzeichnete Zeitmittelwert $\overline{G_n[h_n, x(t)] G_m[h_m, x(t)]} = 0$ für $m \neq n$. Die ersten Funktionale sehen so

aus:

$$\begin{aligned}
G_0[h_0, x(t)] &= h_0 \\
G_1[h_1, x(t)] &= \int_0^\infty h_1(\tau) x(t - \tau) d\tau \\
G_2[h_2, x(t)] &= \int_0^\infty \int_0^\infty h_2(\tau_1, \tau_2) x(t - \tau_1) x(t - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad - K \int_0^\infty h_2(\tau, \tau) d\tau \\
G_3[h_3, x(t)] &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty h_3(\tau_1, \tau_2, \tau_3) x(t - \tau_1) x(t - \tau_2) x(t - \tau_3) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\
&\quad - 3K \int_0^\infty \int_0^\infty h_3(\tau_1, \tau_2, \tau_2) x(t - \tau_1) d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned} \tag{5.13}$$

K ist die Leistungsdichte der Anregung mit $K = 2\pi|X(\omega)|^2$. Bei genügend kleiner Anregungsleistung tragen nur die führenden Terme zu $y(t)$ bei. Dann tragen die Wiener-Kerne h_n die gleiche physikalische Information wie die Volterra-Kerne k_n in Gl. 5.11. In der Volterra Reihenentwicklung werden Sättigungseffekte durch Beiträge der höheren Integralkerne beschrieben, in der Wiener Reihenentwicklung tragen die jeweiligen Kerne einen Teil der Sättigungseffekte selber. Der physikalische Gehalt der Wiener Kerne wird in Kap. 5.2 besprochen.

Eine weitere Eigenschaft der Funktionale ist wichtig für die Herleitung der Meßvorschrift. Der führende Term des Funktionals n 'ten Grades G_n ist ein homogenes Funktional n 'ten Grades in $x(t)$. Die weiteren Terme sind von niedriger Ordnung, in der Art, wie sie durch das Orthogonalisierungsverfahren erhalten wurden. Dadurch ergibt sich als weitere Orthogonalitätsbeziehung, daß die G_n orthogonal zu allen Funktionalen m 'ten Grades in $x(t)$ mit $n > m$ sind.

Der Meßprozeß ist in Abb. 5.2 für die ersten beiden Integralkerne h_1 und h_2 dargestellt. In A wird die Antwort des Systems $y(t)$ mit der um σ verzögerten Anregungsfunktion $x_1(t) = x(t - \sigma)$ multipliziert und zeitlich gemittelt. Das entspricht der Kreuzkorrelation in Gl. 5.9. Zur Messung des Wiener-Kerns n 'ten Grades h_n muß wie in Abb. 5.2B für h_2 die Antwortfunktion mit dem Produkt verschieden verzögerter Anregungsfunktionen $x_n(t) = x(t - \sigma_1) \dots x(t - \sigma_n)$ multipliziert werden. Die mathematische Herleitung dieses Meßprozesses möchte ich kurz darstellen.

Messung des linearen Integralkerns

Diese Herleitung ist sehr ähnlich zu der im letztem Abschnitt. Der Unterschied ist, daß hier ein nichtlineares System behandelt wird und die Frage besteht, wie

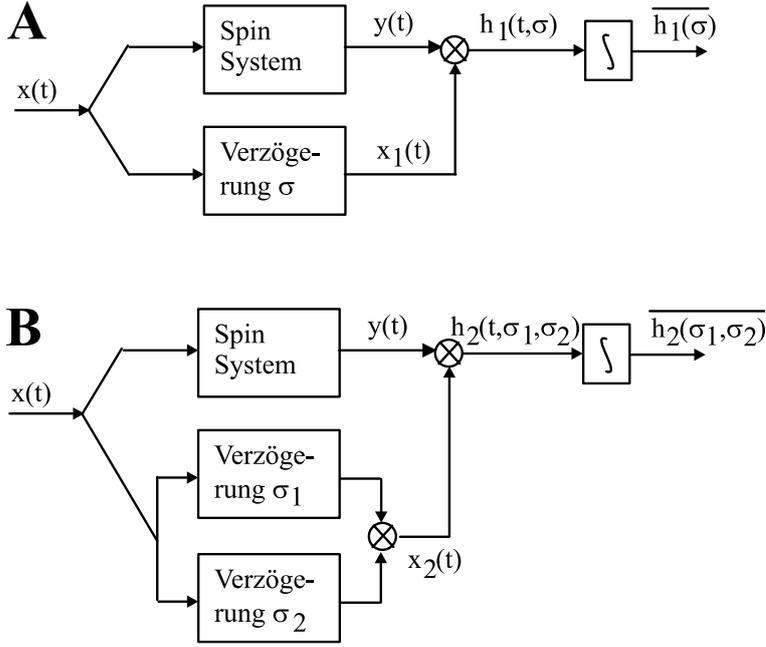


Abbildung 5.2: Der Meßprozeß für die Wiener-Kerne h_1 und h_2 nach Lee et al.[44]

sich lineare und nichtlineare Anteile trennen lassen. Die Funktion $x_1(t) = x(t - \sigma)$ kann als Funktional 1. Grades in $x(t)$ geschrieben werden:

$$x_1(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\tau - \sigma) x(t - \tau) d\tau \quad (5.14)$$

Der Meßprozeß in Abb. 5.2A wird dann beschrieben als:

$$\overline{y(t)x_1(t)} = \overline{\left(\sum_{n=0}^{\infty} G_n[h_n, x(t)] \right) x_1(t)} \quad (5.15)$$

Wegen der Orthogonalität der G_n sind nur die Terme mit $n = 0$ und $n = 1$ ungleich Null und es gilt

$$\begin{aligned} \overline{G_0[h_0, x(t)]x_1(t)} &= \overline{h_0 x(t - \sigma)} = 0 \\ \overline{G_1[h_1, x(t)]x_1(t)} &= \overline{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} h_1(\tau_1) x(t - \tau_1) d\tau_1 \right] x(t - \sigma)} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} h_1(\tau_1) \overline{x(t - \tau_1)x(t - \sigma)} d\tau_1 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} h_1(\tau_1) \Phi_{xx}(\sigma - \tau_1) d\tau_1 \end{aligned} \quad (5.16)$$

Für einen weißen Rauschprozeß ist die Autokorrelation

$$\Phi_{xx}(\sigma - \tau_1) = \overline{x(t - \tau_1)x(t - \sigma)} = K\delta(\sigma - \tau_1) \quad (5.17)$$

und damit

$$\overline{y(t)x_1(t)} = Kh_1(\sigma) \quad (5.18)$$

Unter den genannten Voraussetzungen ist es also möglich, den linearen Teil der Signalantwort von den nichtlinearen Anteilen zu separieren.

Messung des quadratischen Integralkerns

Analog zur Herleitung im letzten Abschnitt ist

$$x_2(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\tau_1 - \sigma_1) \delta(\tau_2 - \sigma_2) x(t - \tau_1) x(t - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5.19)$$

ein Funktional 2. Grades in $x(t)$. Der Meßprozeß wird entsprechend Abb. 5.2B beschrieben durch $\overline{y(t)x_2(t)}$. Es bleiben wegen der Orthogonalität nur die Terme mit $n = 0$, $n = 1$ und $n = 2$ übrig.

$$\begin{aligned} \overline{G_0[h_0, x(t)]x_2(t)} &= h_0 \Phi_{xx}(\sigma_1 - \sigma_2) \\ \overline{G_1[h_1, x(t)]x_2(t)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} h_1(\tau_1) \overline{x(t - \tau_1)x(t - \sigma_1)x(t - \sigma_2)} d\tau_1 = 0 \end{aligned} \quad (5.20)$$

Der untere Ausdruck ist Null, da der Mittelwert über das Produkt einer ungeraden Anzahl von weißen Rauschprozessen Null ist. Die Autokorrelationsfunktion vierter Ordnung ist für weißes Rauschen

$$\begin{aligned} \overline{x(t - \tau_1)x(t - \tau_2)x(t - \sigma_1)x(t - \sigma_2)} &= \\ \delta(\tau_1 - \tau_2)\delta(\sigma_1 - \sigma_2) + \delta(\tau_1 - \sigma_1)\delta(\tau_2 - \sigma_2) + \delta(\tau_1 - \sigma_2)\delta(\tau_2 - \sigma_1) & \quad (5.21) \end{aligned}$$

Damit kann der Beitrag von G_2 errechnet werden

$$\overline{G_2[h_2, x(t)]x_2(t)} = 2K^2 h_2(\sigma_1, \sigma_2) \quad (5.22)$$

Für $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ist das der einzige Beitrag zur Kreuzkorrelation zweiter Ordnung. Ist $\sigma_1 = \sigma_2$ trägt auch die nullte Ordnung in Gl. 5.20 bei.

Messung des kubischen Integralkerns

Analog zu den Herleitungen für den linearen und den quadratischen Integralkern verläuft die für den kubischen Integralkern $\overline{y(t)x_3(t)}$. $x_3(t)$ ist das dreifache Produkt der um σ_1, σ_2 und σ_3 verzögerten Anregungsfunktion. Es müssen die Terme mit G_0, G_1, G_2 und G_3 berücksichtigt werden. Wie in den vorhergehenden Ableitungen wird ausgenutzt, daß die Autokorrelationsfunktionen gerader Ordnung gleich der Summe von δ -Funktionen (vgl. Gl. 5.21) und die ungerader Ordnung Null sind. Dadurch ergeben sich:

$$\begin{aligned} \overline{G_0[h_0, x(t)]x_3(t)} &= 0 \\ \overline{G_2[h_0, x(t)]x_3(t)} &= 0 \end{aligned} \quad (5.23)$$

und

$$\begin{aligned}\overline{G_1[h_1, x(t)]x_3(t)} &= K^2[\delta(\sigma_2 - \sigma_3)h_1(\sigma_1) + \delta(\sigma_1 - \sigma_3)h_1(\sigma_2) + \delta(\sigma_1 - \sigma_2)h_1(\sigma_3)] \\ \overline{G_3[h_3, x(t)]x_3(t)} &= 6K^3h_3(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad .\end{aligned}\tag{5.24}$$

Wie bei der zweiten Ordnung trägt für den Fall, daß $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ paarweise gleich sind, auch der Wiener Kern erster Ordnung zur Kreuzkorrelation bei. Soll auch für diesen Fall der Kern dritter Ordnung bestimmt werden, muß vorher die Antwortfunktion $y(t)$ um den linearen Anteil bereinigt werden [44].

Beschränkungen im realen Experiment

Im realen Experiment besteht immer das Problem, daß die Anregung nicht ideal ist. Das ist mit gepulster EPR so, da die Pulse eine endliche Länge haben anstatt δ -förmig zu sein, da die Mikrowellenleistung begrenzt ist. Das ist auch mit stochastischer EPR so, da das Autokorrelationsverhalten der Anregung in höherer Ordnung nicht der idealen entspricht oder die Anregung farbig ist. Auch für weißes Rauschen ergeben sich die idealen Autokorrelationsfunktionen erst im Grenzfall unendlich langer Mittelung.

Das ist für pseudostochastische Anregung, wie sie in Kap. 5.4 beschrieben wird, anders. Die lineare Autokorrelationsfunktion ergibt sich in diesem Fall bereits bei Mittelung über eine Periode. Dafür ist die Anregung farbig, d. h. die Autokorrelation erster Ordnung hat endliche Breite, und die Autokorrelationsfunktionen höherer Ordnung sind für nichtlineare Systemanalyse nur beschränkt brauchbar.

Für das reale Experiment muß also geklärt sein, daß die Autokorrelationsfunktionen der Anregung gut genug denen des idealen weißen Rauschen entsprechen, so daß je nach gewünschter Information die entsprechenden Terme in der Herleitung wegfallen und die, die übrigbleiben, durch die Faltungen nicht zu sehr deformiert sind. In der Magnetischen-Resonanz wird das etwas erleichtert, da, wie schon erwähnt, die geraden Integralkerne sowieso Null sind und die Anregung deshalb nicht die Bedingung in Gl. 5.23 erfüllen muß.

Für die Messung des linearen Integralkerns sind alle diese Bedingungen relativ unkritisch. Ich gehe darauf bei der Beschreibung des Experiments in Kap. 6 ein.

5.1.3 Systemanalyse in der Frequenzdomäne

Die Kreuzkorrelation in der Zeitdomäne kann durch eine Multiplikation in der Frequenzdomäne ersetzt werden. Das ist einerseits durch das Dualitätsprinzip begründet, zusätzlich wurde das von French et al. [107] explizit gezeigt, indem sie

die Herleitung von Lee direkt in die Frequenzdomäne übertragen. Das hat den Vorteil, daß die Berechnungen wesentlich zeitsparender sind. Meistens ist man sowieso an den fouriertransformierten Integrkernen $H_n(\omega_1 \dots \omega_n)$ interessiert, die den magnetischen Suszeptibilitäten entsprechen:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \langle Y(0) \rangle \\
 H_1(\omega) &= \frac{\langle Y(\omega) X^*(\omega) \rangle}{\langle |X(\omega)|^2 \rangle} \\
 H_2(\omega_1, \omega_2) &= \frac{\langle Y_2(\omega_1 + \omega_2) X^*(\omega_2) X^*(\omega_1) \rangle}{2 \langle |X(\omega_1)|^2 |X(\omega_2)|^2 \rangle} \\
 H_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{\langle Y_3(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) X^*(\omega_1) X^*(\omega_2) X^*(\omega_3) \rangle}{6 \langle |X(\omega_1)|^2 |X(\omega_2)|^2 |X(\omega_3)|^2 \rangle}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

$X(\omega)$ und $Y(\omega)$ sind die Fouriertransformierten der Anregungs- und Antwortfunktion. Die $\langle \dots \rangle$ bezeichnen Scharmittelwerte. Nach French müssen sie nur gebildet werden, wenn die Prozesse nicht ergodisch sind und somit zeitliche Mittelwerte nicht gleich Scharmittelwerten sind. Für Systeme mit Infinite-Impuls-Response (IIR) muß jedoch in jedem Fall ein Scharmittelwert gebildet werden. Sonst erscheinen nichtlineare Antworten als Artefakte in der linearen Antwort.

$|X(\omega)|^2$ ist die spektrale Leistungsdichte der Anregung. Für eine ideale Anregung wäre sie konstant über den gesamten Frequenzbereich und gleich K in Gl. 5.9 und 5.18. Die Fouriertransformierte eines weißen Gaußschen Rauschprozesses hat jedoch die gleiche Standardabweichung wie der Rauschprozeß in der Zeitdomäne. Deshalb ergibt sich erst durch Mittelwertbildung über unendlich viele Ensemble eine konstante spektrale Leistungsdichte [108, S. 1093].

Die Antwortfunktionen Y_n , die in die Berechnung der höheren Integrkern eingehen, sind die um die Antwort niederer Ordnung bereinigten Systemantworten:

$$\begin{aligned}
 Y_2(\omega) &= Y(\omega) - H_0 \\
 Y_3(\omega) &= Y(\omega) - H_1(\omega) X(\omega)
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

Diesen Ansatz benutzten Blümich et al. in der NMR. Die Experimente und die physikalische Interpretation verschiedener Schnitte durch $H_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ finden sich beispielsweise in [45, 109].

5.2 Stochastische Magnetische-Resonanz

Im letzten Abschnitt wurde die Systemanalyse für den allgemeinen Fall einer Black Box beschrieben. Im folgenden soll ein Blick in die Black Box geworfen werden. In der Magnetischen-Resonanz ist das Innere nicht vollkommen unbekannt

und die Interpretation der Impulsantwortfunktion oder der Transferfunktion ist ja nur sinnvoll, wenn sie auf Observable innerhalb der Black Box, d.h. auf die Bewegungsgleichung, bezogen wird. Da die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität, wie sie in einem cw-Experiment gemessen wird, allgemein bekannt ist, ist mit dem in Gl. 5.6 und 5.9 hergestellten Zusammenhang zwischen Impulsantwortfunktion, cw-EPR-Spektrum, und dem Kreuzkorrelationssignal einer stochastischen Messung die Frage nach dem physikalischen Gehalt der stochastischen Messung des Integralkerns erster Ordnung bereits beantwortet. Das gilt jedoch nicht für den physikalischen Gehalt der höherdimensionalen Integralkerne.

Ein-Spin-Systeme werden näherungsweise mit den Bloch-Gleichungen beschrieben. Der Einschwingvorgang eines Systems mit der Magnetisierung $\mathbf{M}(0) = (0, 0, M_0)$ erzeugt die transversale Magnetisierung

$$M_t(t) = M_0 \sin(\omega_1 t) \quad , \quad (5.27)$$

solange t klein gegenüber den Relaxationszeiten ist. Die Reihenentwicklung des Sinus mit

$$\sin(\omega t) = \omega t - \frac{\omega^3 t^3}{3!} + \frac{\omega^5 t^5}{5!} \pm \dots \quad (5.28)$$

zeigt, daß sich das System nichtlinear beschreiben läßt. Das ist nicht verwunderlich, da die bekannten Spin-Echos auch nichtlineare Phänomene sind. Nur für kleine Anregungsleistungen und kurze Zeiten, $\omega_1 t \ll 1$, verhält sich das System näherungsweise linear.

Im allgemeinen Fall für gekoppelte Spinsysteme muß das System mit der Liouville-Gleichung beschrieben werden. Eine genaue Betrachtung der zeitlichen Entwicklung unter stochastischer Anregung zeigt die Analogie der Schnitte durch die höherdimensionalen Integralkerne mit FT-Mehrpulsexperimenten [110]. Ein Puls mit dem Kippwinkel Θ wird durch einen Exponentialoperator beschrieben:

$$e^{i\Theta \hat{S}_x} = 1 + \Theta \hat{S}_x + \frac{\Theta^2 \hat{S}_x^2}{2} + \dots \quad (5.29)$$

und der Operator für die zeitliche Entwicklung in einem 3-Puls Experiment ist

$$e^{i\omega_0 t_3} e^{i\Theta_3 \hat{S}_x} e^{i\omega_0 t_2} e^{i\Theta_2 \hat{S}_x} e^{i\omega_0 t_1} e^{i\Theta_1 \hat{S}_x} \quad . \quad (5.30)$$

Durch Einsetzen der Reihenentwicklungen der Exponentialoperatoren bis zum linearen Glied erhält man Terme, die linear, bilinear und trilinear im Kippwinkel Θ sind. Die Analyse ergibt, daß der entsprechende Operator bei Messung des Integralkerns dritter Ordnung eines Stochastikexperiments durch

$$e^{i\omega_0 t_3} \hat{S}_x e^{i\omega_0 t_2} \hat{S}_x e^{i\omega_0 t_1} \hat{S}_x \quad (5.31)$$

gegeben ist. Er enthält die Anteile der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion, die trilinear im Kippwinkel Θ sind. Der kubische Integralkern entspricht demnach einem 3-Puls Experiment mit infinitesimal kleinem Kippwinkel ohne die Überlagerung mit den Echos von jeweils zwei der Pulse, wie sie beim 3-Puls Experiment detektiert werden. Alle ungeraden Integralkerne können so als die Antwort des Spinsystems auf Pseudopulse analysiert werden. Der physikalische Gehalt kann direkt aus den bekannten Mehrpuls-Experimenten übernommen werden [41]. Allerdings wird bei Puls-Methoden die Zeitentwicklung des ungestörten Hamiltonoperators gemessen, während bei stochastischer EPR die Anregung ständig eingeschaltet ist und Sättigungseffekte auftreten. Anschaulich wird die Bedeutung des kubischen Integralkerns klar, wenn man die Anregung eines drei-Puls-Experimentes, $\delta(t) + \delta(t - \tau_1) + \delta(t - \tau_2)$, in Gl. 5.13 einsetzt und mit der bekannten Antwort vergleicht.

5.3 Empfindlichkeitsvorhersagen für die verschiedenen Methoden

Die Empfindlichkeit von cw-EPR, Puls-NMR und stochastischer NMR unter für die Signalintensität optimalen Bedingungen wurde von Ernst verglichen [42]. Unter optimalen Bedingungen ist zu verstehen, daß die Mikrowellenleistung und die Detektorbandbreite für jede Methode optimal eingestellt sein müssen. Als Rauschquelle wird nur thermisches Rauschen berücksichtigt. Der Vergleich gilt genauso für die EPR.

Für eine stochastische Anregungsfunktion der Form $x(t) = \sigma s(t)$, bei der $\sigma^2 = K/2\pi$ die frequenzunabhängige Leistungsdichte der stochastischen Anregung und $s(t)$ der stochastische Prozeß mit der Leistungsdichte $|S(\omega)|^2 = 2\pi$ ist, leitet Ernst aus den Bloch-Gleichungen die optimale Anregungsleistung her:

$$\sigma^{opt}(\text{stoch}) = \sqrt{\frac{2}{T_1}} \quad . \quad (5.32)$$

Ernst betrachtet in seinem Artikel weiße Rauschanregung mit unendlicher Bandbreite ν . In diesem Fall divergiert die Mikrowellenleistung $\sigma \cdot \nu$. In einem realen Experiment ist die Anregungsbandbreite jedoch auf $\pm\nu$ begrenzt und in der Regel einer Trägerfrequenz aufmoduliert. Dann kann die Leistungsdichte σ auf die Mikrowellenleistung der Trägerfrequenz bzw. B_1 Feldstärke umgerechnet werden

$$B_1^{opt}(\text{stoch}) = \frac{1}{\gamma_e} \sqrt{\frac{2\nu}{T_1}} \quad . \quad (5.33)$$

Im Vergleich dazu ist die optimale Anregungsleistung für cw-Spektroskopie

$$B_1^{opt}(\text{cw}) = \frac{1}{\gamma_e} \sqrt{\frac{2}{T_1 T_2}} \quad . \quad (5.34)$$

Im Fall der stochastischen Resonanz ist das Sättigungsverhalten nur durch T_1 bestimmt, während es in der cw-EPR durch T_1 und T_2 bestimmt ist. Darin kommt zum Ausdruck, daß in der stochastischen EPR im Mittel keine transversale Magnetisierung erzeugt wird. Paßt man allerdings die Anregungsbandbreite ν auf die homogene Linienbreite $1/T_2$ an, sind die Ausdrücke gleich. Bei inhomogen verbreiterten Linien ist es sinnvoll, ν größer zu wählen. Dann kann stochastische EPR bei entsprechend größeren Mikrowellenleistungen durchgeführt werden. Das entspricht der Vorstellung, daß mehrere Kanäle parallel angeregt und gemessen werden (Multiplex Effekt). In einem Ein-Puls-Experiment gibt es prinzipiell keine obere Grenze für die optimale Mikrowellenfeldstärke. Je höher die Feldstärke, desto kürzer kann der Puls gewählt werden und ein umso kürzerer Beitrag des Signals geht unter dem Puls verloren. Vernachlässigt man das Signal, das unter dem Puls verlorenght, kann jedoch eine minimale Mikrowellenfeldstärke abgeschätzt werden, für die Ernsts Ausdruck gilt. Mit der gewünschten Bandbreite ν liegt die maximale Pulsdauer $\tau = 1/\nu$ für einen 90° Puls und damit die minimal nötige Mikrowellenfeldstärke fest:

$$B_1^{min}(\text{puls}) = \frac{1}{\gamma_e} \frac{\pi}{2} \nu \quad . \quad (5.35)$$

Der Vergleich der für die stochastische EPR optimalen und die Puls-EPR minimalen Mikrowellenleistung

$$\frac{P(\text{stoch})}{P(\text{puls})} = \frac{8}{\pi^2} \frac{\tau}{T_1} \quad (5.36)$$

zeigt, daß das Verhältnis im wesentlichen durch den Duty-Cycle τ/T_1 bestimmt ist und daß die mittleren Leistungen näherungsweise gleich sind. Bei Puls-Spektroskopie wird eine kohärente Superposition der einzelnen Frequenzkomponenten als ein „Knall“ der Länge τ mit der Repetitionsrate $1/T_1$ eingestrahlt, bei der stochastischen Spektroskopie wird die Leistung im Zeitbereich verteilt, was in der Frequenzdomäne einer inkohärenten Superposition der einzelnen Frequenzkomponenten entspricht.

Ernst berechnet für die FT-Methoden, d.h. stochastische und Puls-EPR, bei gleicher Meßzeit gleiche Empfindlichkeit. Dagegen schneidet die cw-EPR schlechter ab. Die Empfindlichkeit ist proportional zu dem Signal zu Rausch Verhältnis (S/N), wobei die rms Rauschamplitude als $1/5$ des Peak-zu-Peak Rauschens approximiert werden kann [111]. Die Energien ergeben sich als Integral über die Frequenzachse. Ernst's Ergebnis ist:

$$\frac{(S/N)_{\max, \text{FT}}^2}{(S/N)_{\max, \text{cw}}^2} = \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\nu}{2\Delta\nu} \quad (5.37)$$

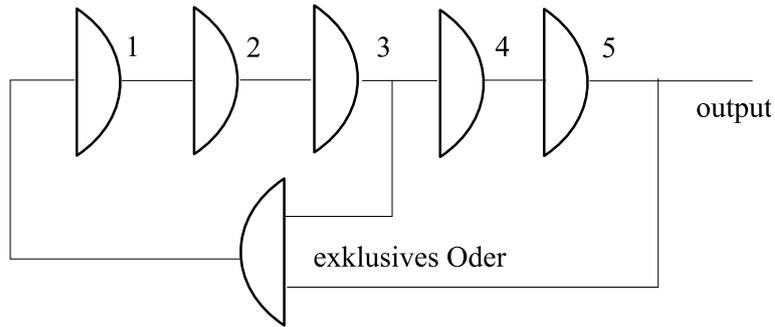


Abbildung 5.3: An der Position 3 rückgekoppeltes 5-Bit Schieberegister ($R(5,3)$)

Dabei ist ν wieder die Bandbreite des untersuchten spektralen Bereichs und $\Delta\nu$ die Auflösung. Da es nicht sinnvoll ist, die Auflösung größer als die homogene Linienbreite $1/T_2$ zu wählen, besteht der Empfindlichkeitsvorteil der FT-Methoden nur für Spektren mit mehreren spektralen Komponenten oder inhomogener Linienverbreiterung (was im Prinzip gleichbedeutend ist). Der Empfindlichkeitsvorteil ist auch unter den Stichworten „Multiplex Effekt“ oder „Fellgett-Multichannel Vorteil“ bekannt. Die abstrakteren Herleitungen wie z.B. von Kaiser [112] halte ich jedoch für problematisch, da m. E. nicht vom Sättigungsverhalten der einzelnen Methoden abstrahiert werden darf.

Wie oben schon erwähnt gilt der Empfindlichkeitsvergleich nur, wenn die Mikrowellenleistung und der Detektionsfilter auf maximale Signalamplitude optimiert werden. Bei dieser optimierten Empfindlichkeit treten bereits sättigungsbedingte Liniendeformationen auf. Sollen diese vermieden werden, muß mit geringerer Leistung gearbeitet werden.

5.4 Pseudostochastische Anregung mit Maximum-Length-Binär-Sequenzen (MLBS)

Die Qualität der stochastischen Spektroskopie hängt in großem Maße von der Qualität der stochastischen Anregung ab, die durch die Autokorrelationseigenschaften beschrieben wird. Unter Umständen kann das natürliche Quell- oder Verstärkerrauschen benutzt werden. Man kann aber auch digitales Rauschen verwenden, mit dem Vorteil, daß es deterministisch und damit wiederholbar ist. Das ermöglicht mehrfache Akkumulation desselben Signals zur Reduktion des thermischen Detektorrauschens. Digitales Rauschen kann mit Pseudostochastiksequenzen erzeugt werden.

Pseudostochastiksequenzen werden durch den Output eines über ein exklusives Oder rückgekoppeltes Schieberegister als Maximum-Length-Binär-Sequenzen (MLBS) erzeugt ([113] und Referenzen darin). Formal wird ein rückgekoppeltes Schieberegister der Länge n mit den Elementen $\{b_i\}$ und dem Wertebereich

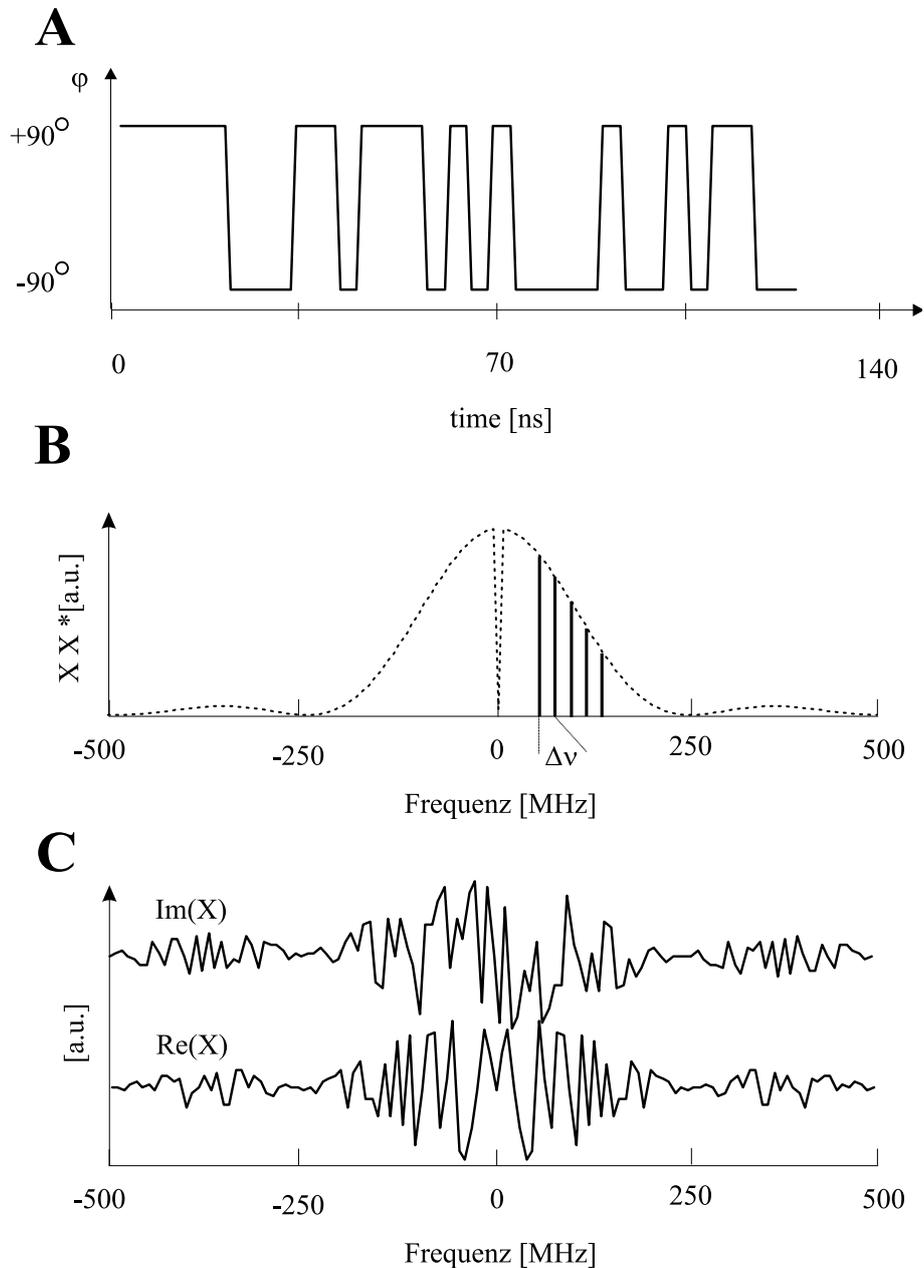


Abbildung 5.4: **A:** Mit dem in Abb. 5.3 gezeigten Schieberegister $R(5, 3)$ erzeugtes Rauschen. Die Phase der Mikrowelle wird entsprechend des Ausgangs des Schieberegisters geschaltet. Die Taktrate τ ist 4 ns. **B:** Die Einhüllende der spektralen Leistungsdichte dieser Sequenz über dem Trägerfrequenzoffset. Wegen der Periodizität der Sequenzen ist das Frequenzspektrum diskret mit $\Delta\nu = 1/T$. **C:** Einhüllende von Real- und Imaginärteil der Amplitude der Fouriertransformierten der Sequenz. Im Gegensatz zu einem einzigen Puls der Länge τ ist das Frequenzspektrum hier aus einer inkohärenten Überlagerung der einzelnen Frequenzen zusammengesetzt.

$[-1, +1]$ durch folgende Produktionsregel beschrieben:

$$b_i = b_{i-n} \prod_{j=1}^{n-1} (1 - c_j + c_j b_{i-j}) \quad . \quad (5.38)$$

Dabei sind die c_j die rückgekoppelten Schieberegisterausgänge. Als Nomenklatur wird für die Schieberegister $R(n, c_j)$ benutzt. In Abb. 5.3 ist ein $R(5, 3)$ Schieberegister abgebildet, eine damit erzeugte Sequenz diente beispielsweise als Anregung für die Messung in Abb. 6.4. Die MLBS sind diejenigen Sequenzen, die die Periode $(2^n - 1)$ besitzen. Das heißt, die n Register nehmen alle möglichen Zustände ein, bis auf $b_i = 1$. Das ist nicht für alle möglichen Kombinationen von n und c_j der Fall. Als kurze Sequenzen bieten sich $R(5, 3)$, $R(6, 5)$, $R(7, 4)$ und $R(9, 5)$ an.

Die Autokorrelationsfunktion A_k hat die gleiche Periode wie $\{b_i\}$. Über eine Periode ergibt sie sich zu

$$\begin{aligned} A_k &= \frac{1}{2^n - 1} \sum_{i=1}^{2^n - 1} b_i b_{i+k} = -\frac{1}{2^n - 1} + \left(1 + \frac{1}{2^n - 1}\right) \delta_{ik} \\ \longrightarrow A_0 &= 1; \quad A_j = -\frac{1}{2^n - 1} \quad \text{für } j = 1, \dots, n^2 - 1. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Digitales Rauschen wird durch Phasen- oder Amplitudenmodulation einer Trägerfrequenz mit dem digitalen Rauschprozeß erzeugt. Im Fall des binären Rauschprozesses ist das äquivalent. Technisch ist es am einfachsten, den Eingang des Phasenmodulators während einer Abtastperiode τ konstant auf b_n zu halten (Zero-Hold-Filter). Die Einhüllende des so erzeugten Frequenzspektrums wird dann durch die $(\sin(\pi\tau\nu)/\tau\nu)^2$ Funktion beschrieben. Eine $R(5, 3)$ Sequenz und ihr Frequenzspektrum sind in Abb. 5.4 gezeigt. Es ist dem Frequenzspektrum eines einzelnen Pulses der Länge τ sehr ähnlich. Der Unterschied ist, daß das pseudostochastische Frequenzspektrum bei der Nullfrequenz ein Loch hat. Mit einem geeigneten Tiefpaßfilter wird aus pseudostochastischem Rauschen weißes Rauschen der Bandbreite $\pm 1/2\tau$, d. h. einer konstanten spektralen Dichte in diesem Bereich.

Hadamard-Spektroskopie

Für die Anregung mit periodischen Pseudostochastiksequenzen hat Kaiser [112] die Kreuzkorrelation in Gl. 5.9 explizit ausgerechnet. Wegen der Periodizität der MLBS und ihrer Autokorrelationsfunktion ergibt sich die Impulsantwortfunktion nur für die Länge einer Periode der Sequenz. Das entspricht einer Auflösungseinschränkung in der Frequenzdomäne auf $1/(2(2^n - 1)\tau)$.

Da die Autokorrelation der MLBS auf $-1/(2^n - 1)$ statt auf Null abfällt, muß an Stelle der Kreuzkorrelation eigentlich eine Hadamard-Transformation durchgeführt werden. Aber der Fehler ist wegen der großen Sequenzlängen meistens vernachlässigbar klein. Im Gegensatz zu dem Frequenzspektrum weißen Rauschens ist das einer MLBS rauschfrei. Deshalb kann auf die Scharmittelwertbildung in Gl. 5.25 verzichtet werden. Nichtlineares Verhalten führt in Hadamard-Spektren zu Artefakten. Das Spinsystem darf deshalb nicht gesättigt werden.

Stochastische Magnetische-Resonanz an linearen Systemen mit Anregung durch vollständige MLBS und nachfolgender Hadamard-Transformation der Systemantwort wird auch Hadamard-Spektroskopie genannt [114, 112].

Mehrdimensionale Spektroskopie

Mit MLBS lassen sich in dieser Form nur lineare Systeme untersuchen, da das Autokorrelationsverhalten höherer Ordnung keine δ -Funktion ist¹ und deshalb die Funktionale der mehrfach verzögerten Anregung in der Systemanalyse, z.B. in Gl. 5.19, nicht höherer Ordnung sind.

Das Autokorrelationsverhalten höherer Ordnung kann durch Verwenden von nur kurzen Teilstücken langer Sequenzen verbessert werden. Blümich benutzt beispielsweise Teile der $R(39, 35)$ Sequenz, von der er jeweils fünf aufeinander folgende Outputs addiert und nur das niederste Bit verwendet. Man erhält dadurch quasi nichtperiodisches weißes Rauschen begrenzter Bandbreite. Dann ist jedoch das Frequenzspektrum wie das von weißem Rauschen mit Rauschen der gleichen Amplitude behaftet. Deshalb muß in Gl. 5.25 ein Scharmittelwert gebildet werden. Das stellt höhere technische Ansprüche, da die Systemantwort über einen großen Zeitbereich digitalisiert, gespeichert und verarbeitet werden muß.

Eine andere Möglichkeit, digitales Rauschen mit besserem höherdimensionalen Autokorrelationsverhalten zu erzeugen, bietet die Verwendung quaternären Rauschens.

5.5 Stand in der NMR und X-Band-EPR

1970 benutzte Ernst [42] für das erste stochastische NMR-Spektrum eine periodische 10-Bit Pseudostochastiksequenz (1023 Bit Länge) zur Phasenmodulation einer 56.4 MHz Trägerfrequenz mit einem Takt von ca. 2 ms. Mit der so erzeugten

¹Sie sind nicht gleich der δ -Funktion, da das Produkt einer Sequenz x_t mit seiner eigenen Verzögerung $x_{t-\sigma}$ die gleiche Sequenz x_{t-s} mit einer vollkommen unsystematischen Verzögerung s ergibt. Die Autokorrelation höherer Ordnung für weißes Gaußsches Rauschen ist dagegen die δ -Funktion.

ca. 500 Hz breiten Anregung wurde ein ca. 100 Hz breites NMR-Spektrum durch digitale Kreuzkorrelation aufgenommen.

Im gleichen Jahr benutzte Kaiser [43] ebenfalls mit einer Pseudostochastiksequenz erzeugtes binäres Rauschen, nutzte aber nicht die Periodizität der Sequenzen, sondern filterte die Anregung mit einem Tiefpaßfilter und nutzte sie als weiße Rauschquelle mit begrenztem Frequenzbereich. $x(t)$ und $y(t)$ wurden entsprechend der gewünschten Auflösung in Zeitreihen der Länge T unterteilt, einzeln kreuzkorreliert und gemittelt. Das entspricht dem Scharmittelwert in Gl. 5.25. Damit wurde der lineare Integralkern bestimmt. Frequenz und spektrale Breite entsprechen denen bei Ernst.

Den Ansatz von Ernst kann man nicht zur Evaluation der Wiener-Kerne höherer Ordnung verwenden. Deshalb benutzten Blümich und Ziessow [108] die gleiche Methode wie Kaiser, nur daß sie entsprechend der Ausdrücke in Gl. 5.25 Schnitte durch den kubischen Integralkern k_3 bestimmten. Als Anregung wurde nicht mehr kontinuierlich eingestrahlte phasenmodulierte Radiofrequenz genommen. Stattdessen wurde in jedem Abtastintervall zuerst ein kurzer Radiofrequenzpuls gegeben und danach ein Datenpunkt aufgenommen. Entweder wurde die Phase des Pulses oder die Länge des Pulses entsprechend dem Output einer MLBS moduliert. Abgesehen von Relaxationseffekten entspricht das der kontinuierlichen phasenmodulierten Einstrahlung, hat aber den Vorteil, daß nicht bei angeschalteter Anregung detektiert werden muß. Der durchschnittliche Kippwinkel pro Puls beträgt ca. 10° . Die Trägerfrequenz ist 200 MHz, Eine typische Abtastperiode ist 10ms mit Pulsen der Länge $10 \mu\text{s}$. Die spektrale Breite der betrachteten Systeme ist 50 Hz und damit ungefähr gleich der spektralen Halbwertsbreite der Anregungs von $1/2 \cdot 10\text{ms}$. Die Abtastintervalle wurden dann auf $1 - 2 \text{ ms}$ reduziert, so daß die Bandbreite auf 500 Hz erhöht wurde. Später wurden auch Versuche mit analoger Kreuzkorrelation im Zeitraum durchgeführt [115]. Das systematische Rauschen und die Artefakte durch nichtlineare Antworten in der Hadamard-Spektroskopie wurden durch Experimente und Simulationen untersucht [116].

Als neuere Entwicklungen in der stochastischen NMR in der AG Ziessow an der TU Berlin werden andere Anregungen und Interpretationsverfahren untersucht. Gaußsche Sequenzen eignen sich als Anregung, da mit einer Mittelung über eine endliche Anzahl dieser Sequenzen die Wiener-Kerne und ihre Fouriertransformierten in Gl. 5.25 frei von systematischem Rauschen gewonnen werden können [117]. Als großes technisches Problem bringen sie aber mit sich, daß im Prinzip ein analoges deterministisches Rauschen erzeugt werden muß. Die Auflösung der Phasenmodulation sollte mindestens 0.5° sein. Statt die Ausdrücke in Gl. 5.25 zur

Berechnung der Wiener-Kerne zu verwenden, kann man ein geeignetes neuronales Netzwerk mit dem Anregungsvektor x_t und dem Antwortvektor y_t lernen lassen [118]. Das Spinsystem wird so durch das neuronale Netzwerk modelliert und kann am Computer mit beliebigen Pulsfolgen abgefragt werden. Das hat den Vorteil, daß in der Architektur des Netzwerks berücksichtigt werden kann, was über das Spinsystem schon bekannt ist, z.B. die aus der linearen Systemantwort bekannten Übergangsenergien.

In letzter Zeit findet stochastische Anregung Anwendung in der Festkörper-NMR [119]. Ähnlich den Problemen in der EPR sind die Linien inhomogen verbreitert und es gibt technische Probleme mit Puls-FT-NMR. Um die große Bandbreite zu erreichen, werden hohe Anregungsleistungen und eine kurze Totzeit benötigt. Noch problematischer wird das bei tiefen Temperaturen, da die Kondensatoren und Spulen des RF-Anregungsschwingkreises temperaturabhängig sind. Stochastische Anregung ist weniger problematisch, da sie mit kleineren Leistungen arbeitet. Zax et al. [120] zeigen stochastisch aufgenommene ^{19}F NMR-Pulverspektren bei 280 MHz mit einer Abtastperiode von $\tau = 5 \mu\text{s}$, Kippwinkel 0.03° und damit einer Bandbreite von ± 100 kHz bei Temperaturen bis zu 8 K. Die neueren Arbeiten [121, 122] beschäftigen sich mit der Vergrößerung der Bandbreite, was in der Festkörper-NMR eine wichtige Aufgabenstellung ist.

Stochastische Anregung in der X-Band-EPR

Das einzige bisher veröffentlichte stochastische EPR-Experiment wurde von Prisner et al. durchgeführt [47]. Es wurde binäres und quaternäres pseudostochastisches Rauschen mit einer Taktrate von 200 MHz zur Anregung benutzt und eine analoge Kreuzkorrelation in einem Mischer durchgeführt. Der Detektor wurde vor der Anregung durch die Verwendung eines Bimodalresonators mit 40–50 dB Entkoppelung geschützt. Der Resonator wirkte gleichzeitig als Tiefpaßfilter mit einer Bandbreite von ca. 80 MHz. Hier wie in allen oben beschriebenen NMR-Experimenten wurde die Abtastrate gleich der Taktrate des Schieberegisters gewählt. Es konnte der FID an einem Perylen-Ionenkristall, an Kohle und an einer DPPH-Pulverprobe gemessen werden. Die begrenzte Bandbreite des Resonators verursacht mit einem Hintergrundsignal eine Art Totzeit während der ersten 30 ns der FIDs. Die Linie einer inhomogen verbreiterten Kohle-Pulverprobe wurde mit festgehaltener Verzögerungszeit über einem Magnetfeldsweep detektiert. Mit dieser Methode und geeigneter Mikrowellenanregung konnte das in der nichtlinearen Antwort enthaltene Echo einer künstlich verbreiterten Resonanz des Perylen-Ionenkristall detektiert werden.