

5. Kernspinresonanz (NMR)

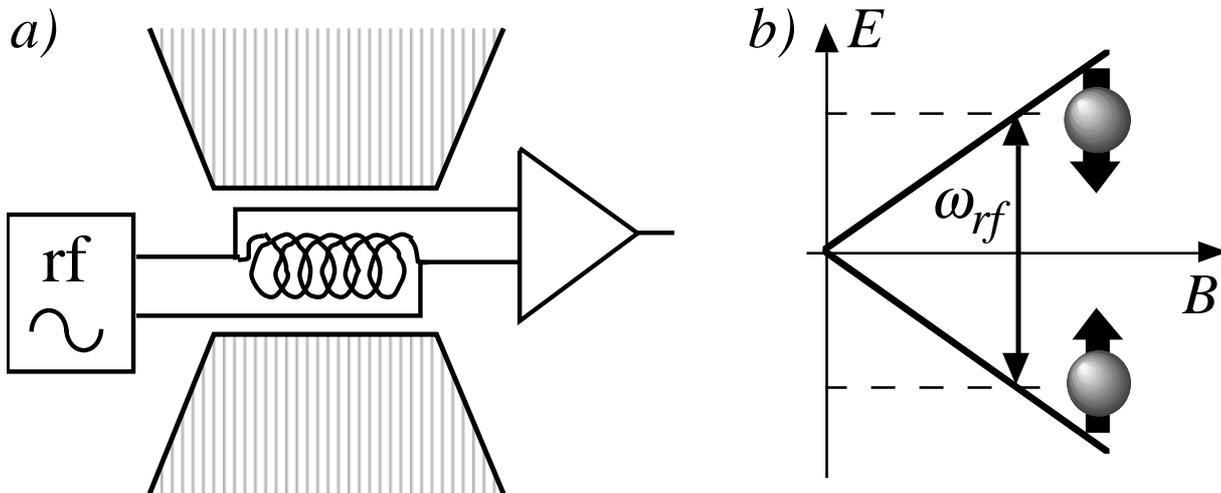
5.1 Einleitung

Wie bereits diskutiert erzeugt ein Magnetfeld eine Aufspaltung von Spinzuständen gemäß dem Hamiltonoperator

$$H_m = - \vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = - \gamma \vec{B} \cdot \vec{I} .$$

Der Operator \vec{I} beschreibt in diesem Kapitel einen Kernspin-Drehimpuls. Die meisten Kerne besitzen ein magnetisches Moment, welches bestimmt wird durch die Quantenzahl I und das gyromagnetische Verhältnis γ , also das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment und dem mechanischen Drehimpuls.

Die wichtigsten Momente gehören zu den Kernen ^1H und ^{13}C , aber eine sehr grosse Zahl von Kernen wird effektiv untersucht. Die Zeeman Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung der Spinzustände in einem externen Magnetfeld. **F: Kernspin - Momente**



Legt man ein magnetisches Wechselfeld senkrecht zum statischen Magnetfeld an, so kann der entsprechende Hamiltonoperator geschrieben werden als

$$H_m = - \gamma B_0 I_z - \gamma B_x \cos(\omega t) I_x = - \omega_0 I_z - 2 \omega_x \cos(\omega t) I_x .$$

Dies ist offensichtlich der Hamiltonoperator, den wir für die Herleitung der Blochgleichungen benutzt hatten. Wie wir dort gesehen hatten wird das externe Feld absorbiert wenn die Resonanzbedingung

$$h\nu = \gamma B_0 (m' - m) = \gamma B_0$$

erfüllt ist, wobei wir die Auswahlregel

$$\Delta m = m' - m = \pm 1$$

für magnetische Dipolübergänge berücksichtigt haben.

Die Resonanzfrequenz wird somit bestimmt durch die magnetische Induktion B am Ort des Kernes, welche gegeben ist durch das externe Feld H und die magnetische Permeabilität μ , resp. die magnetische Suszeptibilität χ_m des Materials:

$$B = \mu_0 \mu H = \mu_0 (1 + \chi_m) H = \mu_0 (1 - \sigma) H .$$

Häufig wird auch die diamagnetische Abschirmung $\sigma = -\chi_m$ verwendet. Sie beschreibt die Abschwächung des externen Feldes durch die doppelt besetzten Orbitale. Diese diamagnetische Abschirmung, welche auch als chemische Verschiebung bekannt ist und üblicherweise in ppm angegeben wird, ist eine der wichtigsten Gründe für die Nützlichkeit der Kernspinresonanz.

5.2 Historisches

Die ersten Messungen von Kernspinübergängen wurden in Atomstrahl-Apparaturen durchgeführt (Rabi, 1938). The American physicist Isidor Isaac Rabi, b. Rymanov, Austria (now in Ukraine), July 29, 1898, d. Jan. 11, 1988, received the 1944 Nobel Prize for physics for developing (1937) the molecular-beam magnetic-resonance method. Rabi discovered that observations of the behavior of a molecular or atomic beam in the presence of two inhomogeneous magnetic fields will reveal the magnetic moments of atoms and atomic nuclei. Rabi received his Ph.D. from Columbia University in 1927 and taught there from 1929 to 1967. From 1940 to 1945 he was associate director of the Radiation Laboratory at the Massachusetts Institute of Technology and investigated microwave radar for the military. He served (1946-56) on the General Advisory Committee of the Atomic Energy Commission. He published an autobiography in 1960.

Dabei handelt es sich im wesentlichen um ein doppeltes Stern-Gerlach Experiment: Das erste inhomogene Magnetfeld trennt den Atomstrahl in Teilstrahlen mit unterschiedlichen Spinquantenzahlen. Ein zweites inhomogenes Magnetfeld führt die beiden Teilstrahlen wieder zusammen. Rabi fügte zwischen die beiden inhomogenen Felder ein homogenes Feld ein, in dem er ein magnetisches Wechselfeld im Radiofrequenz-Bereich anlegte. Wenn die Frequenz dieses Wechselfeldes die Resonanzbedingung erfüllte erzeugte es Übergänge zwischen den Spinzuständen. Die dadurch geflipten Spins wurden durch das zweite inhomogene Feld nicht mehr refokussiert, so dass der Detektor einen verringerten Teilchenstrom fand.

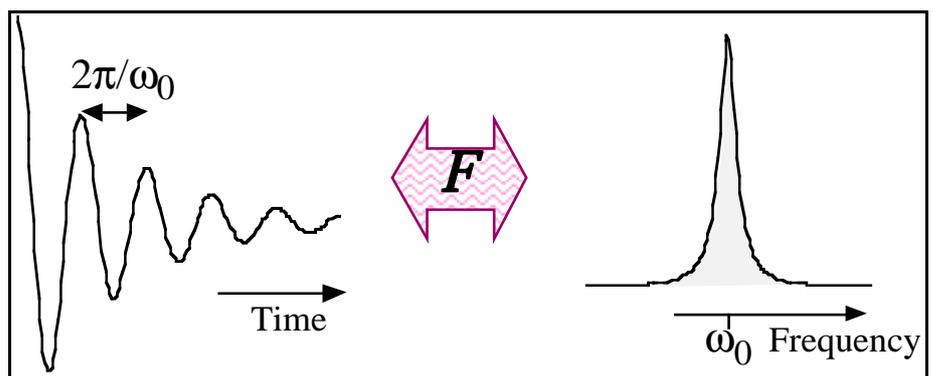
Z: Rabi-Experiment

Die ersten Experimente in kondensierter Materie fanden nach dem zweiten Weltkrieg statt. Zavoisky in Kazan fand die ersten ESR-Übergänge. Die ersten NMR-Experimente wurden Ende 1945 von zwei unabhängig arbeitenden Forschungsgruppen in den USA durchgeführt, nämlich (Purcell, E. M., H. C. Torrey, et al. (1946). "Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid." Phys.Rev. **69**: 37-38.; Bloch, F., W. W. Hansen, et al. (1946). "Nuclear induction." Phys. Rev. **69**: 127-127.) Diese Experimente schienen zunächst undurchführbar, da die spontanen Emissionsraten für magnetische Dipolübergänge im rf-Bereich extrem klein sind und es deshalb unwahrscheinlich schien, daß die entsprechenden Systeme jemals ins Gleichgewicht kommen würden. Die ersten Experimente wurden jeweils so durchgeführt, daß die Probe in ein starkes Magnetfeld gebracht wurde und ein schwaches Magnetfeld im rf-Bereich angelegt wurde. Die rf-Frequenz wurde festgehalten und die Stärke des Magnetfeldes variiert. Die Messung der Absorption ergibt ein Signal wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. Diese Art des Experiments wird als cw (für continuous wave) oder slow passage genannt.

Prinzipiell kann man auch das Magnetfeld festhalten und die rf-Frequenz durchstimmen - diese beiden Möglichkeiten sind im wesentlichen äquivalent. In der Praxis ist dies aber schwierig, da man die Radiofrequenzfelder meist mit resonanten Schwingkreisen erzeugt, deren Bandbreite relativ klein ist.

Eine grundsätzlich andere Möglichkeit wurde von Ernst und Anderson gezeigt (Ernst, R. R. (1966). "Sensitivity enhancement in magnetic resonance." Adv. Magn. Reson. **2**: 1-135. Ernst, R. R. and W. A. Anderson (1966). "Application of Fourier transform spectroscopy to magnetic resonance." Rev. Sci. Instrum. **37**: 93-102.) Man kann nämlich auch den Übergang anregen indem man einen harten Puls anlegt und die Antwort des Systems als Funktion der Zeit misst.

Diese Antwort auf einen Impuls kann durch Fouriertransformation in das Spektrum umgewandelt werden (siehe Kapitel 6). In der Figur ist der einfachste Fall dargestellt, wo das Spektrum nur eine Frequenzkomponente enthält. Diese Methode ist heute die Standardmethode in der NMR.



Diese zeitaufgelöste Spektroskopie erlaubt insbesondere auch eine Erweiterung in 2 und mehr Dimensionen.

5.3 Die chemische Verschiebung

Im folgenden soll etwas detaillierter die Struktur eines NMR-Spektrums diskutiert werden. Wir berücksichtigen zunächst nur Spins $I=1/2$. Wie bereits erwähnt ist der statische Hamiltonoperator gegeben durch

$$H = -\gamma B_0 I_z = -\gamma \mu_0 (1-\sigma) H_0 I_z .$$

Im allgemeinen enthält die Probe mehr als einen Spin. Wir unterscheiden die einzelnen Kerne durch einen Index i :

$$I_i, i = 1, 2, \dots$$

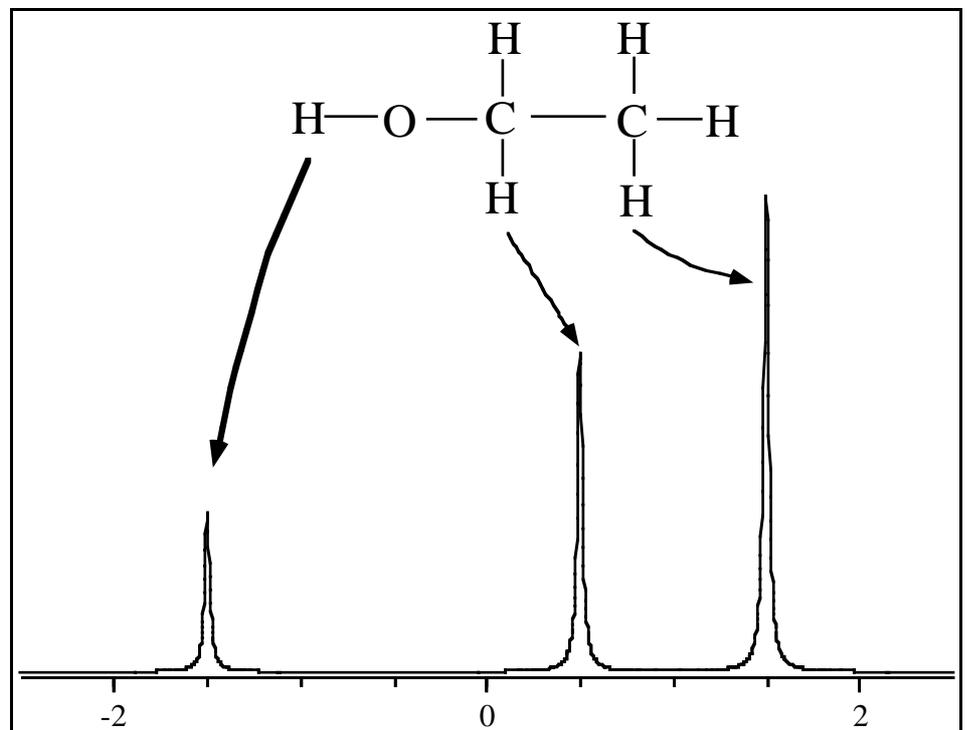
Der Hamiltonoperator hat dann die Form

$$H = -\sum_i \omega_i I_{iz} \quad \text{mit} \quad \omega_i = \gamma \mu_0 (1-\sigma_i) H_0 .$$

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der einzelnen Kerne wird deshalb die Resonanzbedingung bei unterschiedlichen Frequenzen erfüllt. Unter der Annahme daß dies der gesamte Hamiltonoperator ist sieht ein NMR Spektrum somit folgendermaßen aus:

Die einzelnen Resonanzlinien können bestimmten Atomkernen zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls sind die Resonanzfrequenzen der 3 Methyl-Wasserstoffatome und die beiden Methylen-Protonen jeweils identisch.

Nun spüren Spins aber nicht nur das äußere Magnetfeld, sondern auch die Felder der anderen Spins. Diese ergeben eine weitere Korrektur des lokalen Feldes.



5.4 Der Hamiltonoperator des Zweispinsystems

Wir betrachten zunächst nur den Fall der heteronuklearen Wechselwirkung, also die Wechselwirkung zwischen zwei Spins mit stark unterschiedlicher Resonanzfrequenz.

Jeder Spin erzeugt am Ort des andern Spins ein Zusatzfeld, so daß **Z: Zusatzfeld** sich dessen Energie ändert. Klassisch ist die Wechselwirkungsenergie zweier Spins, die im äußeren Feld ausgerichtet sind, gegeben durch

$$E = \mu_0 / (4\pi r^3) \mu_1 \mu_2 (1 - 3\cos^2\theta), \quad \text{Z: } \theta, r$$

wobei μ_1 und μ_2 die magnetischen Momente der beiden Spins darstellen.

Für die Berechnung des Spektrums nehmen wir jetzt an, daß die beiden Spins in einem Magnetfeld ausgerichtet sind, so daß wir nur ihre z-Komponente betrachten müssen. Dann kann für die Wechselwirkung der folgende Hamiltonoperator geschrieben werden:

$$H = -d I_{1z} I_{2z}, \quad d = \gamma_1 \gamma_2 \mu_0 / (4\pi r^3) (3\cos^2\theta - 1)$$

Der Zustandsraum des Systems von zwei Spins 1/2 wird aufgespannt durch die Zustände

$$|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$$

Der vollständige Hamiltonoperator, bestehend aus Zeeman- und Kopplungsterm lautet somit

$$H = -\omega_1 I_{1z} - \omega_2 I_{2z} - d I_{1z} I_{2z},$$

Da alle auftretenden Operatoren in dieser Basis diagonal **Z: Hamiltonoperator** sind können wir die Matrixform für diesen Hamiltonoperator direkt hinschreiben.

Wir betrachten nun die Energien der einzelnen Zustände zunächst für **Z. Energien** die Zeemanwechselwirkung allein, anschliessend deren Verschiebung durch die Kopplung.

Für die Berechnung des Spektrums müssen wir noch die Übergänge und deren Amplituden bestimmen. Die Übergänge werden bestimmt durch den Kopplungsoperator, nämlich den transversalen Teil des magnetischen Dipoloperators. Für ein Zweispinsystem ist der relevante Operator somit

$$I_{1x} + I_{2x} = 1/\sqrt{2} (I_{1+} + I_{1-} + I_{2+} + I_{2-}),$$

wobei wir willkürlich die x-Richtung gewählt haben. Erlaubt sind somit genau diejenigen Übergänge, bei denen jeweils einer der beiden Spins seine Quantenzahl ändert, während der andere bleibt. Dies ist allgemein die Auswahlregel für magnetische Dipolübergänge.

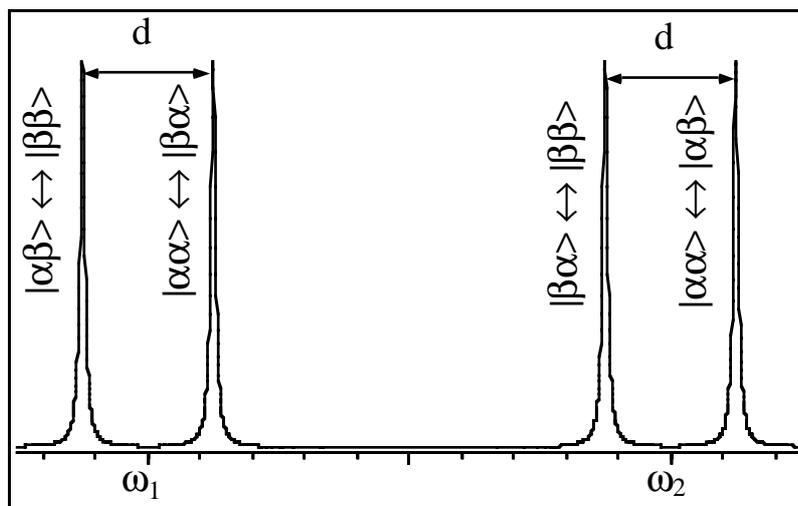
Da es sich um magnetische Dipolübergänge handelt kann es offenbar genau 4 Übergänge geben, bei denen jeweils einer der beiden Spins seinen Zustand ändert. Die entsprechenden Frequenzen liegen bei

Z: Übergänge

$$\omega_2 \pm d/2 \quad \text{und} \quad \omega_1 \pm d/2 .$$

Das Spektrum hat somit die folgende Form:

Es besteht aus zwei Gruppen von Resonanzlinien, die um die Resonanzfrequenzen $\omega_{1,2}$ der ungekoppelten Spins zentriert und um die Kopplungskonstante d aufgespalten sind.



Die Kopplung erhält eine etwas andere Form wenn die Resonanzfrequenzen der beiden Spins nicht unendlich weit getrennt sind. Es ist

dann nicht mehr möglich, nur die z-Komponenten der beiden Spins zu betrachten. Wir können dies folgendermassen verstehen: Die transversalen Komponenten der Spins rotieren in einem starken Magnetfeld rasch um die z-Achse, so daß ihr Einfluß auf andere Spins nicht statisch ist, sondern daß diese ein Wechselfeld sehen. Dieses beeinflusst den anderen Spin jedoch nur dann wenn seine Larmorfrequenz gleich oder nahe bei derjenigen des ersten Spins ist.

Unter Berücksichtigung der transversalen Komponenten hat der erweiterte Dipoloperator die Form

$$H = - \omega_1 I_{1z} - \omega_2 I_{2z} - d (I_{1z} I_{2z} - 1/4 I_{1+} I_{2-} - 1/4 I_{1-} I_{2+}) .$$

Wir schreiben die Matrixform in der gleichen Basis

so daß hier zusätzliche Außerdiagonalelemente zwischen den Zuständen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ auftreten. Diese Elemente beschreiben einen Austausch von Polarisation zwischen den beiden Spins: Der erste Term entspricht einem Übergang vom $\beta\alpha$ in den $\alpha\beta$ Zustand, der zweite dem umgekehrten. Diese

Z: Matrixform

Übergänge sind energieerhaltend wenn die Resonanzfrequenz der beiden Spins die gleiche ist.

Die zusätzlichen Außerdiagonalelemente zeigen, daß die Eigenfunktionen des Hamiltonoperator nicht mehr die reinen Produktzustände sind. Die Zustände $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$ bleiben erhalten, aber die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ werden gemischt. Um das Spektrum zu berechnen müssen wir somit die neuen Eigenzustände bestimmen. Wir betrachten hier nur den Fall zweier äquivalenter Kerne, also $\omega_1 = \omega_2$. Der Hamiltonoperator reduziert sich dann zu

$$H = -\omega_0 (I_{1z} + I_{2z}) - d (I_{1z} I_{2z} - 1/4 I_{1+} I_{2-} - 1/4 I_{1-} I_{2+}) ,$$

was der folgenden Matrixform entspricht: **Z: Matrixform für äquivalente Spins**

Der $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$ Zustand bleiben somit Eigenzustände, während die beiden anderen Zustände gemischt werden.

Dieser Operator kann diagonalisiert werden indem wir symmetrieangepasste Zustände benutzen. Es sind dies die symmetrische und die antisymmetrische Linearkombination

$$1/\sqrt{2} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad \text{und} \quad 1/\sqrt{2} (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) .$$

Wir sehen leicht, daß diese beiden Zustände orthogonal sind. Die Matrixdarstellung des Operators in dieser Basis wird

Die Energien sind somit **Z: 2x2 Matrixform**

$$-\omega_0 - d/4, d/2, \quad 0, \quad +\omega_0 - d/4 \quad . \quad \text{Z: Energien}$$

Für die Berechnung des Spektrums benötigen wir noch die Amplituden, also die Matrixelemente des Operators $I_{1x} + I_{2x} = I_{1+} + I_{2+} + I_{1-} + I_{2-}$. Wir wenden diesen an auf die beiden Zustände $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$ und erhalten

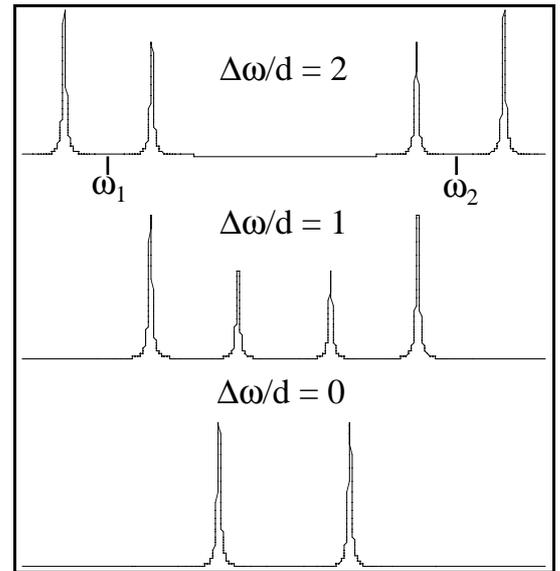
$$(I_{1+} + I_{2+} + I_{1-} + I_{2-})|\alpha\alpha\rangle = (I_{1-} + I_{2-})|\alpha\alpha\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle$$

$$(I_{1+} + I_{2+} + I_{1-} + I_{2-})|\beta\beta\rangle = (I_{1+} + I_{2+})|\beta\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle .$$

Da $|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle$ und $|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle$ Eigenzustände des Hamiltonoperators sind, sind sie orthogonal. Es treten somit nur 2 Übergänge auf, und zwar zwischen den Zuständen $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle$, und $|\beta\beta\rangle$. Das Spektrum besteht deshalb aus zwei Linien mit den Frequenzen $\pm 3d/4$.

Zwischen diesem Grenzfall der identischen Kerne und dem heteronuklearen Grenzfall gibt es natürlich einen kontinuierlichen Übergang.

Die erste Abweichung vom heteronuklearen Fall ist eine unterschiedliche Intensität der Linien innerhalb jedes Doublets. Mit abnehmender Frequenzdifferenz verlieren die beiden inneren Linien an Intensität und verschwinden schließlich ganz. Am Schluß bleibt ein einzelnes Doublet mit einem Abstand $3d/2$. Ein solches Spektrum wird im Fortgeschrittenenpraktikum an Gips gemessen, wo ein relativ gut isoliertes Wassermolekül existiert.



5.5 Anisotrope Wechselwirkungen

Die Stärke der Kopplung hängt mit $3\cos^2\theta-1$ vom Winkel θ zwischen dem internuklearen Vektor und der Richtung des Magnetfeldes ab.

Dieser Faktor kann damit von +2 bis -1 variieren, wobei der Maximalwert dann erreicht wird wenn der Verbindungsvektor in Feldrichtung liegt.

Z: Winkelabhängigkeit

Diese Orientierungsabhängigkeit ist eine direkte Folge der Dipolform des Zusatzfeldes. Der Nulldurchgang wird bei $\theta=54.7$ Grad erreicht.

Z: Dipolfeld

Dieser Winkel entspricht gerade dem Winkel zwischen der Raumdiagonale eines Würfels und der Koordinatenachse.

Z: Raumdiagonale

Die größte Kopplung und damit die größte Aufspaltung erreicht man wenn die Verbindungsachse parallel zur Feldrichtung liegt.

F: Rotationsplot

Der Minimalwert wird erreicht wenn die beiden Kerne in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld liegen. Beim magischen Winkel verschwindet die Aufspaltung und wir finden nur noch eine Linie.

Wenn das untersuchte Material ein Pulver ist liegen alle möglichen Orientierungen mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit vor und das Spektrum des Pulvers ergibt sich aus einer Mittelung über alle Orientierungen. Da die Wahrscheinlichkeit, daß der Winkel $\theta=\pi/2$ auftritt sehr viel größer ist als $\theta=0$ erwarten wir für diesen Winkel den größten Signalbeitrag. Dies entspricht auch dem was man im Experiment findet. Das resultierende Spektrum ist ein sogenanntes Pake-Doublet.

Die einzelnen Teile des Spektrums können einzelnen Kristalliten zugeordnet werden, die jeweils eine bestimmte Orientierung zum

F: Pake-Doublet

äußeren Magnetfeld aufweisen. Alle Kristallite, deren Orientierung sich nur durch eine Rotation um das Magnetfeld unterscheiden besitzen jedoch die gleiche Resonanzfrequenz, tragen also zum gleichen Teil des Spektrums bei.

Nicht nur die Dipolkopplung ist orientierungsabhängig, das gleiche gilt für die chemische Verschiebung. In einem Pulver von isolierten Kernspins erhält man deshalb ein ähnliches Muster wie beim oben gezeigten Pulver von Spin-Paaren.

Die chemische Verschiebung hat im einfachsten Fall eine **Z: Axialer Tensor** Orientierungsabhängigkeit, die gleich ist wie bei der Dipolwechselwirkung. Im allgemeinen Fall ist sie jedoch nicht axialsymmetrisch, hängt also von beiden Winkeln des sphärischen Koordinatensystems ab.

Das Maximum der Pulverlinie ist dann nicht mehr am **Z: Nichtaxialer Tensor** Rand der Linie.

In allen Fällen wird die wirkliche Linienform noch verbreitert **F: Linienformen** sein durch zusätzliche Wechselwirkungen, wie z.B. Dipol-Dipol Kopplungen. Diese führen u.a. dazu daß der Pol eine endliche Höhe erhält.