

# **1. Einleitung**

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Allgemeines und Organisation</b>	<b>2</b>
1.1.1 Inhalt	2
1.1.2 Publikum	2
1.1.3 Organisatorisches	2
1.1.4 Ziele	2
<b>1.2 Magnetische Resonanz: Was, Wie und Wozu?</b>	<b>3</b>
1.2.1 Prinzip	3
1.2.2 Informationsgehalt	3
1.2.3 Kernspintomographie	4
1.2.4 Kopplungen und Strukturbestimmung	5
1.2.5 Gradienten-NMR: Messung der Diffusion	6
1.2.6 Austauschpektroskopie	7
1.2.7 Bewegungsprozesse und Relaxation	7
1.2.8 Elektronenspinresonanz	8
1.2.9 Grundlagen	9

## 1.1 Allgemeines und Organisation

### 1.1.1 Inhalt

Steht noch nicht fest!

Allgemein: resonante Anregung von Übergängen zwischen unterschiedlichen Zuständen von Kern- und Elektronenspins; Schwerpunkt: NMR, insbesondere Festkörper-NMR

**Z: Spin-Übergang**

Wünsche möglich: Methodik / Anwendungen, Grundlagen / aktuelle Themen, ...; deshalb wichtig: Beteiligung der "Zuhörer".

Literatur: Slichter, Mehring, Abragam, Ernst

### 1.1.2 Publikum

Doktoranden, Diplomanden, Studenten; wer gehört wozu?

Zeiten:  $8^{15}$  -  $9^{45}$  ohne Pause ?

$8^{30}$  -  $10^{00}$  ohne Pause ?

### 1.1.3 Organisatorisches

Kombinationsmöglichkeiten für Nebenfach: Laserspektroskopie, E3-Seminar: Spektroskopie und Streumethoden an Festkörpern

Blockpraktikum im Anschluß an die Vorlesung; nach Vereinbarung

### 1.1.4 Ziele

Es soll keine reine Vorlesung werden.

Die Ziele sind:

- Einen Überblick über das Gebiet zu geben (Methoden und Anwendungen)
- Die wichtigsten experimentellen Grundlagen zu diskutieren
- Die Teilnehmer sollen die Fähigkeit erwerben, die Literatur lesen und selber einfache Rechnungen durchführen zu können. Da keine separaten Übungen stattfinden werden "Übungen" in die Vorlesung integriert werden. Fakultativ in der Form von Gruppenarbeiten.

#### Literatur

##### A. Abragam

'The Principles of Nuclear Magnetism'  
Oxford University Press, Oxford (1961).

##### C.P. Slichter

'Principles of magnetic resonance',  
Springer, Berlin (1978).

##### R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun

'Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions'  
Oxford University Press, Oxford (1987).

##### M. Mehring

'Principles of high resolution NMR in solids'  
Springer, Berlin (1983).

## 1.2 Magnetische Resonanz: Was, Wie und Wozu?

An dieser Stelle soll eine sehr kurze und unvollständige Einführung in die magnetische Resonanz erfolgen, welche denjenigen, die sie noch nicht kennen, eine Idee geben soll, worum es sich handelt, und weshalb sich weltweit so viele Arbeitsgruppen damit beschäftigen.

### 1.2.1 Prinzip

Ohne der eigentlichen Einleitung vorzugreifen soll hier ganz kurz das Prinzip der magnetischen Resonanzspektroskopie skizziert werden.

Wie bereits im vierten Semester diskutiert wurde besitzen die meisten Elementarteilchen und auch viele Kerne einen Spin, d.h. einen quantisierten internen Drehimpuls. Im gleichen Semester wurde auch diskutiert, daß Drehimpulse ein magnetisches Moment besitzen und somit an ein externes Magnetfeld ankoppeln. Dieser Effekt ist als Zeemanefekt bekannt. Ohne hier quantitativ darauf einzugehen soll lediglich festgehalten werden, daß Spinzustände, die ohne ein Magnetfeld entartet sind, in einem Magnetfeld unterschiedliche Energien aufweisen. Der Energieunterschied ist im einfachsten Fall proportional zur Stärke  $B_0$  des Magnetfeldes

**Z: Aufspaltung der Spinzustände**

$$\Delta E = \gamma B_0 ,$$

wobei die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  vom betrachteten Teilchen abhängt.

Die magnetische Resonanz mißt diese Energiedifferenz indem sie ein magnetisches Wechselfeld einstrahlt. Wenn dessen Frequenz die Resonanzbedingung

**Z: RF**

$$\Delta E = h\nu$$

erfüllt, so werden Übergänge zwischen den entsprechenden Zuständen induziert.

Die Resonanzfrequenz der Spins hängt nicht nur von der Stärke des Magnetfeldes, sondern auch von der Art des Spins (Kern / Elektron) und von seiner Umgebung ab.

Man findet deshalb im allgemeinen eine Reihe von Resonanzen, wobei die Lage der Resonanzfrequenz zunächst einfach ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung darstellt. Diese hängt wiederum von verschiedenen Faktoren, wie Art des Spins, chemische Umgebung, Struktur, Dynamik etc. ab. Auf diesen Informationsgehalt wird im Folgenden eingegangen.

**Z: Spektrum**

Die magnetischen Felder, die hier angelegt werden, haben Stärken von einigen Tesla. Induziert man Übergänge zwischen Elektronenspinzuständen, so liegen die Resonanzfrequenzen im Bereich von einigen GHz; bei Kernspins liegen sie je nach Isotop zwischen 10 MHz und 800 MHz.

### 1.2.2 Informationsgehalt

Die magnetische Resonanz mißt die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenspins mit Magnetfeldern.

Man kann sich die Spins als kleine Magnete vorstellen, welche durch die externen Magnetfelder orientiert werden und untereinander ebenfalls in Wechselwirkung treten. Grundsätzlich kann man somit etwas über die magnetische Kopplung der Teilchen an äußere Felder und untereinander lernen. Das tönt vielleicht zunächst etwas trocken, hat aber enorm weitreichende Konsequenzen.

**Z: WW**

Wie noch gezeigt werden wird kann man die einzelnen Kerne relativ leicht aufgrund ihrer Resonanzfrequenz unterscheiden.

Ein typisches Kernspinresonanzsignal ist deshalb spezifisch für eine bestimmte Kernsorte, z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , ... . Die konzeptionell einfachste Messung besteht wohl darin, die Signalstärke für eine bestimmte Kernsorte zu messen.

**F: Ga, As (Paget)**

### 1.2.3 Kernspintomographie

Wenn man dies als Funktion des Ortes macht, also ein Dichtebild einer bestimmten Kernsorte, z.B. von  $^1\text{H}$  (Protonen) aufnimmt, so gelangt man bereits zu der wohl einzigen Anwendung der magnetischen Resonanz, die außerhalb von Forschungslaboratorien betrieben wird, der Kernspin-Tomografie oder MRI (Magnetic Resonance Imaging).

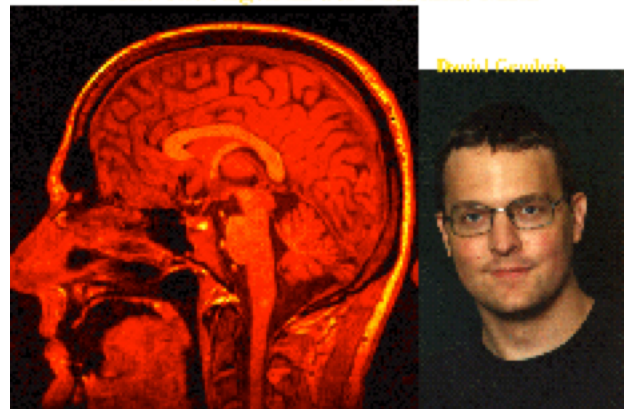
Die Kernspintomographie bildet somit im wesentlichen die Protonendichte ab. Der menschliche Körper besteht zu mehr als 50% aus Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), enthält also einen sehr großen Anteil von Protonen. Neben Wasser ist Fett ( $(-\text{CH}_2-)_n$ ) einer der wichtigsten Wasserstoff enthaltenden Stoffe im Körper.

Auch das Gehirn besteht zu einem wesentlichen Teil aus Wasser und Fett. Da Wasserstoff durch Röntgen sehr schwer nachweisbar ist, ist das Gehirn traditionell sehr schwierig mit Röntgenlicht abzubilden: Die Röntgenstrahlen werden im wesentlichen vom Schädel absorbiert, während die Weichteile kaum Kontrast ergeben. MRI hat deshalb insbesondere in der Hirnforschung ein großes Interesse gefunden.

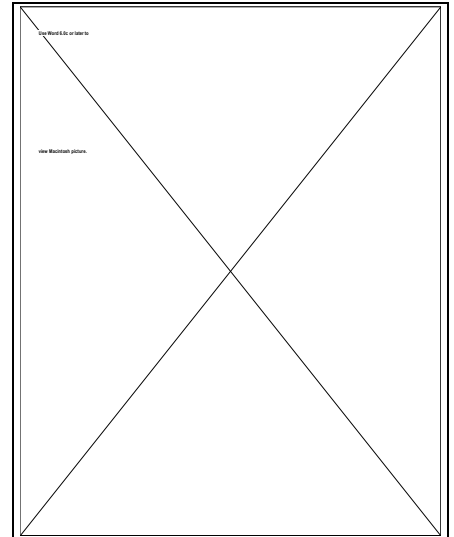
Im Bild ist ein MRI Schnittbild eines Diplomanden dargestellt, der sich mit der Verarbeitung von solchen Bildern beschäftigt. Was auffällt ist, daß hier, in direktem Gegensatz zur Röntgen-Bildgebung (auch Computer-Tomographie), der Schädel, also der Knochen, dunkel erscheint, während die Weichteile hell sind und gute Strukturen zeigen. Das Bild ist übrigens keineswegs das Beste was man auf diesem Gebiet erreichen kann.

Man kann dies natürlich weiter treiben und nicht nur statische Bilder aufnehmen, sondern zusätzlich z.B. Änderungen des Signals aufzeichnen, wenn der Proband bestimmte Tätigkeiten ausführen muß oder geeigneten Stimuli ausgesetzt wird, wie z.B. einer Sequenz von Lichtern, welche auf sein Auge projiziert werden.

Anwendungen in der Medizin: MRI



Man kann dann z.B. feststellen, welche Region des Gehirns durch diese äußeren Stimuli angeregt wird. Es ist davon auszugehen, daß diese Gehirnregionen für die Verarbeitung der Signale zuständig sind. In diesem Beispiel wurde dem Probanden ein optisches Muster auf die Netzhaut projiziert und es wurde gemessen, wo sich die Gehirnaktivität am meisten ändert. Die stärkste Aktivität wurde wie erwartet im Sehzentrum festgestellt. Zusätzliche Aktivitäten sind vermutlich der Bewegungsverarbeitung und dem Signalfluß zuzuordnen.



#### 1.2.4 Kopplungen und Strukturbestimmung

Spins werden nicht nur durch Wechselwirkungen mit äußeren Feldern, sondern auch durch Kopplungen miteinander beeinflusst.

Dies kann man im einfachsten Fall so verstehen, daß die magnetischen Momente selber

**Z: Dipol-Dipol Wechselwirkung**

ein Feld erzeugen, welches auf die Nachbarspins wirken. Wie aus den Grundlagen des Magnetismus bekannt fällt das Feld eines magnetischen Dipols mit

$$B \sim 1/r^3$$

ab, wobei r den Abstand darstellt. Wenn man die Stärke dieses Zusatzfeldes mißt kann man somit den Abstand zwischen zwei Spins bestimmen. Auf dieser Möglichkeit basieren eine Reihe von Messungen.

Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für die Anwendung solcher Messungen sind Proteinmoleküle. Proteine sind natürliche Polymere aus Aminosäuren.

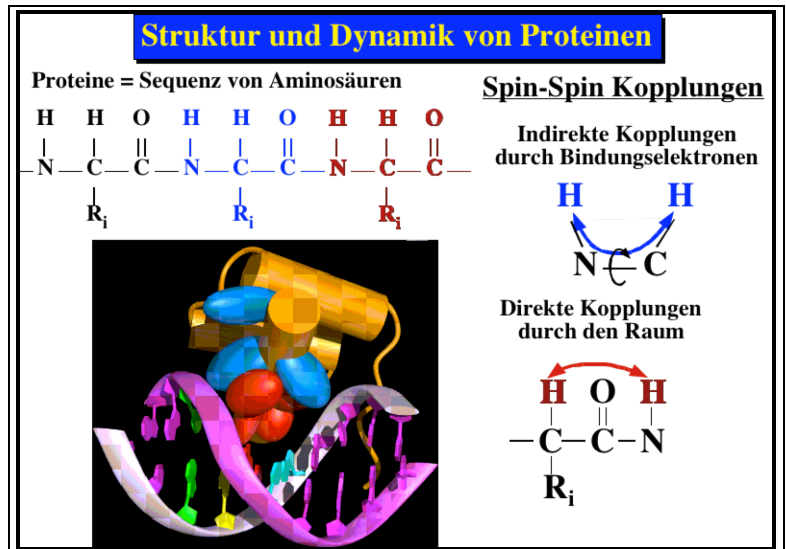
Aminosäuren haben grundsätzlich immer die gleiche Struktur: An einem zentralen Kohlenstoffatom sind eine Säuregruppe, eine Aminogruppe, ein Wasserstoffatom, sowie eine Seitenkette gebunden. Die verschiedenen Aminosäuren unterscheiden sich durch diese Seitenketten.

**Z: Aminosäure**

In einem Protein sind einige Dutzend bis einige Hundert Aminosäuren aneinander gebunden, wobei der Rückgrat des Moleküls immer aus der Wiederholung NH - CHR<sub>i</sub> - CO besteht. Dies Proteine bilden die Grundbausteine der meisten Lebewesen; sie sind z.B. für die Energieversorgung zuständig, oder für die Steuerung der meisten biochemischen Prozesse. Die Sequenz der Aminosäuren ist in den Genen codiert und kann u.a. durch die Sequenzierung der DNA bestimmt werden. Allerdings ist die Sequenz noch nicht direkt für die Funktion zuständig. Die Ketten der Aminosäuren falten sich und erst die daraus entstehende dreidimensionale Struktur bestimmt die biologische Funktion.

**Z: Kette**

Hier ist als Beispiel ein Proteinmolekül dargestellt, welches an einem DNA-Molekül angelagert ist. Das DNA-Molekül ist als Doppelhelix klar erkennbar. Das Protein, welches zunächst einfach eine lange Kette ist, hat sich zusammengefaltet und wird größtenteils durch Zylinder und Ellipsoide dargestellt. Nur ein kurzes Stück ist noch als Faden erkennbar. Die hier angedeutete dreidimensionale Struktur ist in vielen Fällen der Schlüssel für das Verständnis der Funktionalität des Moleküls.



Um die Struktur solcher Moleküle zu bestimmen ist die übliche Methode der Röntgenbeugung nicht immer geeignet, da es häufig nicht möglich ist, genügend gute Einkristalle zu ziehen. Außerdem ist es natürlich interessant, sie auch in ihrer "natürlichen" Umgebung, d.h. in wässriger Lösung zu untersuchen. Dies ist möglich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Dabei benutzt man die oben skizzierte Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol Wechselwirkung, aber zusätzlich auch sogenannte indirekte Kopplungen, welche durch die Elektronen in chemischen Bindungen vermittelt werden. Dadurch kann man nicht nur feststellen, über wie viele chemische Bindungen die Atome aneinander gebunden sind, sondern auch wie die Substituenten gegeneinander verdreht sind.

### 1.2.5 Gradienten-NMR: Messung der Diffusion

Eine wichtige Anwendung der magnetischen Resonanz ist die Untersuchung von Bewegungsprozessen. Die konzeptionell einfachste Methode zur Untersuchung von Bewegungsprozessen ist die sog. Gradienten-NMR.

Dabei bringt man die Spins nicht in ein homogenes Magnetfeld, sondern in ein Magnetfeld, dessen Stärke variiert. Wenn sich ein Spin in einem solchen Feld bewegt, so ändert sich seine Resonanzfrequenz. Eine Messung der Resonanzfrequenz, resp. ihre Änderung liefert somit direkt die Geschwindigkeit des spins, resp. Atomkerns.

**Z. B-Gradient**

Wir verwenden diese Methode z.B. zur Messung der Ionendiffusion in sogenannten schnellen Ionenleitern. Dabei handelt es sich um eine Klasse von Materialien, in denen die Ionen relativ schnell diffundieren können. Die Materialien, die wir untersuchen, sind Gläser, welche ein Gerüst aus Si-O und P-O Bindungen enthalten, sowie Li-Ionen, welche sich durch das Gerüst bewegen. Es gibt nur wenige andere Messmethoden, die geeignet sind, die Diffusion in solchen Systemen zu untersuchen. Die einzige, welche direkt die gleiche Messgröße liefert, ist die Messung der Diffusion von radioaktiven Isotopen durch Aufbringen auf einer Oberfläche und schichtweises Abtragen nach einer gewissen Zeit. Ihr gegenüber hat die NMR unter anderem auch den Vorteil, daß sie das Material nicht zerstört oder auch nur verändert.

**Z: LiSiP**

### 1.2.6 Austauschspektroskopie

Eine nah verwandte Methode zur Messung von Bewegungsprozessen ist die Austauschspektroskopie.

Hier misst man ebenfalls die Änderung einer Resonanzfrequenz, jedoch diesmal nicht die Änderung aufgrund einer Bewegung in einem externen Feld, sondern in einem lokalen Feld. Dies ist z.B. dann möglich, wenn ein Molekül je nach Orientierung eine unterschiedliche Resonanzfrequenz besitzt, oder wenn es sich in einer inhomogenen Umgebung befindet.

**Z: Bewegung im Lokalfeld**

Ein Spezialfall einer solchen Bewegung ist eine chemische Reaktion: Wird eine Molekül in ein anderes umgewandelt, so ändert sich immer die lokale Umgebung des Kerns.

**Z: chemische Reaktion**

Ein schönes Beispiel ist die Beobachtung des Austausches eines Gasmoleküls zwischen dem Gasvolumen und der Flüssigkeit.

**F: Xe Austausch Gas / Oberfläche**

Ein weiteres schönes Beispiel ist die Untersuchung der Sprungprozesse von Benzolmolekülen.

Benzol ist ein organisches Molekül, das eine sechszählige Symmetrie aufweist. Es kann bei tiefen Temperaturen Kristalle ausbilden, welche aus einer Einheitszelle aufgebaut sind, die 4 nichtäquivalente Benzolmoleküle enthält. In einem solchen Kristall findet Diffusion statt, welche als Leerstellendiffusion bezeichnet wird: Die Moleküle können auf einen benachbarten Gitterplatz springen, sofern dieser nicht besetzt ist. Dabei ändern sie die Orientierung. Da im Festkörper verschiedene Orientierungen unterschiedliche Resonanzfrequenzen ergeben kann man die Änderung der Resonanzfrequenz, welche mit dem Sprung verbunden ist, messen und dadurch den Sprungprozeß beobachten.

**Z: Benzol**

Dies wurde in der Gruppe von Franz Fujara an meinem Lehrstuhl gemessen. Das Bild zeigt ein sogenanntes zweidimensionales Spektrum. Die eine Koordinate zeigt die Resonanzfrequenz vor einem möglichen Sprung, die andere nachher. Würden keine Bewegungsprozesse stattfinden, würde sich somit die Resonanzfrequenz nicht ändern, so hätten alle Spins immer die gleiche Resonanzfrequenz. Die beiden Koordinaten wären somit identisch und die Signale würden nur auf der Diagonalen erscheinen. Die Tatsache, daß Signale abseits der Diagonale sichtbar sind, zeigt somit direkt das Auftreten von Bewegungsprozessen an, und eine genauere Auswertung erlaubt eine Bestimmung des Mechanismus - in diesem Fall also Leerstellendiffusion.

**F: Benzol 2D**

### 1.2.7 Bewegungsprozesse und Relaxation

Eine Andere Möglichkeit zur Messung von Bewegungsprozessen ist die Untersuchung von Relaxationsprozessen. Unter diesem Begriff subsummiert man alle Prozesse, welche das Spinsystem gegen seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand treiben.

Solche Relaxationsprozesse werden u.a. dadurch erzeugt, daß Bewegungen die lokalen Felder verändern. Wenn z.B. ein Kern von einem Gitterplatz auf einen anderen

**Z: Bewegung / fluktuierende Felder**

springt, so ändert sich das Feld das er spürt, z.B. die Stärke der Wechselwirkung mit seinen Nachbarn. Wie ein extern eingestrahlt Feld kann ein solch fluktuierendes Feld Übergänge zwischen Spinzuständen bewirken. Indem man diese Übergänge beobachtet kann man somit etwas über diese Bewegungsprozesse lernen.

Dies war auch eine der Methoden, mit der wir Bewegungsprozesse in Gläsern untersucht haben. Man kann damit z.B. deutlich sehen, daß die Bewegung sich mit zunehmender Temperatur beschleunigt, und daß sie in der Nähe der Glastemperatur nochmals eine wesentliche Änderung erfährt. Die Bewegung, welche hier für den Relaxationsprozeß entscheidend ist, ist der Sprung eines Li-Ions auf einen benachbarten Gitterplatz.

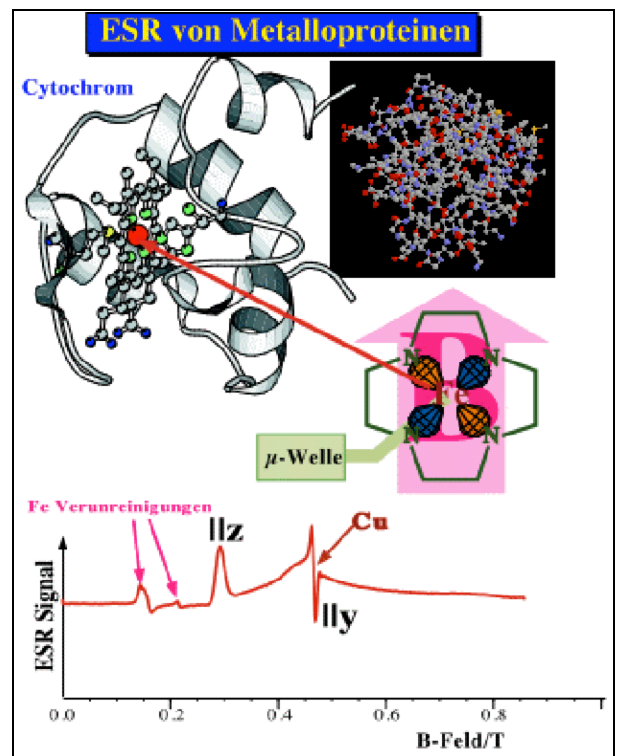
## F: Relaxation in LiSiP

### 1.2.8 Elektronenspinresonanz

Auch die Elektronenspinresonanz kann viel Information über unterschiedliche Systeme liefern. Sie ist allerdings nicht ganz so universell, weil sie nur auf paramagnetische Systeme, also Moleküle mit ungepaarten Elektronen angewendet werden kann, welche weniger häufig vorkommen.

Hier wird als Beispiel ein Metalloprotein gezeigt, welches wir in unserer Arbeitsgruppe untersuchen. Metalloproteine sind Proteine, welche ein oder mehrere Metallionen beinhalten, welche an der Funktion des Moleküls beteiligt sind. Solche Moleküle sind u.a. für den Sauerstofftransport, die Licht-Wahrnehmung, die Photosynthese und vieles anderes verantwortlich. ESR ist deshalb für solche Systeme eine interessante Untersuchungsmethode, weil sie Aufschluß gibt über die elektronische Struktur, welche selber wesentlich die Funktionalität mitbestimmt. Absorbiert ein Hämoglobin Molekül ein Sauerstoffmolekül, so wird es diamagnetisch, d.h. sein ESR Signal verschwindet.

In diesem System sehen wir auch, daß die ESR unterschiedliche Moleküle unterscheiden kann. Bei niedrigen Feldern sind klar zwei Resonanzlinien erkennbar, welche Eisen-Verunreinigungen entsprechen, und bei etwa 0.5 T ist ein Signal einer Kupfer-Verbindung erkennbar. In biologischen Systemen sind solche Verunreinigungen kaum zu vermeiden. Wir sehen außerdem zwei Resonanzen, welche vom für uns interessanten Molekül Cytochrom stammen. Sie entsprechen unterschiedlichen Orientierungen des Moleküls gegenüber dem äußeren Feld. Auch diese Orientierungsabhängigkeit enthält wiederum interessante Informationen.





### **1.2.9 Grundlagen**

Die Betonung der Anwendungen in dieser Zusammenfassung sollte nicht vergessen machen, daß die magnetische Resonanz selber ein faszinierendes Forschungsgebiet ist. Einerseits das Verständnis der Technik und die Weiterentwicklung der Methodik stellen weiterhin große Herausforderungen. Weiterhin ist die NMR eine der interessantesten Methoden für Untersuchungen zu den Grundlagen der Quantenmechanik. So wurden in der NMR mit die schönsten Beispiele für sogenannte geometrische Phasen in der Quantenmechanik demonstriert und heute ist die Technik eine der vielversprechendsten Ansätze für die Implementation eines "Quantencomputers". Allerdings kann an dieser Stelle unmöglich auf diese Aspekte eingegangen werden - dafür müssen zuerst die Grundlagen erarbeitet werden.