

Fortgeschrittenenpraktikum

Nuclear Magnetic Resonance

Universität Bern
Physikalisches Institut

Mai 2001, J. Flückiger, M. Jaeger, M. Kauert

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	5
1.1	Einleitung	5
1.2	Spin, magnetisches Moment	5
1.2.1	Analogie: Elektron mit Bahndrehimpuls	5
1.2.2	Atomkerne mit Spin	6
1.3	Spinresonanz	7
1.4	Spinsystem	7
1.5	Relaxation	8
1.5.1	Spin-Gitter Relaxation	8
1.5.2	Spin-Spin Relaxation	8
1.6	Pulstechnik	9
2	Aufgaben	10
3	Geräte und Material	12
3.1	Material im Praktikumsraum	12
3.2	Material beim Assistenten	13
	Literaturverzeichnis	14

1 Theorie

1.1 Einleitung

Aufgrund des magnetischen Moments eines Atomkerns tritt in einem äusseren Magnetfeld eine Energieaufspaltung auf. Werden diese Kerne zusätzlich mit Photonen der richtigen Energie bestrahlt (elektromagnetische Strahlung im Bereich von 4 bis 600 MHz), so können Kerne durch Absorption dieser Photonen von energetisch niedrigeren Zuständen in höhere Zustände übergehen. Ein solches Umklappen des Spins tritt sowohl bei einfachen wie komplexen Kernen auf und wird als *Kernspinresonanz* bezeichnet. Die Kernspinresonanz Spektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR) beruht auf der Messung dieser Energieabsorption und gilt heute als eine der wichtigsten Methoden, um die Strukturen von organischen und anorganischen Substanzen zu untersuchen.

Die Theorie hierzu geht auf W. Pauli (1924) zurück, der vorschlug, dass bestimmte Atomkerne einen Spin und ein magnetisches Moment besitzen und dass diese Eigenschaften in einem magnetischen Feld zu einer Aufspaltung ihrer Energieniveaus führen. Im darauffolgenden Jahrzehnt konnten diese Postulate experimentell bestätigt werden. Aber erst 1946 gelang es Bloch und Purcell unabhängig voneinander zu beweisen, dass Atomkerne in einem starken Magnetfeld in Folge der durch dieses Feld erzeugten Aufspaltung ihrer Energieniveaus elektromagnetische Strahlung absorbieren. In den ersten fünf Jahren nach der Entdeckung der Kernspinresonanz fanden Chemiker heraus, dass die molekulare Umgebung die von einem Kern im Magnetfeld verursachte Absorption der Strahlung im Bereich der Hochfrequenz beeinflusst und dass dieser Effekt Rückschlüsse auf die Molekülstruktur zulässt.

Der folgende Theorieteil in dieser Anleitung soll den Einstieg in die Fachliteratur (siehe Literaturverzeichnis, Seite 14) erleichtern, ersetzt diese aber nicht.

1.2 Spin, magnetisches Moment

1.2.1 Analogie: Elektron mit Bahndrehimpuls

Elektronen mit Bahndrehimpuls \vec{L} bilden einen Kreisstrom und damit einen atomaren magnetischen Dipol. An das diskrete Spektrum der Drehimpulszustände ist ein diskretes Spektrum der Energiezustände eines Dipols im Magnetfeld geknüpft. Das Dipolmoment ist proportional dem Kreisstrom und der von diesem umschlossenen Fläche. Ein Elektron mit Drehimpuls \vec{L}

$$\vec{L} = m_e \cdot R^2 \cdot \vec{\omega}$$

bildet einen magnetischen Dipol mit Dipolmoment $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} = \frac{-e\omega}{2\pi} \cdot R^2 \cdot \pi \cdot \frac{\vec{\omega}}{|\vec{\omega}|} = -\frac{e\vec{L}}{2m_e} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} = \gamma \cdot \vec{L},$$

wobei μ_B das Bohr'sche Magneton ist ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$). Der Proportionalitätsfaktor γ von $\vec{\mu}$ und \vec{L} heisst gyromagnetisches Verhältnis. Für Elektronen gilt: $\gamma = -\mu_B\hbar$.

Der Betrag und (z.B.) die dritte Komponente des Drehimpulses bilden zu einem festen Energieeigenwert n in dessen Eigenraum einen vollständigen Satz vertauschbarer Observablen (abgesehen vom Spin). Ihr Eigenwertspektrum ist diskret und wird üblicherweise wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \hbar^2 \cdot \ell \cdot (\ell + 1), & \ell &= 0, 1, \dots, n \\ L_3 &= \hbar \cdot m, & m &= -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell \end{aligned}$$

Die Aussage gilt analog für das magnetische Moment:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}^2 &= \gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot \ell \cdot (\ell + 1) = \mu_B^2 \cdot \ell \cdot (\ell + 1), & \ell &= 0, 1, \dots, n \\ \mu_3 &= \gamma \cdot \hbar \cdot m = -\mu_B \cdot m, & m &= -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell \end{aligned}$$

Die Kraft auf einen magnetischen Dipol in einem homogenen Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$ ist aus Symmetriegründen Null. Dagegen verschwindet das auf ihn wirkende Drehmoment nicht, sondern beträgt $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$. Das Drehmoment lässt den Dipol mit der Frequenz $\omega = \gamma \cdot B$ um die Achse \vec{B} präzessieren ($L_3 = 0$). Die potentielle Energie des Dipols hängt nur von seiner Orientierung im Feld ab:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_3 \cdot B = \mu_B \cdot B \cdot m, \quad m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$$

Es gibt also $2\ell + 1$ Einstellungen. Der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energiezuständen beträgt

$$\Delta U = \mu_B \cdot B = -\gamma \cdot B \cdot \hbar = -\omega \cdot \hbar.$$

Hier entspricht ω der Präzessionsfrequenz. Diese wird auch *Übergangsfrequenz* oder *Larmorfrequenz* genannt.

1.2.2 Atomkerne mit Spin

An den Spin eines Atomkerns ist ebenfalls ein magnetisches Moment geknüpft:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \gamma \cdot \vec{s} \\ \vec{\mu}^2 &= \gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot s \cdot (s + 1), & s &\text{ ist kernspezifisch } (0, \frac{1}{2}, 1, \dots) \\ \mu_3 &= \gamma \cdot \hbar \cdot m_s, & m &= -s, -s + 1, \dots, +s \end{aligned}$$

Im weiteren wollen wir nur noch Kerne mit $s = \frac{1}{2}$ betrachten. γ wird immer noch als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet, kann aber im Fall der Kopplung an einen Spin nur relativistisch vorhergesagt werden. γ ist kernspezifisch und kann positiv oder negativ sein (Moment parallel oder antiparallel zum Spin). Die potentielle Energie im homogenen Magnetfeld beträgt

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_3 \cdot B = -\gamma \cdot \hbar \cdot B \cdot m_s$$

und der Unterschied zweier benachbarter Niveaus

$$|\Delta U| = |\gamma| \cdot \hbar \cdot B = |\vec{\omega}_0| \cdot \hbar.$$

Auch der Spin präzisiert um die \vec{B} -Achse mit der Frequenz

$$\vec{\omega}_0 = -|\gamma| \cdot \vec{B}.$$

1.3 Spinresonanz

Wird dem homogenen Feld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ein Wechselfeld $\vec{B}_1 = (B_1 \cdot \cos(\omega_1 t), 0, 0)$ überlagert ($B_1 \ll B_0$), können dadurch bei geeigneter Frequenz ω_1 Übergänge zwischen Spineinstellungen angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit dazu ist nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn die Frequenz dem Energieunterschied der betrachteten Einstellungen entspricht, also

$$\omega_1 = \omega_0 = |\gamma| \cdot B_0.$$

Diese Situation wird als Resonanz bezeichnet.

1.4 Spinsystem

In einer Gesamtheit von N magnetischen Dipolen im thermischen Gleichgewicht ist die Verteilung der Dipole auf die verschiedenen Energieniveaus durch die Boltzmannverteilung gegeben. Der Erwartungswert $\langle N_i \rangle$ der Anzahl Dipole im Zustand mit der Energie E_i beträgt

$$\langle N_i \rangle = \frac{N}{Z} \cdot e^{-E_i/kT},$$

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}.$$

Übertragen auf das Modell der Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen wird dieser Erwartungswert

$$\langle N_{\pm} \rangle = \frac{N}{Z} \cdot e^{\vec{\mu} \vec{B}_0/kT} \approx \frac{N}{Z} \cdot \left(1 \pm \frac{\mu_3 B_0}{kT}\right).$$

„+“ steht für $\vec{\mu}$ parallel zu \vec{B}_0 , „-“ für $\vec{\mu}$ antiparallel zu \vec{B}_0 . Ersterer ist der energetisch tiefere Zustand. Die Näherung für $\langle N_{\pm} \rangle$ ist aufgrund $\mu_3 B_0/kT \approx 10^{-6}$ zulässig und gut. (Beim Proton ist mit $\vec{\mu}$ auch \vec{s} parallel bzw. antiparallel zu \vec{B}_0 , da γ positiv ist. Im Gegensatz dazu ist beim Elektron oder Neutron γ negativ.)

Der Spinüberschuss, durch den das magnetische Gesamtmoment bestimmt wird, beträgt

$$\langle \Delta N \rangle = \langle N_+ - N_- \rangle \approx N \cdot \frac{\mu_3 B_0}{kT}.$$

Bei eingeschaltetem Wechselfeld \vec{B}_1 werden Übergänge zwischen den beiden Niveaus angeregt, und der Spinüberschuss wird eventuell verschoben.

Wegen der grösseren Anzahl Spins im energetisch tieferen Niveau tritt vorerst eine Netto-Energieabsorption aus dem Wechselfeld auf. Diese Absorption erhöht die Spintemperatur, d.h. der Spinüberschuss nimmt ab und die Besetzungszahlen gleichen sich an. Das Spinsystem ist in diesem Fall gesättigt, es findet keine Netto-Absorption mehr statt. Diesem Effekt wirkt eine Erholung des Systems entgegen. Über die übrigen Freiheitsgrade der Probe versucht das Spinsystem seine überschüssige Energie nach jeder Anregung wieder abzugeben. Je rascher die Erholung erfolgt, desto grösser ist die mögliche Neuanregung. Weil die Atomkerne im Molekül relativ isoliert sind und wenig Möglichkeiten zur Wechselwirkung mit der Umgebung haben, sind die üblichen Erholungszeiten (auch *Relaxationszeiten* genannt) verglichen mit anderen nuklearen Prozessen sehr gross (10^{-4} bis 10^2 s). Durch die Zugabe paramagnetischer Ionen zur Probe (in unserem Fall werden es Fe^{3+} -Ionen sein) können die Spin-Gitter und die Spin-Spin Kopplung intensiviert und die Erholungszeiten damit verkürzt werden.

1.5 Relaxation

In der Literatur werden die Erholungseffekte in zwei Klassen eingeteilt. Für beide wird eine exponentielle Erholung angenommen.

1.5.1 Spin-Gitter Relaxation

Die absorbierenden Kerne in einem NMR Experiment sind Teil einer grösseren Menge von Atomen, aus denen sich eine Probe zusammensetzt. Die Gesamtmenge wird Gitter genannt, unabhängig davon, ob es sich um einen Festkörper, eine Flüssigkeit oder ein Gas handelt. Schwingungen und Rotationsbewegungen der Kerne führen zu einem komplexen magnetischen Feld in der Umgebung jedes einzelnen Kerns und damit zu einer Kopplung zwischen dem einzelnen Kern und dem Gitter. Die energetische Erholung eines Systems aufgrund dieser Spin-Gitter Wechselwirkung wird *longitudinale* oder *thermische* Erholung genannt. Diese wird durch die Relaxationszeit T_1 charakterisiert. Bei Abwesenheit des Wechselfeldes ist T_1 definiert durch die Gleichung

$$\dot{M}_z = -\frac{M_z - M_0}{T_1},$$

wobei M_z die Magnetisierung der Probe in Richtung von \vec{B}_0 und M_0 der Gleichgewichtswert der Magnetisierung im \vec{B}_0 -Feld ($M_0 = \chi \cdot H_0$, χ : Suszeptibilität) ist.

T_1 hängt stark von der Beweglichkeit des Gitters ab. Bei Festkörper und viskosen Flüssigkeiten ist das Gitter relativ unbeweglich, dementsprechend ist T_1 gross. Im Gegensatz dazu ist bei Gasen die Beweglichkeit des Gitters gross und damit T_1 sehr kurz.

1.5.2 Spin-Spin Relaxation

Die Erholung durch die Spin-Spin Wechselwirkung wird *transversale* Erholung genannt. Sie beschreibt das Verschmieren der Kohärenz der präzessierenden Spins und wird durch die Relaxationszeit T_2 charakterisiert, wobei gilt

$$\dot{M}_x = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \dot{M}_y = -\frac{M_y}{T_2}.$$

M_x und M_y sind die Magnetisierungen der Probe in Richtung der ersten und zweiten Raumdimension.

Für viele Flüssigkeiten sind die Werte für T_1 und T_2 ungefähr gleich. Im Gegensatz dazu sind die Spin-Spin Relaxationszeiten T_2 von kristallinen Festkörpern und viskosen Flüssigkeiten sehr klein (bis 10^{-4} s).

1.6 Pulstechnik

Im Unterschied zur kontinuierlichen Anregung wie sie von den Pionieren der Kernspinresonanz verwendet wurde (vgl. historische Publikationen im Ringbuch [6]), werden die NMR Geräte heute in der Regel gepulst betrieben. Zu Technik, Vorteilen und Anwendungen der verschiedenen Puls-Methoden sei auf die Literatur, insbesondere auf das Buch „Principles of Magnetic Resonance“ [1] (p. 39-45 und p. 367-369) und das Gerätemanual [10] verwiesen.

2 Aufgaben

1. Ein fundiertes qualitatives Verständnis der Theorie ist bei diesem Versuch von grosser Bedeutung. Neben der Theorie im Kapitel 1 dieser Anleitung zum Praktikum findest du im Handbuch zum TeachSpin PS1-A [10] unter der Rubrik „INTRODUCTION“ einen auf die hier durchzuführenden NMR Experimente ausgerichteten Theorieteil. Empfehlenswert ist zudem eine auf dem Web zur Verfügung gestellte, gut verständliche Theorie, die mit vielen anschaulichen Bildern ergänzt ist (<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr> [11]). Sehr theoretisch aber vollständig und deshalb hilfreich ist das Buch „Principles of Magnetic Resonance“ [1]. Weitere Literaturreferenzen findest du im Literaturverzeichnis auf Seite 14.

Arbeite dich sorgfältig in die NMR Theorie ein.

2. Im Handbuch zum TeachSpin PS1-A findest du unter der Rubrik „THE INSTRUMENT“ eine Einführung in die wichtigsten Komponenten des zur Verfügung stehenden NMR Gerätes. Darin wird die Funktionsweise des Gerätes sowie die Bedeutung der verschiedenen Komponenten und Parameter beschrieben.

Arbeite die Einführung durch, damit du dir ein Bild vom Aufbau des Experimentes machen kannst und kehre später bei allfälligen Problemen zu dieser Rubrik zurück.

3. Zur Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 ist es wichtig, dass die Parameter optimal eingestellt werden. Im Handbuch unter der Rubrik „GETTING STARTED“ wird dir dazu die Technik anhand kleiner einführender Experimente vermittelt. Zur Durchführung dieser Experimente brauchst du das Tektronix Oszilloskop. Das Oszilloskop wird extern durch die TeachSpin Elektronik (Sync Out) getriggert. Informationen zum Oszilloskop findest du im entsprechenden Manual.

Führe die Experimente A bis D und F bis H (ohne Selbstdiffusion) durch. Als Probe nimmst du ab Experiment D das verschlossene Proberöhrchen mit Mineralöl. Beachte, dass mit dem schwarzen O-Ring am Röhrchen die Höhenposition im Magnet eingestellt werden kann. Die Höhenposition hat einen Einfluss auf die Amplitude des zu messenden Signals. Bei einer Messung muss daher das Signal immer auf die maximale Amplitude optimiert werden.

4. Führe nun das Experiment E durch. Wie in der Anleitung auf Seite 31 beschrieben, ist die Position der Probe im Magneten über zwei Gewindespindeln einstellbar. Dadurch kann der „Sweetspot“ gefunden werden. Stelle das Magnetfeld in Funktion der beiden Positionachsen in einem Konturplot grafisch dar. Schätze ab, ob es möglich ist, trotz der Inhomogenität des Magnetfeldes ein Spektrum (Fouriertransformation des FID-Signals) z.B. von Ethanol (C_2H_5OH) aufzunehmen? Informationen und Theorie zu Spektren findest du in [5].

5. Bestimme die Relaxationszeiten T_1 und T_2 an vier Proben mit unterschiedlichen Fe-Ionen Konzentrationen. Die Mischungsverhältnisse sollen 100 ml Dest'wasser zu 1000 mg, 100 mg, 10 mg und 0 mg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ betragen. Dazu stehen leere Proberöhrchen und eine abgepackte und gewogene Menge $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (ca. 100 mg) zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten ist es wichtig, dass die Fe-Ionen im Dest'wasser gut gelöst sind. Mische deshalb die Proben in den zur Verfügung stehenden Gefässen

und fülle die Lösungen erst in die Proberöhrchen ab, wenn sich das Pulver aufgelöst hat.

Messungen mit grossem T_1 bzw. T_2 sind experimentell anspruchsvoller. Beginne daher mit derjenigen Probe, die die höchste Fe-Ionen Konzentration aufweist. Wähle für T_1 bzw. T_2 diejenige Messmethode, die dir am vernünftigsten erscheint.

Proberöhrchen dürfen weder vor noch nach dem Experiment Rückstände der Fe-Lösung aufweisen. Spüle deshalb die Proberöhrchen vor und nach dem Experiment gut mit Dest'wasser aus und lasse die Fe-Lösung nie eintrocknen.

6. Das FID-Signal kann als Mass für die Anzahl anregbarer Kerne verwendet werden. Schätze aus dem Vergleich mit Dest'wasser den Wassergehalt von Maisgries ab.

Wird der Wassergehalt im Maisgries durch Anwesenheit der H-Kerne ausserhalb des Wassers (z.B. in den Kohlenhydraten) überschätzt? Zur Überprüfung ist eine Messung mit getrocknetem Maisgries durchzuführen. Der Maisgries wird dazu im Löffel über einer Flamme erhitzt.

Überprüfe den so abgeschätzten Wassergehalt, indem du das Mais vor und nach dem Trocknen wägst.

7. Praktisch alle biologischen Materialien enthalten Wasser, das mit dem vorhandenen Spektrometer gemessen werden kann. Wähle einige Materialien aus und kommentiere die gemessenen Relaxationszeiten.
8. Alle selbst abgefüllten Proberöhrchen und die benutzten Probegefässe und Hilfsmittel müssen nach den Experimenten gründlich mit Dest'wasser gereinigt werden.

3 Geräte und Material

3.1 Material im Praktikumsraum

- TeachSpin PS1-A NMR Spektrometer mit Permanentmagnet
- 7 BNC Kabel blau verschiedener Länge
- 1 BNC T-Stück
- 1 BNC Abschluss 50 W
- 1 Dummy Signal Coil
- 1 Pickup Probe
- Manual zum Spektrometer (roter Ordner)
- Tektronix Oszilloskop TDS 200 mit Manual
- 2 Oszillator Sonden
- Pentium PC mit Tektronix Software zur Datenaquisition via RS 232
- 1 Messzylinder (Glas)
- 1 Glaspipette gross
- Kunststoffpipetten klein
- Kunststoffbehälter, gereinigt
- Diverse leere Proberöhrchen mit Deckel und O-Ring, gereinigt
- Löffel und Feuerzeug

Software

Auf dem Praktikumsrechner ist u.a. eine Messsoftware für das Tektronix Oszilloskop installiert. Die Software ermöglicht eine Realtime Aufzeichnung der gemessenen Daten. Die Kommunikation von Oszilloskop und Software wird über eine serielle Schnittstelle (RS 232) sichergestellt. Interessierte finden weitere Angaben im Handbuch zur Software.

Proben

- Proberöhrchen mit Mineralöl
- 1 Proberöhrchen mit Glyzerin
- 100 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ abgepackt und gewogen
- Maisgries abgepackt
- Dest'wasser, Alkohol (94%)

3.2 Material beim Assistenten

Dieses Material muss nach Versuchsende dem Assistenten zurückgegeben werden.

- NMR Buch: „Principles of Magnetic Resonance“ [1]
- NMR Papersammlung [6]

Literatur

- [1] Slichter C.P., Principles of Magnetic Resonance, Springer Series in Solid State Sciences 1, Springer Verlag, Third edition, 1990.
- [2] Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1986.
- [3] Segrè E., Experimental Nuclear Physics, Vol. 1, John Wiley and Sons Inc., 410-421.
- [4] Michel D., Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz, Akademie-Verlag Berlin, 1981 (EXWI Bibliothek: WTB 266).
- [5] Skoog and Leary, Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen, Springer-Verlag, 1992 (EXWI Bibliothek: WGN 201).
- [6] Ringbuch Protonenresonanz, mit Kopien verschiedener Paper:
 - Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V., Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.*, 73, 679, 1948.
 - Bloch F., Nuclear Induction, *Phys. Rev.*, 70, 460, 1946.
 - Bloch F., Hansen W.W., Packard M., The Nuclear Induction Experiment, *Phys. Rev.*, 70, 474, 1946.
 - Jakobsohn B.A., Wangsness R.K., Shapes of Nuclear Induction Signals, *Phys. Rev.*, 73, 942, 1948.
 - Van Staple R.P., Nuclear Magnetic Resonance Tomography.
 - Terrier F., Schuknecht B., Fretz Ch., Vock P., Herschkowitz N., Magnetische Resonanz in der Onkologie, *Schweiz. Med. Wschr.*, 120 (35), 1257, 1990.
- [7] Kittel C., Einführung in die Festkörperphysik, 6. Auflage, Oldenburg Verlag.
- [8] Mayer-Kuckuk T., Kernphysik, 6. Auflage, Teubner Studienbücher.
- [9] Bebie H., Gorgé V., QT 1 und 2, Uni Bern, 1985.
- [10] Gerätemanual zu TeachSpin PS1-A (roter Ordner).
- [11] The basics of NMR (<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>).
- [12] NMR Spectroscopy: Principles and Application (<http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/nmr.html>).