

Kernresonanz NMR

Ohne Bildgebende Verfahren

Inhaltsverzeichnis

- Einleitung
- Magnetisches Dipolmoment im Magnetfeld
- Magnetisches Kernmoment
- Experimentelle Methoden zum Nachweis Q_m
Zeemanzustände
 - Die Rabi-Methode
 - Methode von Bloch und Purcell
- Beispiel zur Strukturaufklärung bei Ethanol
- Zusammenfassung
- Quellen

Magnetisches Dipolmoment im Magnetfeld

- Magnetisches Moment erfährt in einem Magnetfeld ein Drehmoment $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B} = g_I \mu_K h^{-1} \vec{I} \times \vec{B}$

- Es: $dI / dt = D \perp I$ und B

- \Rightarrow Präzession von I um B

- Umlaufzeit der Präzession ergibt sich aus:

$$\left| \frac{dI}{dt} \right| T = 2\pi |I| \sin \varphi \quad \varphi : \angle (I, B)$$

- Mit $\vec{D} = g_I \mu_K h^{-1} \vec{I} \times \vec{B}$ eingesetzt

- $\Rightarrow g_I \mu_K h^{-1} |I| \cdot |B| \sin \varphi T = 2\pi |I| \sin \varphi$

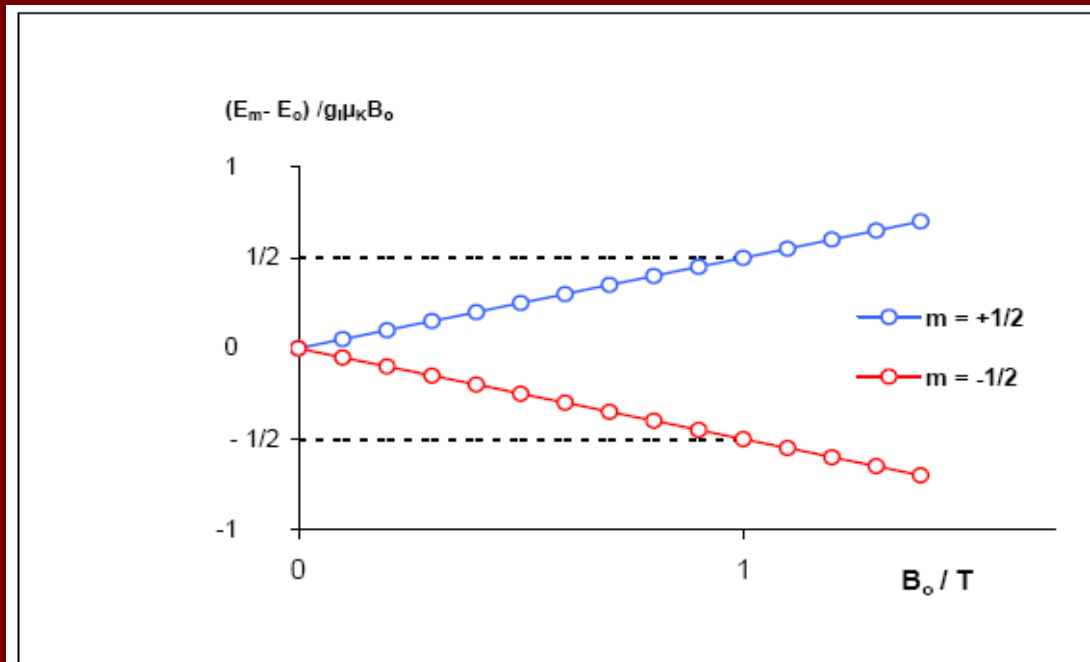
- $\Rightarrow T = \frac{h}{g_I \mu_K B} \Rightarrow \nu_L = \frac{1}{T} = \frac{g_I \mu_K B}{h}$ Lamorfrequenz

Magnetisches Dipolmoment im Magnetfeld

- QM entspricht Präzessionsbewegung eine Potentielle Energie, Zeeman-Zustand E_{m_I}

$$E_{m_I} = E_0 + g_{\bar{I}} \cdot \mu_K \cdot B_0 \cdot m_I \quad -I \leq m_I \leq +I$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_{m_I+1} - E_{m_I} = \hbar \cdot \omega_L = g_{\bar{I}} \cdot \mu_K \cdot B_0$$



Magnetisches Kernmoment

- Hyperfeinstruktur => Atomkerne besitzen magnetisches Kernmoment
- Moment verbunden mit mechanischem Drehimpuls des Kerns

■ In QM: $|\vec{I}| = \sqrt{I \cdot (I + 1)} \cdot \hbar$ \vec{I} : Kernspin I : Kernspinquantenzahl

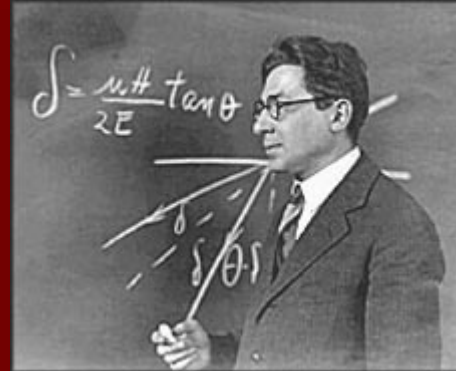
■ Kernspin verknüpft mit einem magnetischen Kernmoment $\vec{\mu}_I = \gamma_K \cdot \vec{I} = g_I \frac{\mu_K}{\hbar} \vec{I} \Rightarrow g_I = |\gamma| \cdot \frac{\hbar}{\mu_K} = \frac{|\mu_I| / \mu_K}{|\vec{I}| / \hbar}$

g_I : Kern-Lande-Faktor $\mu_K = \frac{e}{2m_p} \hbar$: Kernmagneton γ : Gyromagn. Verhältnis

- Wobei g_I dimensionsloses Verhältnis zw. mag. Moment und mechanischen Drehimpuls angibt
- Nachweis und Messung dieses Kernmomentes?

Experimentelle Methoden zum Nachweis Qm Zeeman-Zustände

- Atomstrahlmethode nach Isidor Isaac Rabi

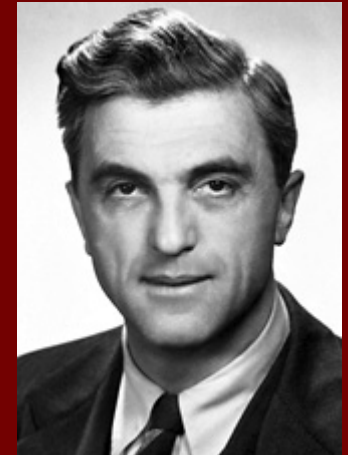


Isidor Isaac Rabi: Q(1)

- Kernspinresonanzmethode nach Bloch und Purcell

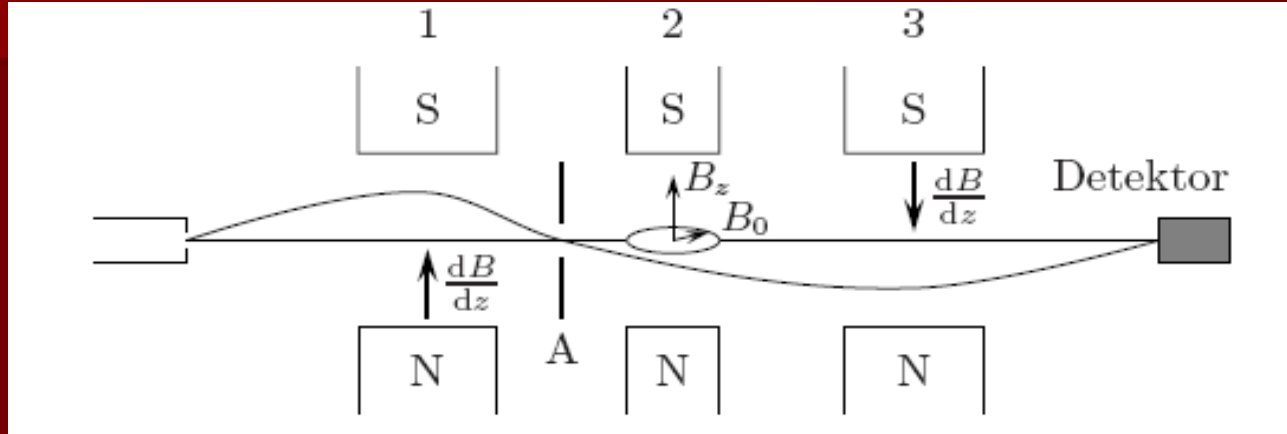


Edward Mills Purcell: Q(2)



Felix Bloch: Q(2)

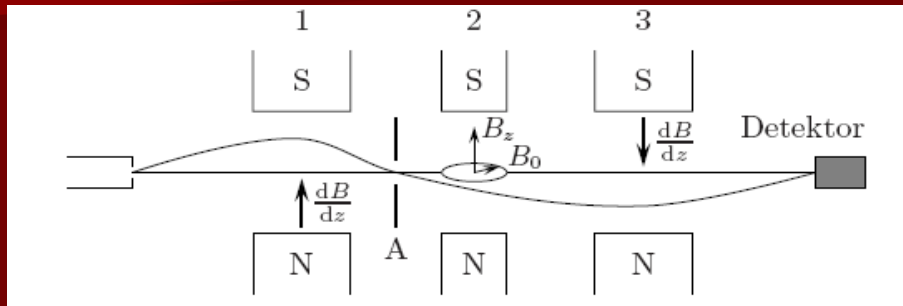
Atomstrahlmethode nach Rabi Aufbau



Versuchsaufbau/Prinzip der Atomstrahlmethode nach Rabi: Q(1)

- Inhomogene Magnetfelder 1 und 3 und homogenes Magnetfeld 2
- Feldrichtung bei 1 und 3 gleich jedoch unterschiedliche Gradienten

Atomstrahlmethode nach Rabi Prinzip



- Strahl gelangt durch A
- in 2 keine Richtungsänderung, da $\text{grad } B=0$
- In 3 Stahl zur Achse
- Atomstrahl gelangt zum Detektor

- Atomstrahl erfährt in 1 und 3 eine Kraft zur Achse hin:

$$\vec{F} = \mu_I \text{ grad } B$$

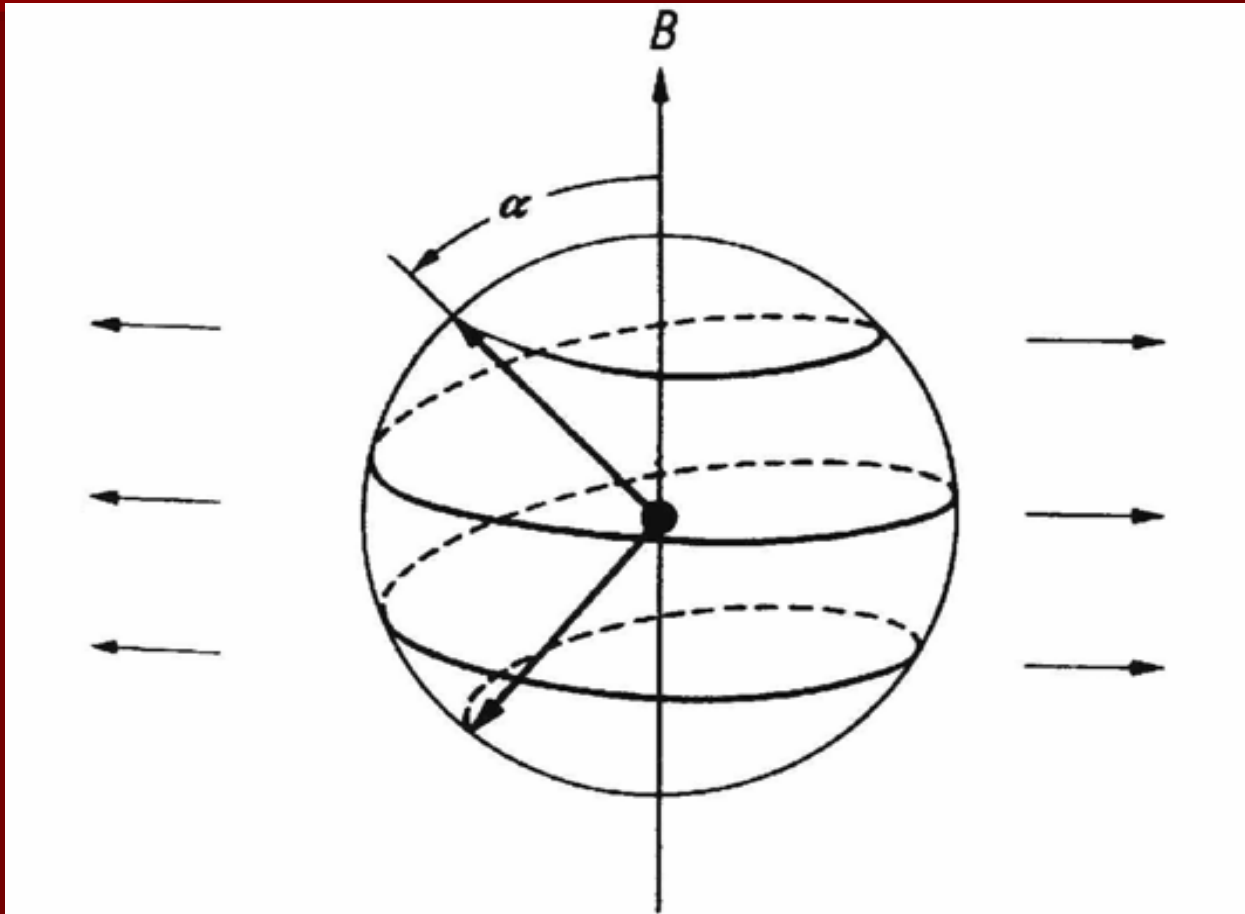
Atomstrahlmethode nach Rabi mit Hochfrequenzfeld

- Hochfrequenzwelle \perp B wird in 2 eingestrahlt
- Variiert Frequenzen der Welle und betrachtet Signal am Detektor
- deutliches Intensitätsminimum am Detektor bei bestimmter Frequenz
- Wie lässt sich dieser Intensitätseinbruch erklären?

Atomstrahlmethode nach Rabi mit Hochfrequenzfeld

- Ausgangspunkt Energieaufspaltung bzw. Präzessionsbewegung des Spins im Magnetfeld
$$\Delta E = E_{m_I+1} - E_{m_I} = \hbar \cdot \omega_L = g_I \cdot \mu_K \cdot B_0 = \gamma \hbar B = \hbar \frac{\mu_I}{I} B$$
- Einstrahlen mit Frequenz $\omega_L \Rightarrow$ Drehmoment auf das dort unveränderte Kernmoment
- \Rightarrow Kernmoment bewegt sich auf Rosettenbahn größtmögliche Änderung der Komponente μ_{Iz}
- QM : Umklappen des Spins

Atomstrahlmethode nach Rabi mit Hochfrequenzfeld



Q(3) Kernmoment μ_I auf einer Rosettenbahn: Spin „klappt“ um

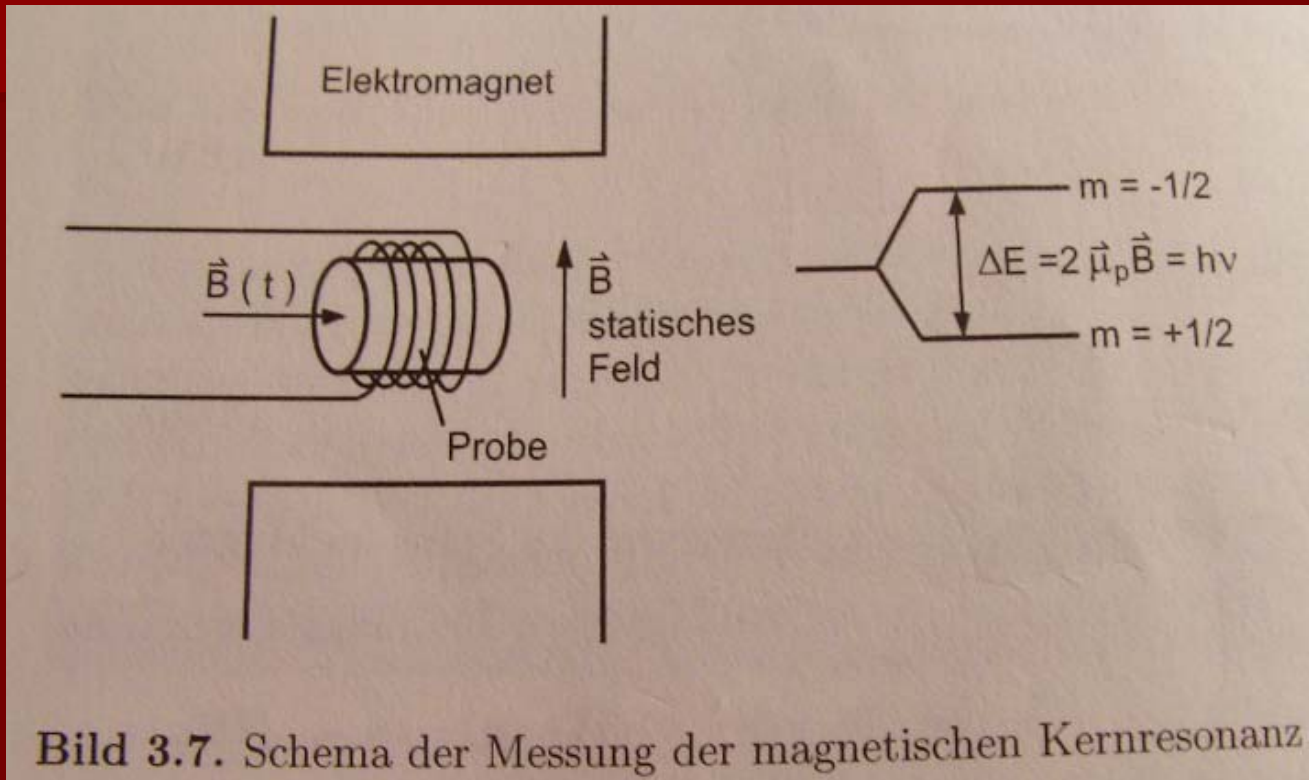
Atomstrahlmethode nach Rabi mit Hochfrequenzfeld

- => Übergang von einem m-Zustand zum nächsthöheren
- Im Feld 3. anderes magnetisches Moment
- => Kraftablenkung wegen $F = \mu_I \text{ grad } B$
- => Strahl gelangt nicht mehr zum Detektor
- => Intensitätsminimum
- => ω_L bekannt => $\mu_I = \frac{\omega_L}{B} I$ mit $I = 1/2$ für H

Atomstrahlmethode nach Rabi mit Hochfrequenzfeld

- Messung mit Protonen $\Rightarrow \mu_p = +2,79278\mu_K$, $\vec{I}_p = \hbar/2$
- $\Rightarrow g_p = \frac{|\mu_p| / \mu_K}{|\vec{I}_p| / \hbar} = 5,58556$ $g_n = 3,8263$
- \Rightarrow Proton, Neutron besteht aus mehreren geladenen Teilchen
- \Rightarrow Kernspin I und μ mit Z Protonen und $A-Z$ Neutronen $\mu_I = \sum \left(g_p \cdot \vec{I}_{pi} + g_n \cdot \vec{I}_{ni} + a \cdot \vec{L}_i \right)$

Kernresonanzmethode nach Bloch und Purcell



- Kerne in fester oder flüssiger Umgebung
- Stat. Magnet z-Richtung, Spule Wechselfeld

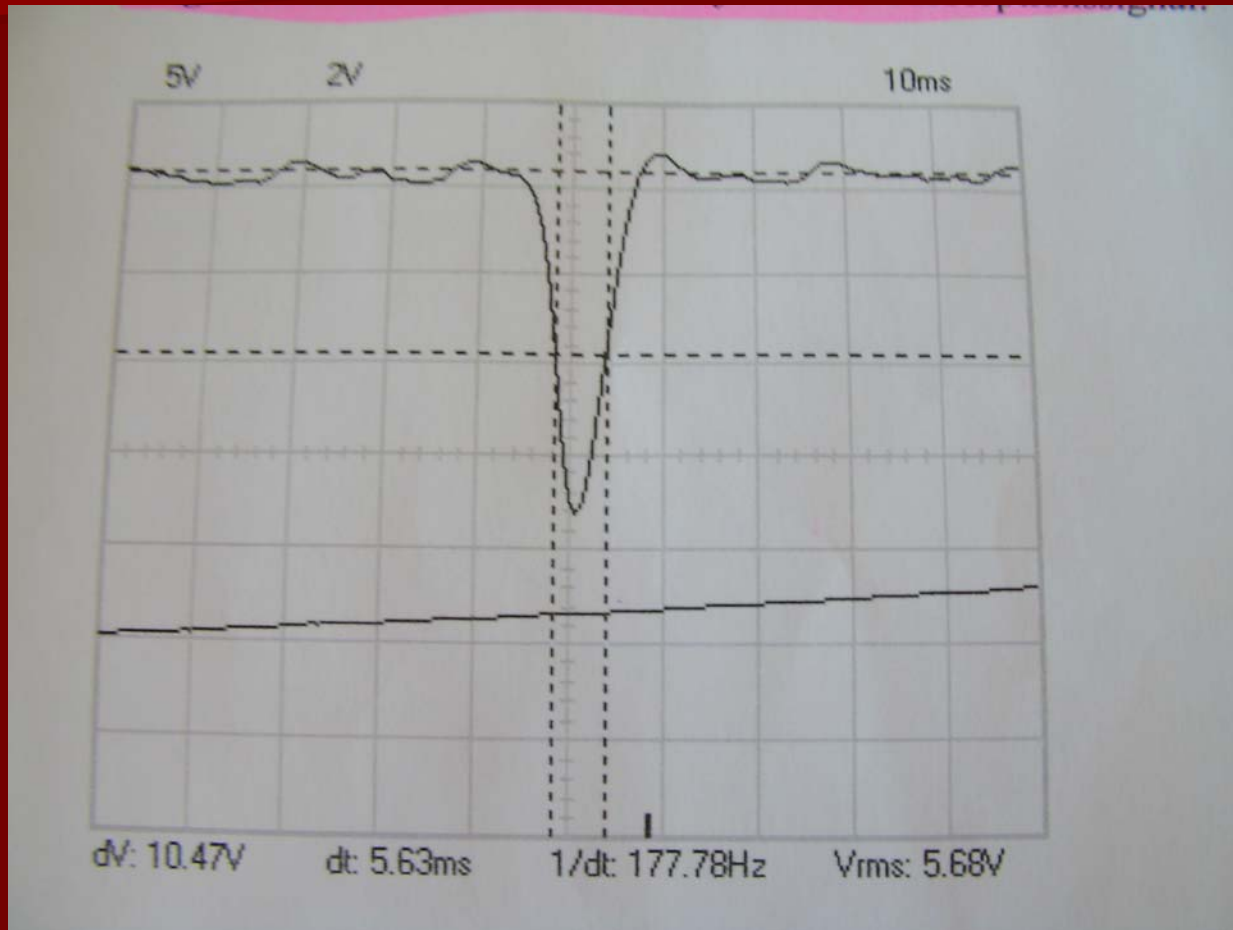
Kernresonanzmethode nach Bloch und Purcell

- Protonen absorbieren Energie mit ω_L
- HF-Leistung gedämpft, Amplitude nimmt ab
- Zurück in ursprünglichen Zustand=> Energieabgabe
- Induzieren in der Spule ein Magnetfeld
- Bestimmung der magnetischen Halbwertsbreite ΔB_0
- ΔB_0 energetische Unschärfe ΔE => Lebensdauer τ
- Aus Heisenberg $\Delta E \cdot \Delta t \geq h / 4\pi$

$$\Delta E = \Delta \nu_0 \cdot h = g_I \cdot \mu_K \cdot \Delta B_0$$

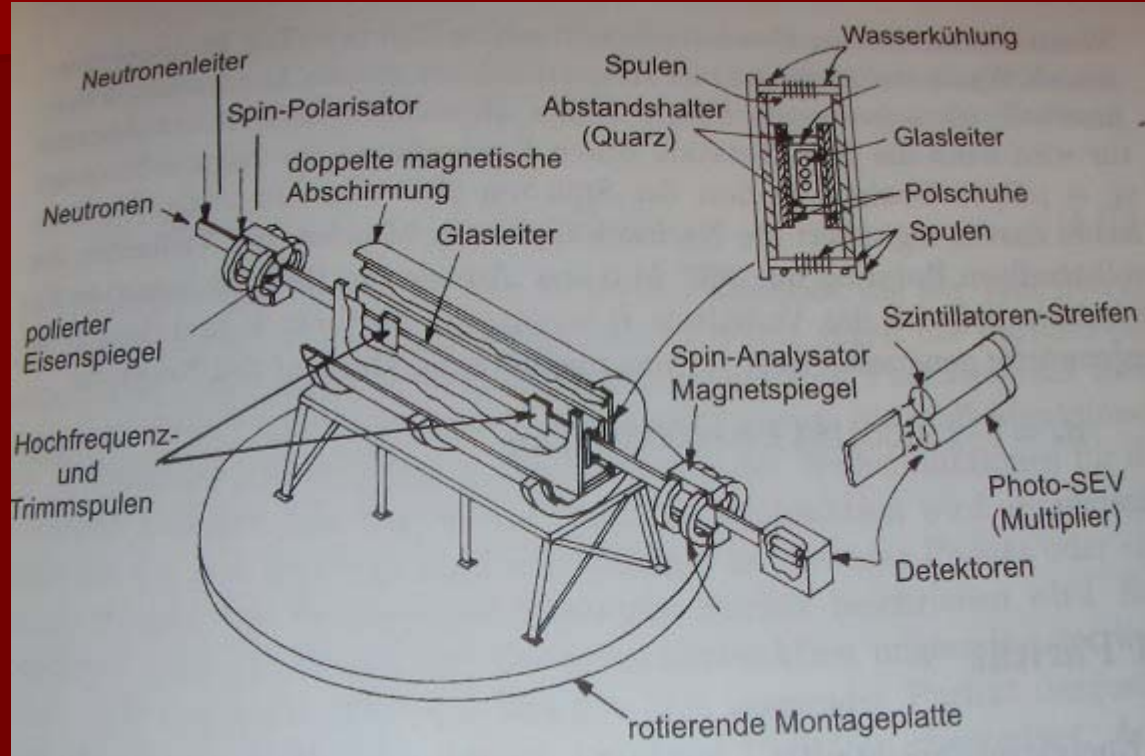
$$\Rightarrow \tau = h / 4\pi / (g_K \mu_K \cdot \Delta B_0)$$

Kernresonanzmethode nach Bloch und Purcell



Q(3): Bsp. Resonanzfall, Absorptionssignal einer Probe

Kernresonanzmethode Versuchsaufbau

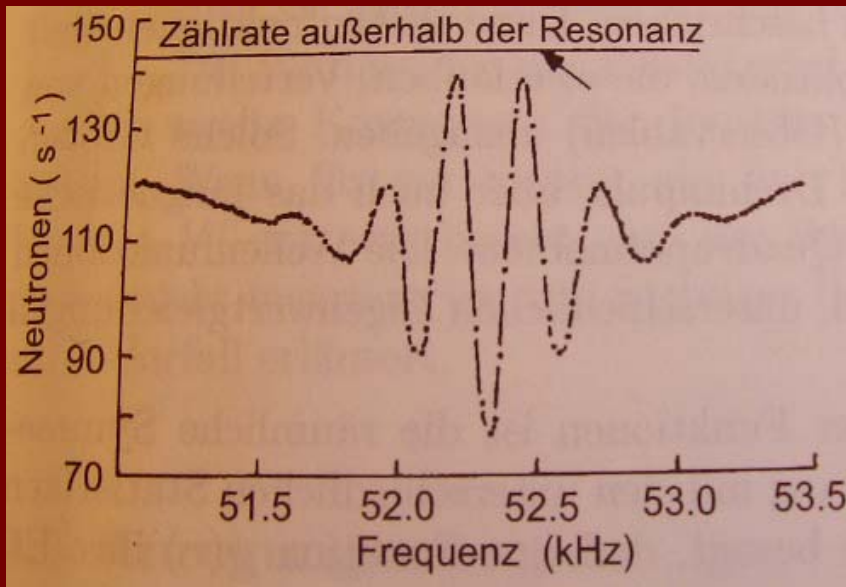


Q(4): Versuchsaufbau zur Bestimmung magnetischer Momente nach Bloch und Purcell

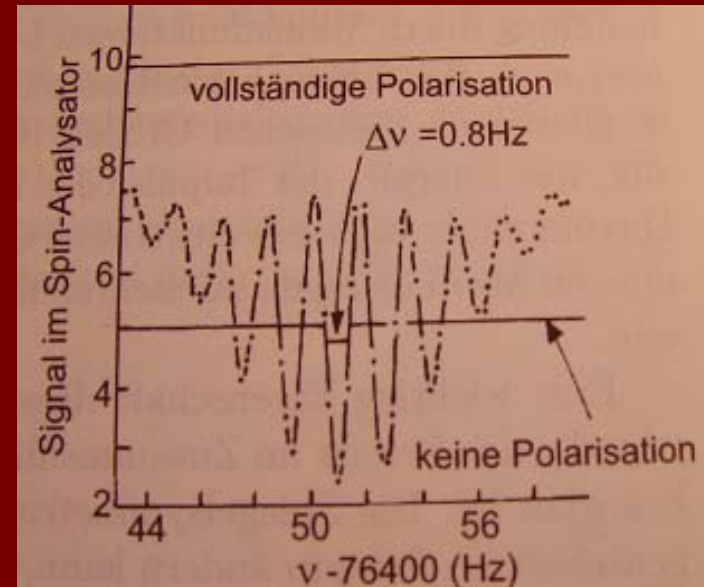
Gegenwärtig genauster Wert des magn. Momentes des Neutrons durch $R = -\mu_n / \mu_p$:

$$\mu_n = (-1,91304184 \pm 0,00000088) \mu_K$$

Resonanzverhalten von Neutronen und Protonen

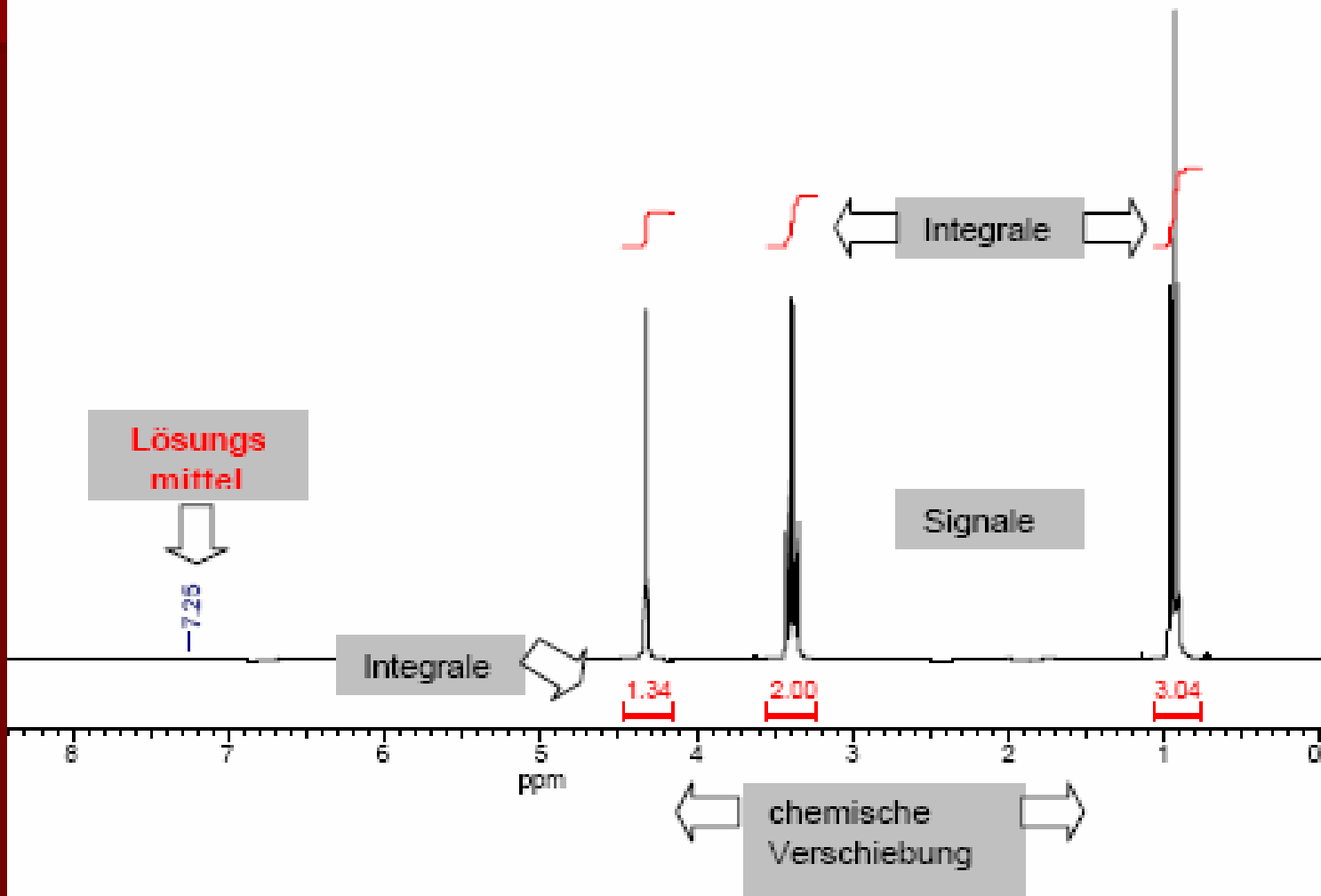


(Q4):Resonanzverhalten Neutronen

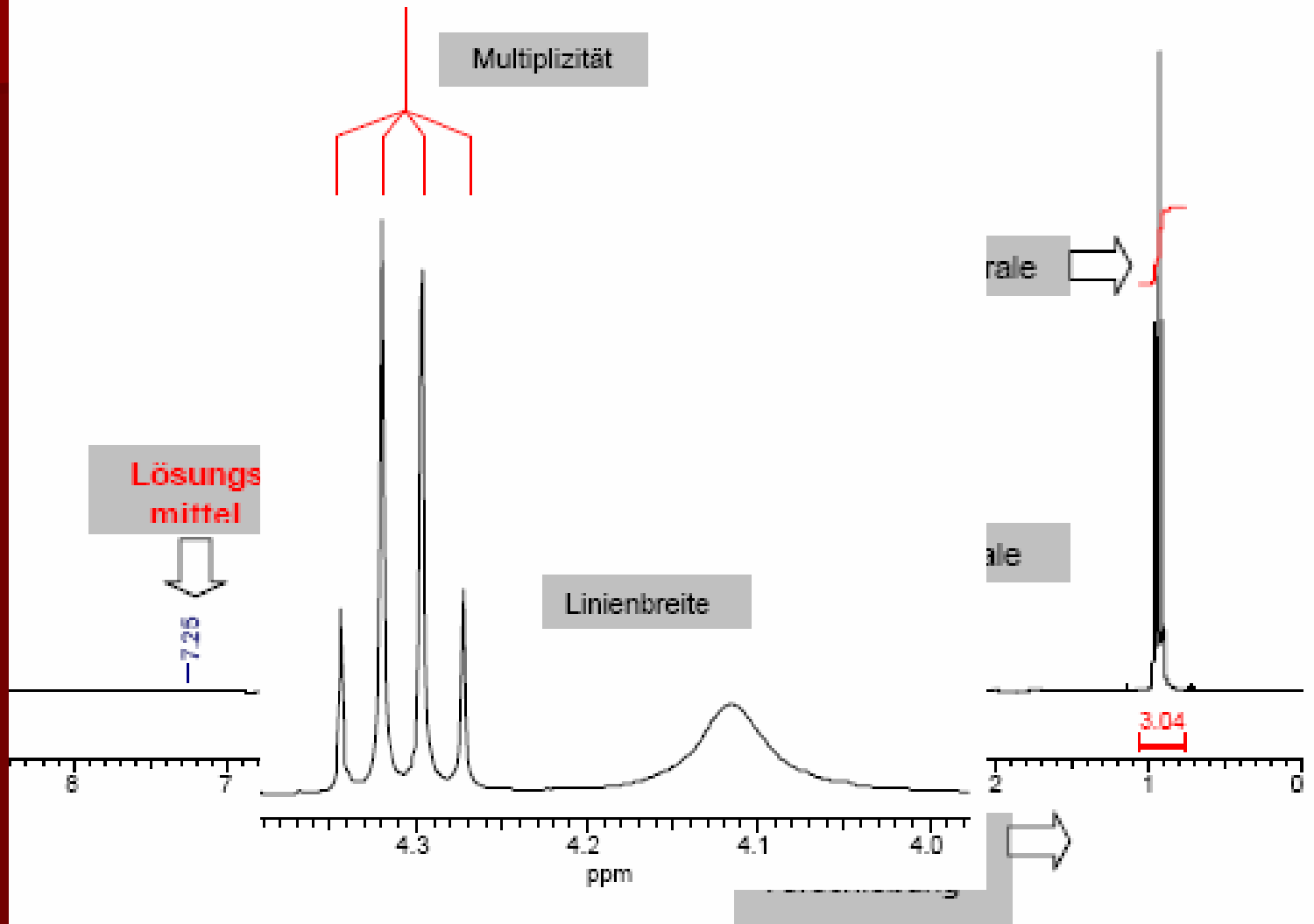


(Q4):Resonanzverhalten Protonen

Strukturaufklärung aus NMR Spektren



Strukturaufklärung aus NMR Spektren



Der Zusammenhang zwischen ^1H -NMR-Spektrenparametern und der chemischen Struktur
 'zählbare' Parameter (stehen mit der Struktur in einem numerischen Zusammenhang)

NMR-Parameter	Strukturinformation	Beispiel Ethanol $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_3$	Beispiel Ph-Ethanol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
Anzahl der Signale	entspricht der Zahl der H-Atome (Atomgruppen) in chemisch unterschiedlichen Umgebungen	drei Signale	drei Signale + Standard (TMS bei 0.0 ppm) Achtung: die aromatischen H-Atome besitzen ebenfalls unterschiedliche Umgebungen (o,m,p) aber die Signale überlagern sich hier
Intensität / Integral	entspricht dem Atomverhältnis zwischen den einzelnen chemisch nicht äquivalenten Gruppen	1 : 2 : 3	30 : 15 : 24 (das sind ca. 5 : 2 : 3) die Integration erfolgt automatisch über alle Signale und die Trennung der Integrale erfolgt entsprechend der spektralen Auflösung
Multiplizität	die Anzahl der Nachbaratome über 2 und/oder 3 Bindungen	- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 2+1: Triplett - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 3+1: Quartett HO- CH_2 2+1: Triplett, wird aber wegen schnellem Austauschs nicht beobachtet: darum nur Singulett	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ ein nichtaufgelöstes Multiplett höherer Ordnung (ist stark Substituentenabhängig) - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 3+1: Quartett - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 2+1: Triplett

Qualitative Parameter zur Strukturaufklärung

'qualitative' Parameter (stehen mit der Struktur in einem empirischen Zusammenhang)

NMR-Parameter	Strukturinformation	Beispiel Ethanol HO-CH ₂ -CH ₃	Beispiel Ph-Ethanol C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₃
chemische Verschiebung	die Hybridisierung des C Anzahl, Art und Abstand von Substituenten	4,3 ppm 3,4 ppm 1,15 ppm	7,3 ppm 2,6 ppm 1,3 ppm
Kopplungskonstante	die Hybridisierung des C der Bindungswinkel	$^3J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7 \text{ Hz}$
Linienbreite	Austauscheffekte z.B. H ₂ O H-Brückenbindungen dynamische Effekte	HO CH ₂ CH ₃ breit schmal schmal	C ₆ H ₆ CH ₂ CH ₃ schmal schmal schmal

Zusammenfassung

- μ_K im Magnetfeld Präzessionsbewegung mit $\omega_L \Rightarrow 2I+1$ Energieentartung (Spineinstellung)
- Messung der Larmorfrequenz ω_L und Bestimmung der Momente durch Rabi-Methode
- Einstrahlung eines zu B_{\perp} Wechselfeldes ω_L
- \Rightarrow Umklappen des Spins \Rightarrow Änderung des magnetischen Kernmomentes \Rightarrow Signalminimum
- \Rightarrow Bestimmung magn. Momentes bzw. B-Feld
- \Rightarrow Methode Bloch Purcell in fester u. flüssiger Umgebung möglich \Rightarrow Strukturaufklärung

Quellen

- (1): www.harri-deutsch.de/verlag/titel/greineru/k01_1765.pdf
- (2): http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952/
- (3): Versuchsanleitung Fortgeschrittenen Praktikum „Kernspinresonanz“ Universität Greifswald
- (4): Bethge „Kernphysik: eine Einführung“
- (5): Demtröder „Experimentalphysik 3: Atome Moleküle und Festkörper“
- (6): punk.oc.chemie.tu-darmstadt.de/lehre/main/meusi_OC_GP_NMR_2006.pdf