

Institut für Festkörperphysik - TU Darmstadt

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

Magnetische Kernspinresonanz

zum Studium der

molekularen Dynamik

M. Scheuermann, A. Gädke, S. A. Lusceac, B. Geil, F. Fujara

Version 9.1, Februar 2009

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der NMR	1
1.1 Quantenmechanische Behandlung: Zeeman-Effekt	1
1.2 Klassische Behandlung	2
1.2.1 Das Vektorbild	2
1.2.2 Radiowellen-Pulse	4
1.2.3 Relaxationseffekte	5
1.2.4 Die Bloch-Gleichungen	6
1.2.5 Freier Induktionszerfall (FID)	6
1.3 Detektion des Signals	7
1.4 Feldinhomogenität	8
2 Wichtige Pulsfolgen	8
2.1 Inversion recovery (T_1 -Bestimmung)	8
2.2 Hahn-Echo (T_2 -Bestimmung)	9
2.2.1 Generelle Einführung – Vektorbild	9
2.2.2 Berechnung des Diffusionseffektes	10
2.3 Stimuliertes-Echo	11
2.3.1 Generelle Einführung – Vektorbild	11
2.3.2 Berechnung des Diffusionseffektes	11
3 Praktikumsversuch	12
3.1 Feldgradienten-NMR	12
3.2 Spektrometeraufbau	13
3.3 Versuchsdurchführung	14
4 Literatur	15
A Anhang	16
A.1 NMR-wichtige Kerne und Wechselwirkungen	16
A.2 Sondenkerne	16
A.2.1 Magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung	16
A.2.2 Chemische Verschiebung	17
A.2.3 Quadrupolwechselwirkung	18
A.3 Relaxationstheorie nach Bloembergen, Purcell und Pound (BPP)	18
A.4 Quadraturdetektion im Detail	21
B Danksagung	21
C Weiterführende Literatur	22

1 Grundlagen der NMR

1.1 Quantenmechanische Behandlung: Zeeman-Effekt

Die magnetische Kernspinresonanz beruht auf der Wechselwirkung der nicht verschwindenden magnetischen Momente der Atomkerne mit externen, d. h. von außen angelegten Magnetfeldern sowie von internen, durch die Probe selbst erzeugten magnetischen und elektrischen Feldern. Der dominierende Anteil für Kerne mit $I > 0$ ist durch die Zeeman-Kopplung des magnetischen Dipolmoments $\vec{\mu}$ an das externe statische Feld \vec{B}_0 gegeben:

$$\hat{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0, \quad (1)$$

wo \hat{H}_z der Zeeman-Hamilton-Operator ist. Mit Hilfe der Eigenschaften der Spinoperatoren¹ kann man die Eigenwerte des Zeeman-Operators eines magnetischen Moments im äußeren Feld quantenmechanisch berechnen. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_z |Im\rangle = E_m |Im\rangle \quad (2)$$

führt zu den Energieeigenwerten $E = -m\gamma\hbar B_0$, wobei $|Im\rangle$ die Eigenfunktion mit der magnetischen Quantenzahl m und γ das gyromagnetische Verhältnis ist. Für Kerne mit der Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ (z. B. Protonen) existieren zwei energetisch unterschiedliche Einstellungen des magnetischen Moments bezüglich der z -Richtung des magnetischen Feldes \vec{B}_0 .

$$\langle \mu_z \rangle \propto \langle \hat{I}_z \rangle = \langle Im | \hat{I}_z | Im \rangle = m\hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar \quad (3)$$

Die Aufspaltung ΔE der Energieniveaus im Magnetfeld lässt sich durch von elektromagnetischen Wellen induzierte Dipolübergänge nachweisen. Für diese Übergänge gilt die (z. B. auch für optische Übergänge bekannte) Auswahlregel: $\Delta m = \pm 1$. Die Resonanzfrequenz liegt bei technisch erreichbaren Magnetfeldstärken (bis $20 T$ in NMR Spektrometern) normalerweise im Radiofrequenzbereich (MHz). Für Protonen rechnet man:

$$\Delta E = E_- - E_+ = \frac{1}{2}\hbar\gamma B_0 - (-1)\frac{1}{2}\hbar\gamma B_0 = \hbar\gamma B_0 = \hbar |\omega_0|, \quad (4)$$

ω_0 wird Larmorfrequenz genannt (Abb. 1).

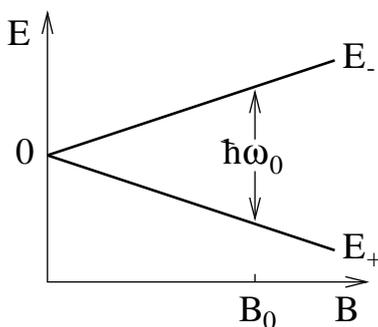


Abbildung 1: Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld für Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen.

Betrachtet man das gesamte Kernspinsystem im thermischen Gleichgewicht, so sind die relativen Besetzungszahlen p_m der Zeeman-Energiezustände E_m proportional dem Boltzmann-Faktor:

¹d. h. Drehimpulsoperatoren, $i\hbar\hat{I}_x = \hat{I}_y \times \hat{I}_z$.

$$p_m = \frac{N_m}{N} \propto \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (5)$$

N_m beschreibt hierbei die Zahl der Kernspins im Zustand $|Im\rangle$ und N ist die Gesamtzahl der Kernspins. Die Ungleichheit der Besetzungszahlen führt zu einer endlichen Größe des Erwartungswertes des Operators $\hat{\mu}_z$ des Kerndipolmoments:

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = \sum_{m=-1/2}^{1/2} \hat{\mu}_{z,m} \cdot p_m. \quad (6)$$

Daraus folgt eine makroskopisch messbare Magnetisierung $-\vec{M}_\infty = N\langle \hat{\mu}_z \rangle \hat{e}_z$ parallel zu \vec{B}_0 . Es liegt Kernparamagnetismus vor.

1.2 Klassische Behandlung

1.2.1 Das Vektorbild

Für ein Zwei-Niveau-System ($I = \frac{1}{2}$) ist eine klassische Behandlung im so genannten Vektorbild möglich.

Das angelegte \vec{B}_0 -Feld erzeugt ein Drehmoment \vec{D} auf das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines Kernspins. Ausgehend vom Gesetz der Drehimpulserhaltung gilt:

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (7)$$

wobei \vec{J} der Drehimpuls ist. Der Drehimpuls ist über das gyromagnetische Verhältnis $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ mit dem magnetischen Moment verknüpft.² Daher folgt, analog zu einem schweren Kreisel im Gravitationsfeld, dass das magnetische Moment $\vec{\mu}$ um das \vec{B} -Feld gemäß der Gleichung

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (8)$$

oder in Komponentenschreibweise, mit $\vec{B}_0 = \{0, 0, B_0\}$

$$\begin{aligned} \dot{\mu}_x &= \gamma B_0 \mu_y \\ \dot{\mu}_y &= -\gamma B_0 \mu_x \\ \dot{\mu}_z &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Definieren wir $\mu_+ = \mu_x + i\mu_y$, so ist die Lösung von Gl. 9

$$\mu_+ = \mu_+(0) e^{i\omega_0 t} \quad (10)$$

mit

$$\omega_0 = -\gamma B_0. \quad (11)$$

Eine spezielle Lösung ist etwa

$$\begin{aligned} \mu_x(t) &= \mu(0) \cos(\omega_0 t) \\ \mu_y(t) &= \mu(0) \sin(\omega_0 t) \\ \mu_z(t) &= \text{const.} \end{aligned} \quad (12)$$

²Streng genommen stimmt diese Erklärung natürlich nicht, wie man am Beispiel des Neutrons sieht, welches als elektrisch neutrales Teilchen ebenfalls ein magnetisches Dipolmoment besitzt. Die Proportionalitätskonstante γ (das gyromagnetische Verhältnis) ist vielmehr eine quantenmechanische, intrinsische, kernspezifische Größe.

Im **Laborsystem** präzediert also ein magnetischer Dipol um das Magnetfeld $\vec{B}_0 = \{0, 0, B_0\}$ mit der Larmorfrequenz $\vec{\omega}_0 = \{0, 0, \omega_0\}$ (Abb. 2).

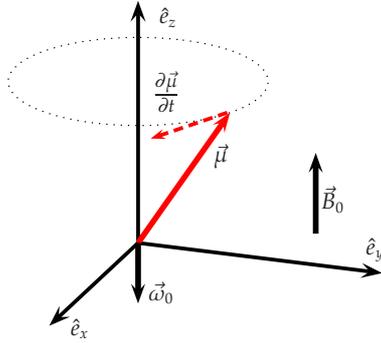


Abbildung 2: Larmorpräzession eines Spins in einem Magnetfeld \vec{B}_0 im Laborsystem für $\gamma > 0$ (z. B. Protonen).

Deshalb ist in der NMR das **rotierende Koordinatensystem** (RKS) ein sehr nützliches Konzept. Die Transformation der Zeitentwicklung des magnetischen Dipolmoments vom Laborsystem in ein mit $\vec{\omega}_{RKS} \approx \vec{\omega}_0$ rotierendes System ist gegeben durch (\rightarrow Koordinatentransformation)

$$\left(\frac{d}{dt}\vec{\mu}\right)_{RKS} = \frac{d}{dt}\vec{\mu} - \vec{\omega}_{RKS} \times \vec{\mu}. \quad (13)$$

Für frei präzedierende Kernspins lautet wegen Gl. 8 und 11 und mit $\Delta\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 - \vec{\omega}_{RKS}$ die Transformationsgleichung

$$\left(\frac{d}{dt}\vec{\mu}\right)_{RKS} = \Delta\vec{\omega} \times \vec{\mu}. \quad (14)$$

Wählt man (Resonanzbedingung) $\vec{\omega}_{RKS} = \vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$ so ist

$$\left(\frac{d}{dt}\vec{\mu}\right)_{RKS} = 0 \quad (15)$$

und somit $\vec{\mu}$ stationär im rotierenden Koordinatensystem. Durch geschickte Wahl des rotierenden Koordinatensystems kann also in den dynamischen Gleichungen das externe statische Magnetfeld \vec{B}_0 eliminiert werden. Es spielt keine Rolle mehr. Dies erleichtert die Beschreibung, falls andere Wechselwirkungen, wie im folgenden für die Pulsanregung gezeigt, wirksam werden.

Legt man nun ein magnetisches Wechselfeld $B_1(t)$ mit einer Frequenz $\omega_{RW} \approx \omega_0$ (im Bereich der Radiowelle (RW) für $B_0 \approx$ einige Tesla) senkrecht zum \vec{B}_0 -Feld an, so können mit dessen Hilfe, wie oben angedeutet, Übergänge zwischen den Energiezuständen erzeugt werden. Die Gleichung für die magnetischen Komponenten dieser Felder ist $\vec{B}_1(t) = \{B_1 \sin(\omega_{RW}t), B_1 \cos(\omega_{RW}t), 0\}$ in der x, y -Ebene des **Laborsystems**. Das Gesamtfeld lautet

$$\vec{B}(t) = \{B_1 \sin(\omega_{RW}t), B_1 \cos(\omega_{RW}t), B_0\}. \quad (16)$$

Mit Hilfe der Transformationsgleichung 14 kann nun die Präzessionsgleichung

$$\left(\frac{d}{dt}\vec{\mu}\right)_{RKS} = (-\gamma\vec{B} \times \vec{\mu})_{RKS} \quad (17)$$

im mit $\vec{\omega}_{RKS} = \{0, 0, \omega_{RW}\}$ rotierenden Koordinatensystem gelöst werden, bzw. es kann das **effektive Feld** \vec{B}_{eff} im rotierenden System berechnet werden. Es ergibt sich

$$\vec{B}_{eff} = \left\{0, B_1, B_0 + \frac{\omega_{RW}}{\gamma}\right\} \quad (18)$$

$$\vec{\omega}_{eff} = -\gamma\vec{B}_{eff} = \{0, \omega_1, \Delta\omega\} \quad (19)$$

mit $\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1$ und $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{RW}$. Für $\omega_{RW} = \omega_0$ (“On-Resonance”) sieht der Kernspin im rotierenden Koordinatensystem ein statisches Feld in y -Richtung, um welches er präzediert.

Im realen Experiment betrachten wir natürlich nicht die Bewegung eines Einzelspins, sondern die einer makroskopischen **Magnetisierung**

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (20)$$

für die die makroskopische Bewegungsgleichung präzedierender Spins im rotierenden Koordinatensystem

$$\left(\frac{d}{dt}\vec{M}\right)_{RKS} = (\vec{\omega}_{eff} \times \vec{M})_{RKS} \quad (21)$$

gilt. In Komponentenschreibweise

$$\begin{aligned} \left(\dot{M}_x\right)_{RKS} &= (-\Delta\omega M_y + \omega_1 M_z)_{RKS} \\ \left(\dot{M}_y\right)_{RKS} &= (\Delta\omega M_x)_{RKS} \\ \left(\dot{M}_z\right)_{RKS} &= (-\omega_1 M_x)_{RKS} \cdot \end{aligned} \quad (22)$$

1.2.2 Radiowellen-Pulse

Mit Hilfe der Gl. 22 kann die Zeitentwicklung der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem ($\omega_{RKS} = \omega_0$) bei Einstrahlung eines resonanten ($\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{RW} = 0$) Hochfrequenzpulses leicht berechnet werden. Im Experiment (vgl. Kap. 3.2) wird das Feld \mathbf{B}_1 in der Probe durch eine senkrecht zu \mathbf{B}_0 orientierte Spule erzeugt. *Wieso kann dieses linear polarisierte Feld als zirkular polarisiert (vgl. Gl. 16) betrachtet werden?*

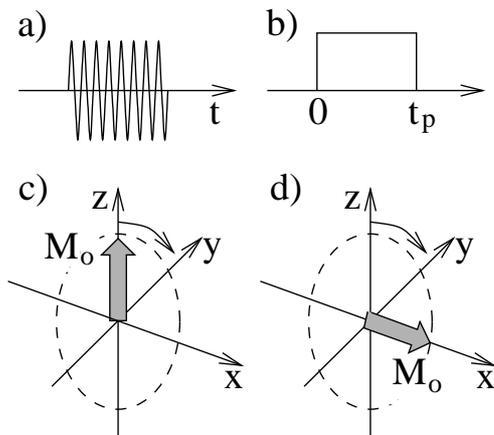


Abbildung 3: (a) Ein “rechteckiger” Hochfrequenzpuls. (b) In den folgenden Abbildungen werden solche Pulse nur noch durch ihre Amplituden dargestellt. (c) Unter dem Einfluss eines Pulses, der entlang der $-y$ -Achse des rotierenden Koordinatensystems eingestrahlt wird, beginnt die Magnetisierung zu präzedieren in der z - x -Ebene. (d) Stoppt man den Puls bei $t_p = \pi/2\omega_1$, so befindet sich die Magnetisierung auf der x -Achse des rotierenden Systems.

Ausgehend von $\vec{M}(t = 0) = \{0, 0, M_0\}$ ergibt sich, wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ das RW-Feld eingeschaltet wurde:

$$\vec{M}(t) = \{M_0 \sin(\omega_1 t), 0, M_0 \cos(\omega_1 t)\}. \quad (23)$$

Im rotierenden Koordinatensystem präzediert die Magnetisierung um das \vec{B}_1 -Feld mit einer Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1$.

Schaltet man das \vec{B}_1 -Feld nur für eine Zeit t_p ein, spricht man von einem Puls. Eine Abfolge solcher Pulse wird als Pulssequenz, -folge oder -programm bezeichnet. Für den „Drehwinkel“ der Magnetisierung um die x_{RKS} - bzw. y_{RKS} -Achse gilt dann:

$$\alpha = |\omega_1|t_p = \gamma B_1 t_p. \quad (24)$$

Man spricht beispielsweise von einem 90_x° -Puls, falls B_1 entlang x_{RKS} liegt, die Magnetisierung also um die x_{RKS} -Achse gedreht wird und die Pulslänge t_p so gewählt ist, dass der Drehwinkel 90° beträgt.

1.2.3 Relaxationseffekte

Bislang sind die Kernspins als isoliert betrachtet worden. Dies ist aber nur in seltenen Fällen eine gute Beschreibung. Häufig wechselwirken die Kernmomente direkt miteinander (z. B. über dipolare magnetische Kopplungen) bzw. mit ihrer Umgebung (z. B. durch die so genannte chemische Verschiebung oder quadrupolare Wechselwirkung). All diese Mechanismen führen in erster Näherung zu einer charakteristischen, von lokalen Parametern wie Nächster-Nachbar-Abstand, Orientierung des lokalen Wechselwirkungstensors zu \vec{B}_0 , usw. abhängigen weiteren Aufspaltung der Energieniveaus, die ausgenutzt werden kann, um eben diese Parameter zu bestimmen.

Aufgrund endlicher Temperatur und der damit verbundenen Bewegung der Atome und Moleküle treten neben statischen Feldern auch zeitabhängige Wechselwirkungen auf, die in einer dementsprechend zeitabhängigen Störungsrechnung behandelt werden. Daraus ergibt sich, dass durch diese Wechselfelder induzierte Übergänge eine Relaxation des Spinsystems von angeregten Zuständen (z. B. nach einem Puls) in das thermische Gleichgewicht ermöglichen. Der folgende Abschnitt gibt zunächst eine phänomenologische Einführung, die dann in Anhang A.3 weiter entwickelt wird. Prinzipiell lassen sich Relaxationsphänomene in zwei Gruppen einteilen: (a) **Spin-Gitter** oder **longitudinale Relaxation**, die mit einem Energietransfer vom Spinsystem zu anderen thermodynamischen Systemen, pauschal „Gitter“ genannt, verbunden ist und (b) **Spin-Spin** oder **transversale Relaxation**, bei der dieser Energieübertrag fehlt und die allein durch eine Entropiezunahme im Spinsystem gekennzeichnet ist.

Spin-Gitter-Relaxation Ohne magnetisches Feld \vec{B}_0 sind die Spinniveaus entartet: aufgrund der Gleichbesetzung gibt es keine makroskopische Magnetisierung. Im Magnetfeld orientiert sich nach einer Zeit t ein Überschuss von Kernmomenten in Feldrichtung \vec{e}_z . Die makroskopische Magnetisierung $\vec{M}(t)$ erreicht für große Zeiten den thermischen Gleichgewichtszustand $\vec{M}_\infty \parallel \vec{e}_z$. Der anfängliche Zustand der Gleichverteilung der magnetischen Dipolorientierungen im Magnetfeld kann als eine unendlich hohe Temperatur des Spinsystems beschrieben werden. Sofort beginnt das Spinsystem sich abzukühlen und damit die Besetzungszahlen so einzustellen wie sie durch die Boltzmann-Verteilung für die Temperatur der Probe gegeben sind (thermisches Gleichgewicht). Die Kerne müssen hierbei Energie an das Gitter abgeben. Dieser Vorgang heißt, wie bereits oben eingeführt, **longitudinale** oder **Spin-Gitter-Relaxation**. Der zeitliche Verlauf wird durch die Zeitkonstante T_1 charakterisiert.

Spin-Spin-Relaxation Durch einen 90° -Puls kippt man die makroskopische Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht in die x - y -Ebene. Sofort beginnt sie um

das \vec{B}_0 -Feld zu präzedieren und die Spin-Gitter-Relaxation sorgt für Wiederaufbau in z -Richtung. Zusätzlich geht jedoch die Phasenbeziehung der einzelnen Kernspins im Laufe der Zeit aufgrund von fluktuierenden Feldern verloren. Es gibt für $t \rightarrow \infty$ keine Magnetisierung senkrecht zu \vec{B}_0 , da es keine statischen Feldkomponenten senkrecht zu B_0 gibt. Die durch den Puls erzeugte Quermagnetisierung muss deshalb zerfallen. Dieser Zerfall wird durch die **transversale** bzw. **Spin-Spin-Relaxationszeit** T_2 charakterisiert und ist ein teilweise irreversibler Prozess. Da sich hierbei die Gesamtenergie des Spinsystems wie auch des Gitters aber nicht ändert, sondern nur die Kohärenz innerhalb des Spinsystems verloren geht (Dephasierung), spricht man auch von einem Entropieprozess.

1.2.4 Die Bloch-Gleichungen

Die klassische Bewegungsgleichung für die Magnetisierung (Gl. 22) kann durch die phänomenologische Einführung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 modifiziert werden und daraus ergeben sich die so genannten **Bloch-Gleichungen**

$$\begin{aligned} \left(\dot{M}_x\right)_{RKS} &= \left(-\Delta\omega M_y + \omega_1 M_z - \frac{1}{T_2} M_x\right)_{RKS} \\ \left(\dot{M}_y\right)_{RKS} &= \left(\Delta\omega M_x - \frac{1}{T_2} M_y\right)_{RKS} \\ \left(\dot{M}_z\right)_{RKS} &= \left(-\omega_1 M_x - \frac{1}{T_1} (M_z - M_\infty)\right)_{RKS}. \end{aligned} \quad (25)$$

Im rotierenden Koordinatensystem und ohne RW Feld ($\omega_1 = 0$) lauten die Bloch-Gleichungen im Resonanzfall ($\omega_{RKS} = \omega_0$):

$$\begin{aligned} \left(\dot{M}_x\right)_{RKS} &= \left(-\frac{1}{T_2} M_x\right)_{RKS} \\ \left(\dot{M}_y\right)_{RKS} &= \left(-\frac{1}{T_2} M_y\right)_{RKS} \\ \left(\dot{M}_z\right)_{RKS} &= \left(-\frac{1}{T_1} (M_z - M_\infty)\right)_{RKS}. \end{aligned} \quad (26)$$

Leicht zu erkennen ist, dass im Falle eines Nichtgleichgewichtszustandes der Magnetisierung die x - y -Komponenten mit der Zeit verschwinden, die z -Komponente sich hingegen bis zur Gleichgewichtsmagnetisierung wieder aufbaut.

1.2.5 Freier Induktionszerfall (FID)

Durch einen 90° -Puls wird der Vektor der Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_∞ in die x - y -Ebene gedreht. Gemäß den Bloch-Gleichungen präzediert die Magnetisierung dort mit der Larmorfrequenz ω_0 im Laborsystem um die z -Achse und unter der Annahme $\vec{M}(t=0) = \{M_\infty, 0, 0\}$ erhält man

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_\infty \cos(\omega_0 t) e^{-t/T_2} \\ M_y(t) &= -M_\infty \sin(\omega_0 t) e^{-t/T_2}. \end{aligned} \quad (27)$$

Die Präzession führt so zu einem messbaren Induktionssignal in der Probenspule, welches mit T_2 zerfällt. Dieses Signal nach einem einzigen Puls wird als freier Induktionszerfall oder kurz FID (free induction decay) bezeichnet.

Im RKS präzediert die Magnetisierung mit der Frequenz $\omega_0 - \omega_{RKS}$ und die Querkomponenten nehmen ab. Wenn $\omega_{RKS} = \omega_0$ ist, zerfällt die Magnetisierung, ohne zu oszillieren.

1.3 Detektion des Signals

Es stellt sich nun die Frage: Wie können wir die Kernmagnetisierung messen, insbesondere wie lassen sich die M_x - und M_y -Komponente der Magnetisierung messen? Die von der präzedierenden Kernmagnetisierung in der Spule induzierte Spannungsamplitude $U \propto \frac{dM(t)}{dt} \propto M_\infty \omega_0$ (Abb. 4) oszilliert mit der Präzessionsfrequenz der Magnetisierung im Laborsystem, d. h. mit der Larmor-Frequenz ω_0 , die im MHz-Bereich liegt. Im gesamten Frequenzspektrum interessiert jedoch nur die Resonanzfrequenz.

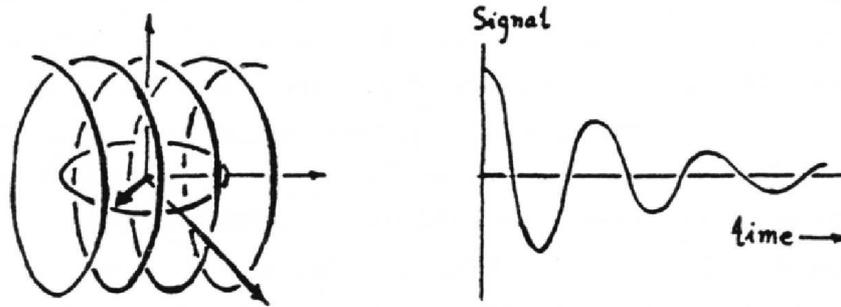


Abbildung 4: Präzedierende Magnetisierung mit den Projektionen auf die x - und y -Achse (entnommen aus Fukushima und Roeder [1]).

Um nur diesen wesentlichen Teil des Signals zu erhalten, bedient man sich eines Tricks: Wir verschieben das Spektrum um die Trägerfrequenz ω_0 , die zur Erzeugung der Pulse genutzt wird, zu kleineren Frequenzen. Dieser Vorgang wird heruntermischen genannt. Mischt man also das von den Kernen stammende Signal, das mit ω_0 oszilliert, mit einer Referenz-Wechselspannung der Frequenz ω_{Ref} ($\omega_{Ref} \sim \omega_0$), so lässt sich durch eine nachgeschaltete engbandige Verstärkung die Differenzfrequenz sowie deren Phase bestimmen. Mit anderen Worten: Man führt eine phasenempfindliche Gleichrichtung durch.

Nun ist nicht mehr festzustellen, ob ein Signalbeitrag vor dem Mischen größer oder kleiner als die Referenzfrequenz war. Deshalb verwendet man die Quadraturdetektion: Zusätzlich zum ersten Mischer wird das NMR-Signal mit der um 90° phasenverschobenen Referenzfrequenz heruntergemischt (vergleiche Abbildung 9).

Das Ergebnis ist wie der Wechsel in das rotierende Koordinaten-System zu interpretieren ($\omega_{RKS} = \omega_{Ref}$). Das erste Signal S_x entspricht der Projektion der Magnetisierung auf die x -Achse des RKS, der zweite Zweig ergibt die y -Komponente, also

$$M_{RKS}(t) = (M_x(t) + iM_y(t))_{RKS} \propto S(t) = S_x(t) + iS_y(t). \quad (28)$$

Aufgrund der Laufzeitunterschiede (Sender–Spule–Detektor) entsteht allerdings in der Regel ein um einen festen Winkel verdrehtes Koordinatensystem, d. h. der Proportionalitätsfaktor ist selbst komplex. Durch eine zusätzliche Phasenverschiebung während der Detektion (Phasenkorrektur = Drehung des Bezugssystems) des Referenzsignals kann dieser Faktor rein reell gemacht werden (eine genauere Beschreibung findet man in Anhang A.4).

Bei korrekter Einstellung der Phasenlage des Referenzsignals gilt dann

$$\begin{aligned} S_x(t) &\propto M_\infty \cos[(\omega_0 - \omega_{Ref})t] e^{-t/T_2} \\ S_y(t) &\propto M_\infty \sin[(\omega_0 - \omega_{Ref})t] e^{-t/T_2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Kurzum: Auf dem Monitor eines NMR-Spektrometers werden genau jene Komponenten der Magnetisierung M_x und M_y beobachtet, die durch die zunächst formale Transformation ins RKS erzeugt werden.

1.4 Feldinhomogenität

Aus dem FID einer Flüssigkeit nach einem einfachen Puls lässt sich nur im Idealfall das wahre T_2 bestimmen. Eine stets vorhandene Störquelle bei der Bestimmung von T_2 ist die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes \vec{B}_0^{ext} im Bereich der räumlich ausgedehnten Probe. Die Änderungen der Feldstärke in der Umgebung eines Punktes \vec{r}_0 (den wir hier zur Vereinfachung in den Ursprung legen, d. h. $\vec{r}_0 = 0$) lassen sich in erster Näherung beschreiben durch $\vec{B}_0(\vec{r}) = \vec{B}_0(0) + \underline{g}\vec{r}$. Weiter betrachten wir nur die z -Komponente des B -Feldes und führen einen effektiven Gradienten g ein, so dass sich die Abweichung der lokalen Resonanzfrequenz ergibt zu $\gamma g z$.

Diese Inhomogenität führt unweigerlich zu einer Dephasierung, oder besser gesagt zu einer destruktiven Interferenz der Teilmagnetisierungen, die den verschiedenen Orten der Probe zugeordnet sind: Die resultierende transversale Magnetisierung nimmt mit der Zeit ab. Da die lokalen Abweichungen jedoch zeitlich konstant sind, lässt sich deren Einfluss – unter der Voraussetzung, dass die Kerne ihren Ort im Magnetfeld während des Versuches nicht austauschen – durch geeignete Pulsfolgen eliminieren (z. B. Hahn-Echo, Kap. 2.2). D. h. dieser Prozess ist reversibel.

Die effektive Abfall-Zeit T_2^{eff} unterscheidet sich deshalb von der wirklichen transversalen Relaxation T_2 um einen auf die Inhomogenität des Magnetfeldes zurückzuführenden Beitrag. Da der Zerfall der transversalen Magnetisierung durch Relaxation und Magnetfeldinhomogenitäten unabhängig voneinander sind, ergibt sich der effektive Magnetisierungszerfall als Produkt der beiden einzelnen Relaxationsfunktionen. Falls beide Prozesse durch einen exponentiellen Zerfall der Magnetisierung charakterisiert werden können, addieren sich die Raten:

$$\frac{1}{T_2^{\text{eff}}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inhom}}}. \quad (30)$$

2 Wichtige Pulsfolgen

2.1 Inversion recovery (T_1 -Bestimmung)

Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 lässt sich messen, indem man zunächst durch einen 180° -Puls M_z invertiert und nach einer Wartezeit t den Momentanwert von M_z durch einen 90° -Puls in messbare Quermagnetisierung umwandelt. Die Anfangsamplitude des FID ist dann ein Maß für die bereits zurückrelaxierte z -Magnetisierung

$$M_x(t) = M_\infty(1 - 2e^{-t/T_1}). \quad (31)$$

Die Bedingung $M_z(0) = -M_\infty$ ist in der Praxis nicht einfach zu realisieren, da sich Inhomogenitäten des B_1 -Feldes störend bemerkbar machen. Es gilt allerdings mit hinreichender Genauigkeit $M_z(t \rightarrow \infty) = M_\infty$.

Die Messung von $M_z(t)$ für verschiedene Zeiten, d. h. durch Variation des Pulsabstandes t , erlaubt die Bestimmung von T_1 . Dabei ist es notwendig, vor der Wiederholung einer Pulsfolge jedesmal eine Wartezeit von mindestens $5T_1$ einzulegen³. Erst nach dieser Zeit befindet sich das System wieder hinreichend genau im Gleichgewichtszustand.

³Dies ist ausreichend, falls die Spin-Gitter-Relaxation einem Exponentialgesetz folgt.

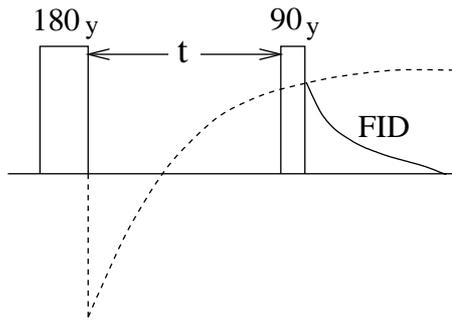


Abbildung 5: Das Inversion Recovery-Experiment zur Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 .

2.2 Hahn-Echo (T_2 -Bestimmung)

2.2.1 Generelle Einführung – Vektorbild

Nach Bloch gilt im Resonanzfall für die transversalen Magnetisierungs-komponenten im rotierenden Koordinatensystem folgende Gleichung:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp(-t/T_2). \quad (32)$$

Für ein homogenes Magnetfeld ist der Zerfall des FID durch die Spin-Spin-Relaxation gegeben und T_2 kann direkt aus dem FID bestimmt werden. Wie schon besprochen, führt die vorhandene Magnetfeldinhomogenität meist zu einer Verkürzung des FID, dessen Abfall dann durch T_2^{eff} (vgl. Gl. 30) bestimmt wird. Durch geschickte Pulsfolgen ist es jedoch möglich, diesen Effekt zu eliminieren.

Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise des von Hahn 1950 [2] entwickelten Spin-Echo-Experiments dient Abb. 6.

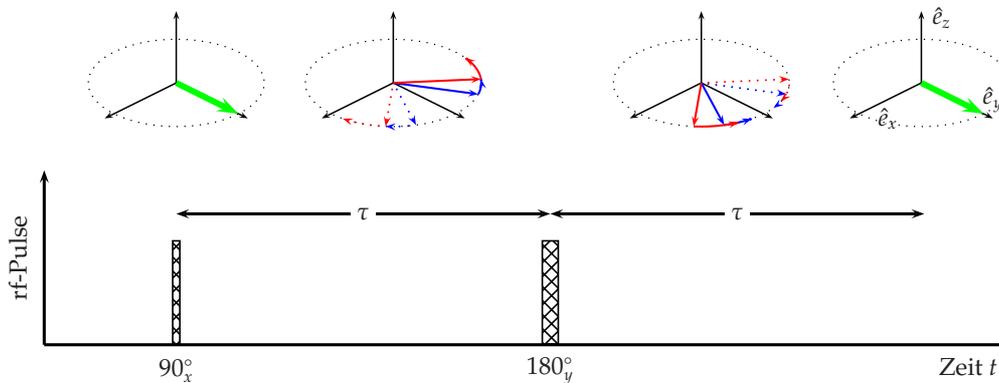


Abbildung 6: Refokussierung der Magnetisierung durch ein Hahn-Echo.

Im Gleichgewicht zeigt der Vektor $\vec{M} = \vec{M}_\infty$ der makroskopischen Magnetisierung in Richtung der z -Achse. Ein 90°_x -Puls bewirkt eine Drehung der Magnetisierung um die x -Achse in die y -Richtung des rotierenden Koordinatensystems. Es folgt ein Auffächern der Quermagnetisierung infolge der Feldinhomogenitäten (reversibler Prozess, vgl. Kap. 1.4) sowie ein Verlust der Phasenbeziehung durch die transversale Relaxation (irreversibler Prozess, vgl. Kap. 1.2.3). Durch beide Prozesse nimmt der Betrag der transversalen Magnetisierung mit der Zeit ab. Nach einer Wartezeit $t = \tau$ wird ein 180°_y -Puls eingestrahlt. Die Magnetisierungsvektoren werden an der y -Achse gespiegelt. Aufgrund der Relativbewegung (unterschiedliche Präzessionsgeschwindigkeiten, deren Drehsinn von Pulsen unbeeinflusst bleibt) der Teilmagnetisierungen kommt es nach einer Zeit $t = 2\tau$ zur

Refokussierung derjenigen Teilmagnetisierungen, deren Phasenbeziehungen erhalten geblieben, d. h. also noch nicht mit T_2 irreversibel zerfallen sind. Der Einfluss einer statischen Magnetfeldinhomogenität auf die Echoamplitude wäre dadurch eliminiert und man wird einen Abfall der Amplitude ausschließlich durch irreversible Dephasierung gemäß T_2 messen. Die Messung der Echoamplitude als Funktion von τ eignet sich somit zur Bestimmung von T_2 .

$$M_{x,y}(2\tau) = M_{x,y}(0)e^{-2\tau/T_2} \quad (33)$$

Diffundieren allerdings die Moleküle in einem inhomogenen Magnetfeld, ändern sich die Larmorfrequenzen der betroffenen Kerne während der Pulsfolge. So kann aufgrund der Diffusion die zugeordnete Teilmagnetisierung nicht vollständig refokussiert werden: Die Dephasierung geschieht mit einer anderen Phasengeschwindigkeit als die Refokussierung, da der Kern nicht nur seinen Ort, sondern damit auch seine Resonanzfrequenz gewechselt hat. Dies führt zu einer Verkleinerung der Echoamplitude zur Zeit $t = 2\tau$ (Abb. 7).

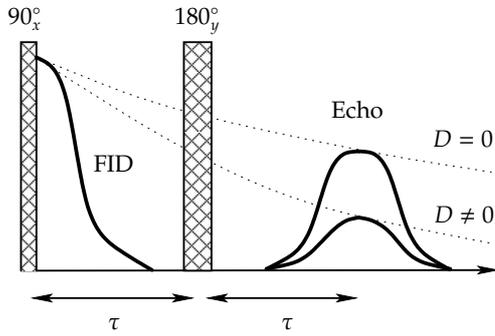


Abbildung 7: Hahn-Echo mit und ohne Diffusionseinfluss (D).

2.2.2 Berechnung des Diffusionseffektes

Nach dem ersten 90°-Puls präzediert die Magnetisierung in der xy -Ebene des rotierenden Koordinatensystems unter dem Einfluss der (jeweiligen) Wechselwirkung $\delta\omega$. In Anwesenheit von molekularer Dynamik (z. B. Diffusion) kann diese Wechselwirkung selbst von der Zeit abhängen, so dass wir die Phase der einzelnen Spins zu einem Zeitpunkt τ durch Integration über das Zeitintervall $[0, \tau]$ erhalten:

$$\phi(t) = \int_0^t \delta\omega(t') dt'. \quad (34)$$

Fassen wir alle Spins mit gleicher zeitlicher Entwicklung von $\delta\omega(t)$ zu so genannten Isochromaten zusammen, dann können wir die Zeitentwicklung der zugehörigen magnetischen Momente kompakt in komplexer Form, als $\exp[-i \int_0^t \delta\omega(t') dt']$, schreiben. Zum Zeitpunkt $t = \tau$ invertiert der 180°-Puls das Vorzeichen der Phase, aber die Richtung der Rotation der Isochromaten bleibt erhalten. Nach dem 180°-Puls findet man die zeitabhängige Magnetisierung einer Isochromate bei $\exp[i \int_0^\tau \delta\omega(t') dt'] \exp[-i \int_\tau^t \delta\omega(t') dt']$ und die messbare Transversalmagnetisierung der Probe ist durch das Ensemblemittel

$$S(\tau, t) = \left\langle \exp \left[i \int_0^\tau \delta\omega(t') dt' \right] \exp \left[-i \int_\tau^t \delta\omega(t') dt' \right] \right\rangle \quad (35)$$

gegeben. Diese Funktion korreliert also die im Zeitintervall $[0, \tau]$ aufakkumulierten Phasen mit denjenigen aus dem Zeitintervall $[\tau, \dots]$. Die Phase aller Isochromaten mit

$\delta\omega(t) = \text{const}$ (d. h. aller Spins, deren Dynamik vernachlässigbar ist) verschwindet zum Zeitpunkt $t = 2\tau$, wodurch das Spin-Echo gebildet wird. Aus der τ -Abhängigkeit der Echoamplitude gewinnt man die Information über die molekulare Dynamik (z. B. Diffusion).

Diffundieren die Moleküle (genauer: die Spins) in einer Flüssigkeit in einem stark inhomogenen Magnetfeld, so ist die dominante zeitabhängige Wechselwirkung die Zeeman-Aufspaltung selbst. Man nutzt diesen Effekt zur Bestimmung von molekularen Selbstdiffusionskoeffizienten, indem man dem \vec{B}_0 -Feld einen möglichst großen, möglichst wohldefinierten Magnetfeldgradienten überlagert. Dementsprechend wird auch die Larmorfrequenz

$$\delta\omega(z) = \gamma g z \quad (36)$$

ortsabhängig. In einem Echoexperiment wird also der Ort z eines Teilchens in seiner Phase $\phi = \delta\omega(z)t = g\gamma z t$ kodiert. Wenn die Bewegung der Moleküle einer klassischen Diffusionsgleichung (normale, isotrope, uneingeschränkte Selbstdiffusion) genügt, kann man mit Hilfe der Gl. 35 rechnen [3]:

$$M_{x,y}(2\tau) = M_{x,y}(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 D \tau^3\right). \quad (37)$$

D steht hier für den Selbstdiffusionskoeffizient und g ist der Magnetfeldgradient.

2.3 Stimuliertes-Echo

2.3.1 Generelle Einführung – Vektorbild

Ein Hahn-Echo-Experiment für einen bestimmten Gradient ist begrenzt durch T_2 (Gl. 37). Das heißt, man kann nicht beliebig kleine Diffusionskoeffizienten messen, sondern nur die, die kurz genug sind um die Hahn-Echo-Amplitude auf einer Zeitskala von T_2 zu beeinflussen. Es gibt aber Stoffe, wo T_1 viel länger als T_2 ist. Mit einer modifizierten Hahn-Echo-Pulsfolge kann man den kleineren Diffusionskoeffizienten messen: das Stimulierte-Echo. Abbildung 8 zeigt, wie ein Stimuliertes-Echo funktioniert.

Der zweite 90_x° -Puls dreht die y -Komponente der Magnetisierung zurück in die z -Richtung so dass nur Spin-Gitter-Relaxation stattfindet. Die x -Komponente der Magnetisierung ist nicht beeinflusst und damit nur die Hälfte der transversalen Magnetisierung “gespeichert” in z -Richtung ist. Die x -Komponente zerfällt durch Spin-Spin-Relaxation. Zum Abruf benutzt man nach der Zeit t_m noch einmal einen 90_x° -Puls. Wenn $\tau \ll t_m$ dann kann t_m als Diffusionszeit betrachtet werden.

2.3.2 Berechnung des Diffusionseffektes

Wir können uns dieses Experiment aus dem Hahn-Echo-Experiment ableiten, wenn wir den 180° -Puls des Hahns-Echos in zwei 90° -Pulse zerlegen und zwischen diese eine Zeitspanne t_m einbauen. Wir können Gl. 35 übernehmen, wenn wir die Integrationsgrenzen des 2. Phasenintegrals entsprechend verschieben:

$$S(\tau, t_m, t) = \left\langle \exp\left[i \int_0^\tau \delta\omega(t') dt'\right] \exp\left[-i \int_{t_m+\tau}^{t_m+\tau+t} \delta\omega(t') dt'\right] \right\rangle. \quad (38)$$

Die Echoamplitude für normale, isotrope, uneingeschränkte Diffusion lautet [3]:

$$S(\tau, t_m) = S_0 \exp\left[-Dg^2\gamma^2\tau^2\left(t_m + \frac{2}{3}\tau\right) - \frac{2\tau}{T_2} - \frac{t_m}{T_1}\right]. \quad (39)$$

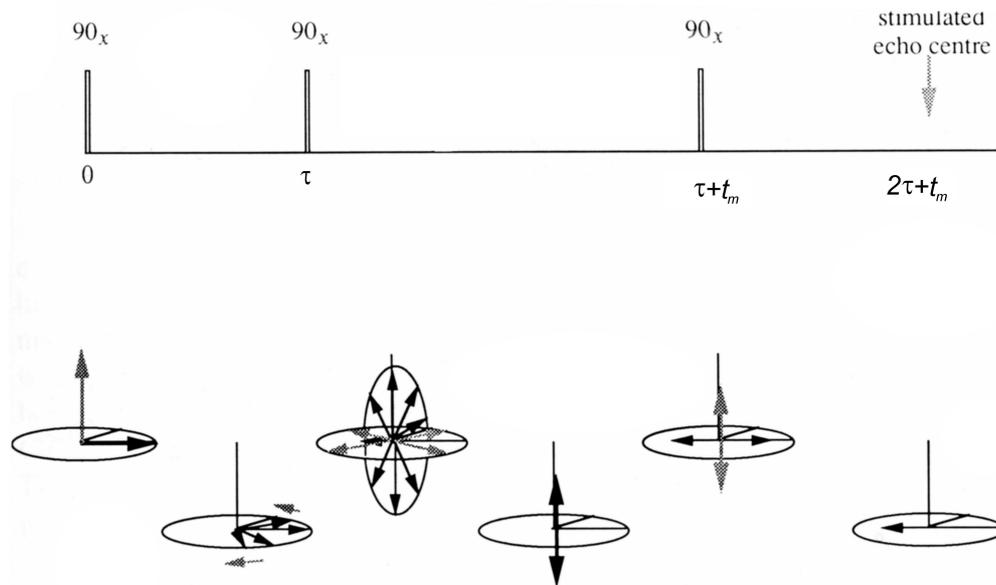


Abbildung 8: Stimuliertes-Echo (aus Callaghan [3]).

3 Praktikumversuch

3.1 Feldgradienten-NMR

Die Feldgradienten-NMR wird zur Messung von molekularer Translationsbewegung genutzt: Ein besonders bekanntes Beispiel ist die Brownsche Molekularbewegung, welche im einfachen (d. h. isotropen und uneingeschränkten) Fall die Selbstdiffusion ist.

Gleichung 35 beschreibt das Hahn-Echo-Experiment: bei bekanntem Gradienten g lässt sich dieses Korrelationsintegral messen und mit einem geeigneten Bewegungsmodell abgleichen. Für Selbstdiffusion ist die Bewegung einfach durch die Diffusionskonstante D beschrieben (Gl. 37). Für das Stimuliertes-Echo führt diese Überlegung zu den Gleichungen 38 und 39. Aber auch anisotrope Bewegung oder eingeschränkte Diffusion in Kristallen, lassen sich durch Modelle berechnen und die Parameter des Modells im Experiment bestimmen.

An der T. U. Darmstadt stehen verschiedene Gradientenspektrometer zur Verfügung:

- Das **Streufeld** eines Magneten hat einen Gradienten, da das starke Magnetfeld im Inneren räumlich begrenzt ist. So besitzt jede Spule auch geeignete Orte für die Gradienten-NMR. Das Fortgeschrittenenpraktikum findet an einem solchen Magneten statt.
- Eigens gebaute **statische Feldgradientenmagnete** bestehen aus zwei Spulensystemen mit entgegengesetzt fließendem Strom (Anti-Helmholtz-Anordnung). In der Mitte ist das Feld Null, doch der Gradient ist sehr groß ($200 T/m$). Die beiden anderen Magnete rechts und links vom o. g. Magneten des Fortgeschrittenenpraktikums sind von diesem Typ.
- **Gepulste Feldgradienten** schalten einen Feldgradienten zeitweise zum homogenen Feld hinzu. Sie sind damit ähnlich den Kernspintomographen, die jedoch

mindestens 3 Gradienten in verschiedene Richtungen schalten können. Diese Gradientenfelder (bis 20 T/m) sind schwach, jedoch lassen sich die Möglichkeiten der NMR homogener Felder und Gradientenfeldmethoden verbinden. Ein solches Gerät steht in der Messhalle. Die Anwendung dieser Methoden auf unterschiedliche Stoffklassen (Zeolithe, LiF-Superionenleiter etc.) hat in der Forschung der AG Fujara einen hohen Stellenwert (siehe Poster und Artikel vor den Räumen 54, 61 und 154).

3.2 Spektrometereaufbau

Einen Überblick über den prinzipiellen Aufbau eines NMR-Spektrometers zeigt Abb. 9. Die Probe befindet sich im Feld B_0 eines supraleitenden Magneten (in der Abbildung

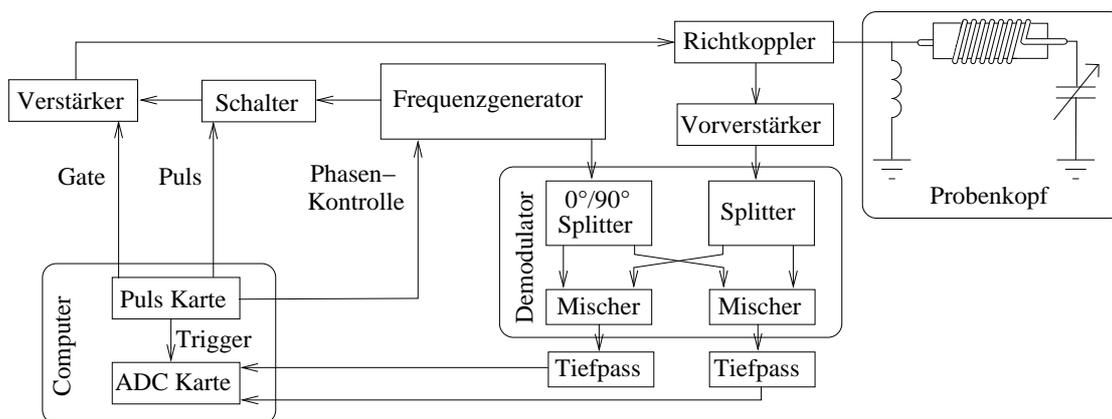


Abbildung 9: Blockschaltbild eines NMR-Spektrometers. Nicht dargestellt ist der Magnet, in dem sich die Probe befindet.

nicht dargestellt), das für eine Aufspaltung der Kernspin-Energieniveaus und für eine daraus resultierende Magnetisierung sorgt. Diese Magnetisierung kann über eine direkt um die Probe liegende, senkrecht zu \vec{B}_0 orientierte Spule sowohl manipuliert (durch Hochfrequenzpulse, vgl. Kap. 1.2.2) als auch nachgewiesen werden. Letzteres geschieht durch die Induktionsspannung, die die präzedierende Magnetisierung in der Spule erzeugt. Die Spule ist mit einem Kondensator variabler Kapazität zu einem Schwingkreis geschaltet, dessen Resonanzfrequenz auf die Larmorfrequenz der Kernspins abgestimmt werden kann (*Welche Vorteile bringt das?*). Eine Spule ist parallel geschaltet, um die Impedanz des Schwingkreises im Resonanzfall auf 50Ω abzugleichen.

Der zwischen Probenkopf, Empfänger und Sender geschaltete Richtkoppler dient der Trennung von Eingangs- und Ausgangssignal. Zwei Anforderungen sind hierzu zu beachten: Erstens sollen die vom Verstärker kommenden starken Hochfrequenzpulse möglichst verlustfrei und ohne Überlastung des Vorverstärkers an den Probenkopf weitergegeben werden. Und zweitens sollen die schwachen NMR-Signale vom Probenkopf ohne Störungen und Verluste zum Vorverstärker gelangen.

Die Erzeugung der Hochfrequenzpulse geschieht durch Mischen eines Frequenzgeneratorsignals mit einem vom Computer gesteuerten TTL-Puls und anschließender Verstärkung. Zur Aufnahme des Messsignals wird die in der Probenspule induzierte Spannung vorverstärkt und anschließend mit dem Signal des Frequenzgenerators gemischt (siehe Kap. 1.3). Die so erhaltenen Signale werden letztendlich von einem Computer mit einer schnellen AD-Wandlerkarte registriert.

3.3 Versuchsdurchführung

Im Rahmen des Praktikums sollen Protonen-Kernspinresonanz-Messungen an zwei Proben (flüssigem H_2O und X) sowohl im “homogenen” Feld als auch im Streufeld des supraleitenden Magneten durchgeführt werden. Dazu ist es zunächst notwendig, die Verkabelung der Hochfrequenzbauteile des Spektrometers zu vervollständigen.

Für die Diffusionsmessungen wird die Probe ins Streufeld des Magneten verschoben.

- Probe H_2O im “homogenen” Feld:
 1. Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter:
 - die Frequenz des Messschwingkreises (*Wofür?*)
 - die Einstrahlungsfrequenz (*Wofür?*)
 - die Empfängerphase (*Wofür?*)
 2. 90° - und 180° -Pulslänge bestimmen (*Wie?*). Hinweis: zwischen zwei Experimenten muss man $\approx 5T_1$ warten, so dass die Magnetisierung wieder in ihrem Gleichgewichts-Zustand ist. (Für Wasser bei Raumtemperatur $T_1 \approx 3s$.)
 3. Inversion-Recovery-Experiment durchführen (T_1 Messung).
 4. Hahn-Echo-Experiment durchführen: *Ist der Echoabfall exponentiell? Spielt die Diffusion von Wassermolekülen eine Rolle? Wie kann man die Kurve besser anpassen?* Hinweis: für Wasser bei Raumtemperatur ist die Korrelationszeit der Rotationsdiffusion klein genug, so dass $T_1 = T_2$ (extreme narrowing, siehe Anhang A.3).
- Probe H_2O im Streufeld:
 1. Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter:

Um Zeit zu sparen, werden die vorgemessenen Werte für die Pulslänge benutzt. Für dieses Setup ist der Fehler für Pulslänge kleiner als 10%.
 2. Kalibrierung des Gradienten g . Stimuliertes-Echo-Experiment für ein festes τ durchführen. Der Diffusionskoeffizient für Wasser ist bekannt (Literaturwert). Braucht man die T_2 -Werte für die Anpassung?
- Probe X (Benzol oder ein anderer Standard) im homogenen Feld:
 1. Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter.
 2. 90° - und 180° -Pulslänge bestimmen.
 3. Inversion-Recovery-Experiment durchführen.
- Probe X in Streufeld:
 1. Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter.
 2. Stimuliertes-Echo-Experiment durchführen; Diffusionskoeffizient bestimmen.

Die Details der Auswertung werden während der Versuchsdurchführung besprochen.

4 Literatur

Literatur

- [1] E. Fukushima und S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Reading Mass., Addison-Wesley (1996).
- [2] E. L. Hahn, *Spin Echoes*, J. Phys. Rev., **77**, 746 (1950).
- [3] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (2006).
- [4] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. Pound, *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*, Phys. Rev., **73**, 679, (1948).

A Anhang

A.1 NMR-wichtige Kerne und Wechselwirkungen

A.2 Sondenkerne

Für die NMR in organischen Systemen sind die wichtigsten Sondenkerne das Proton ^1H ($I = \frac{1}{2}, \gamma/2\pi = 42,6 \text{ MHz/T}$), das Deuteron ^2H ($I = 1, \gamma/2\pi = 6,5 \text{ MHz/T}$) und das Kohlenstoffisotop ^{13}C ($I = \frac{1}{2}, \gamma/2\pi = 10,7 \text{ MHz/T}$). Darüber hinaus sind noch ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P und ^{35}Cl von einer gewissen Bedeutung.

Die wichtigsten Wechselwirkungen dieser Kernspins mit ihrer lokalen Umgebung sind die chemische Verschiebung (CS), die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (D) und die Quadrupolwechselwirkung (Q).

A.2.1 Magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung

Die maßgebliche Wechselwirkung bei Protonen (Kernspin $I = \frac{1}{2}$) ist, abgesehen von der Zeeman-Kopplung, die magnetische dipolare Kopplung zwischen den Protonen ⁴. Der Hamilton-Operator kann folglich angesetzt werden mit:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{DD} \quad (40)$$

wobei \hat{H}_z der Operator der Zeeman-Wechselwirkung mit dem äußeren Feld und \hat{H}_{DD} der Operator der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist.

In der folgenden Herleitung wird angenommen, dass es sich um ein isoliertes Protonen-Spinpärchen ($I = \frac{1}{2}$) im Abstand \vec{r} handelt! Für die Energie der Wechselwirkung gilt klassisch:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \vec{r}_{12})}{r^2} \right). \quad (41)$$

Da die lokalen Felder gegenüber dem \vec{B}_0 -Feld um Größenordnungen kleiner sind, reicht es näherungsweise, nur die Komponenten des lokalen Feldes in Richtung \vec{B}_0 ($\vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$) zu betrachten⁵. Mit dieser Annahme kann die Situation folgendermaßen vereinfacht werden:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\mu_{1z} \mu_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right) \quad (42)$$

Daraus folgt, dass die Wechselwirkungsenergie abhängig von der Orientierung von \vec{r}_{12} zu \vec{B}_0 ist. Aus dem Korrespondenzprinzip ergibt sich unter der Voraussetzung, dass es sich um eine homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung handelt, der Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \left(3 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} - \hat{I}_1 \hat{I}_2 \right). \quad (43)$$

Dieser Hamilton-Operator liefert vier Eigenfunktionen, die durch $|J, m_J\rangle$ (J : Gesamtspin) charakterisiert sind. Aus der Schrödinger-Gleichung folgen für den Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{DD}$ für die Gesamtwellenfunktion $\Psi = |J, m_J\rangle$ die Energien der Triplettzustände ($J = 1$, Abb. 11).

Für ein isoliertes $I = \frac{1}{2}$ -Spinpaar ergeben sich hiermit die winkelabhängigen Übergangsfrequenzen:

$$\omega_{24,12} = \omega_0 \pm \delta (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad \text{mit } \delta = \frac{3\gamma^2 \hbar \mu_0}{16\pi r^3} \quad (44)$$

wobei δ die dipolare Kopplungskonstante ist.

⁴Kerne mit $I > \frac{1}{2}$ tragen höhere Momente. Dort tritt z. B. die elektrische Quadrupolwechselwirkung auf.

⁵Zur Berechnung des Einflusses der Störung zieht man nur jene Komponenten des Störoperators heran, die mit \hat{H}_z vertauschen. Alle anderen Anteile werden vernachlässigt.

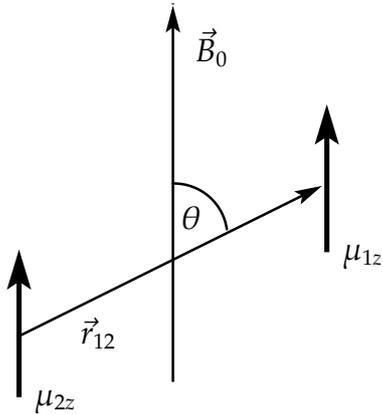


Abbildung 10: Einstellmöglichkeiten der H-H-Verbindungsline bezüglich des in z-Richtung anliegenden \vec{B}_0 -Feld.

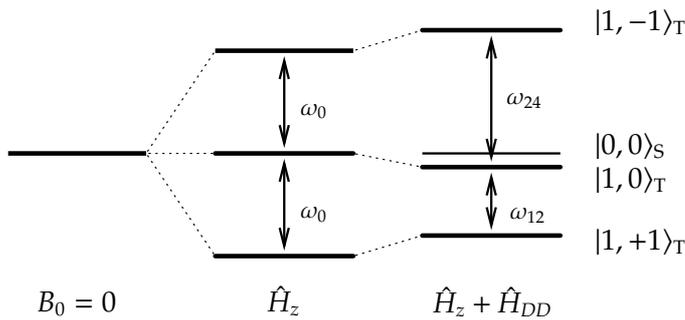


Abbildung 11: Energieaufspaltung im Laborsystem für ein dipolar gekoppeltes Spinpaar.

A.2.2 Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung ist wie der g -Tensor in der ESR oder der Knightshift in der Metallphysik von tensoriellem Charakter

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma \mathbf{I} \underline{\sigma} \mathbf{B} , \tag{45}$$

da sie über die lokale elektronische Struktur vermittelt wird (Abb. 12). Da \mathcal{H}_{CS} eine Einteilchenwechselwirkung ist, erlauben uns geeignete Experimente die Messung von molekularen Einteilchenkorrelationsfunktionen. Die anisotrope chemische Verschiebung ist im Falle des ^{13}C die dominierende Wechselwirkung. Ein typischer Wert für die spektrale Verschiebung bzw. Verbreiterung in aromatischen Kohlenwasserstoffsystemen ist $\Delta\omega/\omega_0 = 200\text{ppm}$, was etwa in einem Magnetfeld von 7T eine Linienbreite $\Delta\omega/2\pi$ von etwa 15kHz bedeutet.

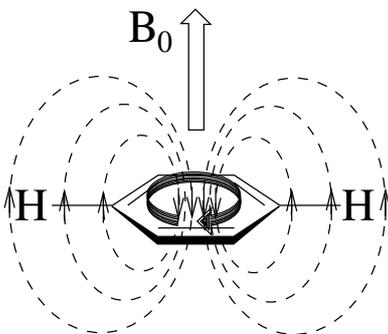


Abbildung 12: Die chemische Verschiebung am Beispiel der Benzolprotonen. Das äußere Magnetfeld induziert im π -Elektronensystem des Aromaten einen Ringstrom, der wiederum ein dem äußeren Feld entgegengesetztes Magnetfeld induziert. Da sich die Protonen außerhalb des aromatischen Rings befinden, spüren sie ein effektiv höheres Magnetfeld.

A.2.3 Quadrupolwechselwirkung

Die Quadrupolwechselwirkung von Kernen mit Spin $I > \frac{1}{2}$ ist wieder eine Einteilchenwechselwirkung von tensoriellem Charakter

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \mathbf{I} \underline{\underline{\mathbf{V}}} \mathbf{I} \quad (46)$$

(e : Elementarladung, Q : Kernquadrupolmoment, $\underline{\underline{\mathbf{V}}}$: elektrischer Feldgradiententensor) und wird vermittelt durch den elektrischen Feldgradienten am Kernort. Am Ort von ^2H -Kernen ($I = 1$) in organischen Systemen ist dieser Tensor in guter Näherung axial-symmetrisch mit der Hauptachse parallel zur C- ^2H bzw. O- ^2H Bindungsachse. Molekulare Bewegung führt über eine Reorientierung dieser Hauptachse zu einer Zeitabhängigkeit von \mathcal{H}_Q . Die Quadrupolwechselwirkung von Deuteronen ist nach der Zeeman-Wechselwirkung viel stärker als alle anderen Wechselwirkungen.

A.3 Relaxationstheorie nach Bloembergen, Purcell und Pound (BPP)

Bisher sind die Relaxationszeiten T_1 und T_2 als empirische Konstanten betrachtet worden (siehe Kap. 1.2.3). Das Ziel von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) im Jahre 1948 war es, eine allgemeine Theorie zu finden, die die Bloch-Gleichungen (mit T_1 -Relaxation) aus der Spin-Gitter-Wechselwirkung folgen lässt, und die eine quantitative Berechnung von T_1 und T_2 ermöglicht und damit Rückschlüsse auf die molekulare Bewegung in einer Flüssigkeit erlaubt [4]. Im folgenden Abschnitt soll die Theorie hinsichtlich ihrer Relevanz für diesen Versuch (T_1 und T_2) vorgestellt werden.

Gemäß der BPP-Theorie hängen Relaxationseffekte von statistischen Fluktuationen der Felder am Kernort ab, die z. B. durch regellose Bewegungen der Moleküle in der Flüssigkeit erzeugt werden. So ist der für die Spin-Gitter-Relaxation notwendige Energietransfer vom Spinsystem auf das Gitter über Fluktuationen der lokalen Felder, die Übergänge im Spinsystem induzieren, möglich. Mit anderen Worten: Obwohl der Mittelwert der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in der Flüssigkeit verschwindet, sind die sich zeitlich ändernden Felder für die Relaxation verantwortlich.

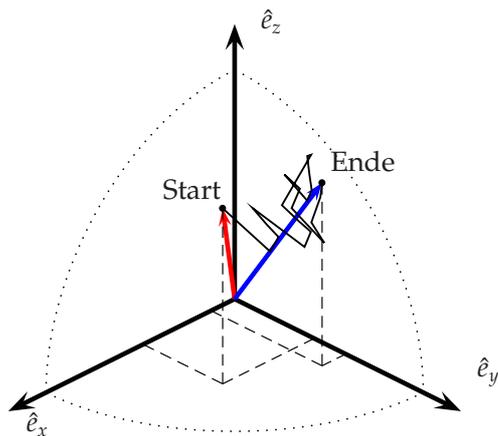


Abbildung 13: Reorientierung der Verbindungsachse zweier Protonen in einem Molekül (z. B. H_2O). Betrachtet man die Gesamtheit aller Verbindungsachsen, so liegt natürlich eine gleichmäßige Verteilung der Startorientierungen über die Kugeloberfläche vor.

Allgemein können sowohl inter- als auch intramolekulare Wechselwirkungen zu relaxationswirksamen Feldfluktuationen führen. Im Falle von Wasser werden die lokalen Felder durch die intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert. Da sich die intramolekularen Proton-Proton-Abstände im wesentlichen nicht ändern, sind für die Relaxation vor allem rotatorische Bewegungen relevant. Ein für die Flüssigkeit in erster Näherung

adäquates Modell ist die Brownsche Bewegung. Danach vollführen die Moleküle einen Irrflug („random walk“). Dies führt zu zufälligen translativen und rotatorischen Bewegungen (Diffusion). Folglich kann man sich auch die rotatorischen Bewegungen eines herausgegriffenen Spinpaares als „Irrflug“, diesmal über eine Kugeloberfläche mit dem Radius, der dem Abstand beider Protonen entspricht, vorstellen (Abb.13). Hierdurch wird der Term $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Gl. 44 zu einer statistischen, zeitabhängigen Größe.

Um die stochastischen Magnetfeldfluktuationen, die durch die unregelmäßigen molekularen Bewegungen erzeugt werden, zu beschreiben, bedient man sich der Korrelationsfunktion $F_c(t)$:

$$F_c(t) = \frac{\langle \vec{B}_{lok}(0) \vec{B}_{lok}(t) \rangle}{\langle \vec{B}_{lok}(0) \rangle^2}. \quad (47)$$

\vec{B}_{lok} ist das lokale Feld infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (oder auch einer anderen Kopplung). Die spitzen Klammern stehen für das Mittel über alle Subensembles. F_c kann auch als „Erinnerungsvermögen“ des Systems für Fluktuationen des lokalen Feldes aufgefasst werden. Die „halbseitige“ Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion $F_c(t)$ bezeichnet man als Spektraldichte $J(\omega)$

$$J(\omega) = \int_0^\infty F_c(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (48)$$

Die Spektraldichte $J(\omega)$ gibt die relative Intensität an, mit der in diesem stochastischen Bewegungsprozess die Frequenz ω auftritt. Sowohl die Spin-Gitter- als auch die Spin-Spin-Relaxationszeit sind im Falle der ^1H -NMR mit den Fluktuationen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. der zugeordneten Spektraldichte verknüpft. Unter Annahme einer isotropen Rotation der Moleküle führt die BPP-Theorie für ein isoliertes ^1H Spin-Paar mit konstantem Abstand zu folgenden Beziehungen:

$$\frac{1}{T_1} = K [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)], \quad (49)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2} [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]. \quad (50)$$

$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \frac{3\hbar^2\gamma^4}{10r^6}$ bezeichnet die Kopplungskonstante für die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung. r ist der Kernabstand und ω_0 die Larmorfrequenz. Das einfachste Modell zur Berechnung der Korrelationsfunktion ist wie gesagt die Rotationsdiffusion. Sie liefert einen exponentiellen Korrelationszerfall:

$$F_c(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right). \quad (51)$$

Die darin auftretende Zeitkonstante τ_{rot} bezeichnet man als Korrelationszeit der Rotationsdiffusion. Sie ist ein Maß für die rotatorische Beweglichkeit der Moleküle in der Flüssigkeit. Für die Spektraldichte ergibt sich daraus eine Lorentz-Funktion:

$$J(\omega) = \frac{\tau_{rot}}{1 + (\omega\tau_{rot})^2}. \quad (52)$$

Zusammengefasst erhält man die BPP-Gleichungen für Rotationsdiffusion:

$$\frac{1}{T_1} = K \left[\frac{\tau_{rot}}{1 + (\omega_0\tau_{rot})^2} + \frac{4\tau_{rot}}{1 + (2\omega_0\tau_{rot})^2} \right] \quad (53)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2} \left[3\tau_{rot} + \frac{5\tau_{rot}}{1 + (\omega_0\tau_{rot})^2} + \frac{2\tau_{rot}}{1 + (2\omega_0\tau_{rot})^2} \right] \quad (54)$$

In Abb. 14 ist der Verlauf der Spektraldichte $J(\omega)$ für drei verschiedene Korrelationszeiten τ_{rot} dargestellt. Gl. 53 und 54 zeigen, dass zur Relaxation nur der Anteil der

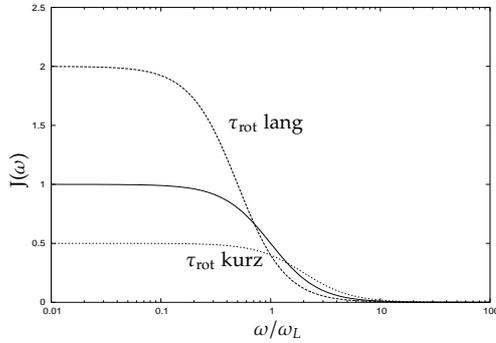


Abbildung 14: Spektraldichte $J(\omega)$ für drei verschiedene Korrelationszeiten τ_{rot} .

Spektraldichte bei $\omega = 0$, ω_0 und $2\omega_0$ beiträgt. Für große τ_{rot} fällt $J(\omega)$ schnell ab und die Intensität bei ω_0 ist klein. Für kleine τ_{rot} ist die Lorentz-Funktion stark gestreckt, was ebenfalls zu geringen Intensitäten von $J(\omega)$ bei ω_{rot} führt. Im Gegensatz dazu ist die Intensität der spektralen Dichte für moderate τ_{rot} ($\omega_0\tau_{rot} \approx 0,616$) deutlich größer. Übersetzt in die Spin-Gitter-Relaxation T_1 ergibt sich für beide Extremfälle eine kleine Relaxationsrate, die zu moderaten τ_{rot} anwächst. Die Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ hat somit ein Maximum bei $\omega_0\tau_{rot} \approx 0,616$ (bzw. die Zeitkonstante T_1 ein Minimum) und wird mit steigender bzw. fallender Korrelationszeit kleiner (Abb. 15).

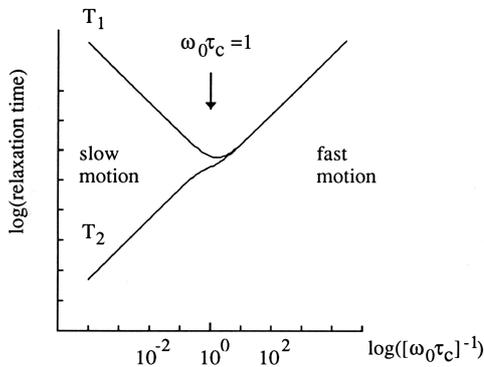


Abbildung 15: Relaxationszeiten in der BPP-Theorie (τ_c entspricht τ_{rot} im Text) (aus Callaghan [3]).

Für die Temperaturabhängigkeit von T_1 (τ_{rot} thermisch aktiviert) lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- „slow motion“ für $\omega_L\tau_{rot} \gg 1$:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2K}{\omega_L^2} \frac{1}{\tau_{rot}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{3K}{2} \tau_{rot} \quad (55)$$

- „extreme narrowing“ für $\omega_L\tau_{rot} \ll 1$:

$$\frac{1}{T_1} = 5K \cdot \tau_{rot} = \frac{1}{T_2} \quad (56)$$

A.4 Quadraturdetektion im Detail

Wie sieht die Quadraturdetektion im Detail aus?

Die Detektionsspule mit der Hauptachse in x -Richtung ist nur für Änderungen von M_x empfindlich. Infolge eines FID (Gl. 27) oszilliert die induzierte Spannung:

$$\begin{aligned} U_{\text{Ind}}(t) &= \frac{dM_x(t)}{dt} = -M_\infty \omega_0 \sin(\omega_0 t) e^{-t/T_2} - \frac{M_\infty}{T_2} \cos(\omega_0 t) e^{-t/T_2} \\ U_{\text{Ind}}(t) &\sim -M_\infty \omega_0 \sin(\omega_0 t) e^{-t/T_2} \end{aligned} \quad (57)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Präzessionsfrequenz ω_0 der Magnetisierung viel größer ist als die Frequenzbeiträge aller anderen Vorgänge (hier: $\omega_0 \gg 1/T_2$).

Diese Spannung wird verstärkt (z. B. 45 dB oder mehr) und in die zwei Zweige des Quadraturdetektors eingespeist (siehe Abbildung 9). In dem einen Zweig wird sie mit der Referenzfrequenz $U_{\text{Ref}1}(t) \propto \sin(\omega_{\text{Ref}}t + \delta)$ und dem anderen Zweig mit der um 90° verschobenen Referenz $U_{\text{Ref}2}(t) \propto \cos(\omega_{\text{Ref}}t + \delta)$ multipliziert. Die Phase δ berücksichtigt die Laufzeitunterschiede zwischen dem Sender- und dem Empfängerzweig sowie die Phasenverschiebung des Resonanzkreises im Probenkopf. Man erhält als Ergebnis

$$U_{\text{Ind}}(t) \cdot U_{\text{Ref}1}(t) \propto \frac{1}{2} \{ \cos[(\omega_0 - \omega_{\text{Ref}})t - \delta] + \cos[(\omega_0 + \omega_{\text{Ref}})t + \delta] \} \cdot e^{-t/T_2}, \quad (58)$$

$$U_{\text{Ind}}(t) \cdot U_{\text{Ref}2}(t) \propto \frac{1}{2} \{ \sin[(\omega_0 - \omega_{\text{Ref}})t - \delta] + \sin[(\omega_0 + \omega_{\text{Ref}})t + \delta] \} \cdot e^{-t/T_2}. \quad (59)$$

Mit Tiefpassfiltern lassen sich die Summenfrequenzen wegfiltern und übrig bleiben nur zwei Ausdrücke U_1 und U_2

$$U_1(t) \propto \frac{1}{2} \cos[(\omega_0 - \omega_{\text{Ref}})t - \delta] \cdot e^{-t/T_2}, \quad (60)$$

$$U_2(t) \propto \frac{1}{2} \sin[(\omega_0 - \omega_{\text{Ref}})t - \delta] \cdot e^{-t/T_2}. \quad (61)$$

Mit der Euler-Identität lassen sich das erste Signal als Realteil und das zweite als Imaginärteil in einer komplexen Zahl zusammenfassen, dies wird oft als Bezeichnung der beiden Empfangszweige benutzt. Schaltet man vor dem Empfang des FID die Phase der Referenzfrequenzquelle geeignet um, kann δ auf einen beliebigen Wert gesetzt werden. Dies entspricht einer Rotation des Empfangskkoordinatensystems auf das RKS. So wird in der NMR die gefilterte Spannungen mit $(M_x)_{\text{RKS}}$ und $(M_y)_{\text{RKS}}$ identifiziert: $M_{\text{RKS}}(t) = (M_x(t))_{\text{RKS}} + i(M_y(t))_{\text{RKS}} \propto U_1(t) + iU_2(t)$. Erst durch diese Zusammenstellung ist es möglich, ein NMR-Signal mit einer ursprünglich niedrigeren Frequenz als die Referenzfrequenz von einem höherfrequenten zu unterscheiden. Andernfalls würde dieser Unterschied in der Phasenverschiebung versteckt sein.

B Danksagung

Wir sind dankbar, dass die Autoren des NMR-Fortgeschrittenenpraktikum-Skriptes von der Universität Bayreuth uns erlaubt haben, ihr Skript als "Inspirationsquelle" zu benutzen (D. Eismann, V. Matschl, P. Medick, J. Gottwald, W. Schütz, J. Senker, M. Vogel, E. Rößler, *Gepulste Kernspinresonanz*, Physikalisches Institut der Universität Bayreuth (2007)).

Besonderer Dank gebührt Frau D. Wolf-Hollenbach für die akribische Korrektur dieses Skriptes.

C Weiterführende Literatur

Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, Wien (2006).

T. C. Farrar, and E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York (1971).

R. Kimmich, *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer, Berlin (1997).

C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin (1996).

B. Geil, *Measurement of Translational Molecular Diffusion Using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR*, *Conc. Mag. Res.* **10**, 299–321 (1998).