

Kernresonanzspektroskopie

Oliver Matula (omatula@ix.urz.uni-heidelberg.de)
Adrian Vollmer (adrian.vollmer@stud.uni-heidelberg.de)

20. Juni 2008

Zusammenfassung

In this experiment we measure the spin-grid-relaxation time and the spin-spin-relaxation time for two samples. One contains an aqueous and the other a strong aqueous copper sulfate solution. In the second part our aim is to identify five samples by using the NMR method. In the third part we analyze the motion of oil in dry sand by using a spatial NMR method with the objective to find out if it can be described by diffusion.

1 Einleitung

Bei der Kernresonanzspektroskopie macht man sich die Tatsache zu nutze, dass sich in einem Magnetfeld der Kernspin parallel oder antiparallel zu den Magnetfeldlinien ausrichtet. Die parallele Ausrichtung besitzt eine niedrigere Energie als die antiparallele Ausrichtung. Die Energieniveaus des Kernspalten auf Grund dieses Effektes auf. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist $H_Z = -\hbar\gamma_i\vec{I}\vec{B}$, wobei γ_i das magnetogyrische Verhältnis und \vec{I} der Kernspin ist. Für ein in z-Richtung liegendes B-Feld vereinfacht sich dies zu $-\hbar\gamma_I I_Z B$. Mit den Eigenfunktionen $|m\rangle$ des Kernspinoperators in z-Richtung I_Z erhält man die Energieeigenwerte $E_m = -\hbar\gamma_I B m$. Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus beträgt also $\Delta E = \hbar\omega_L$ mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma_I B$.

2 Relaxation

Eine makroskopische Probe besteht aus vielen Atomen, die jedes für sich einen Kernspin und damit ein magnetisches Moment $\mu_I = \hbar\gamma_I\vec{I}$ haben. In einem statischen Magnetfeld B_0 versuchen sich die einzelnen Kernspins parallel zu den Magnetfeldlinien einzustellen. Da die parallele Einstel-

lung ein energetisch günstigerer Zustand ist, nehmen nach der Boltzmann-Verteilung mehr Protonen diesen Zustand ein als den energetischen höheren antiparallelen Zustand. Daraus resultiert eine effektive Gesamtmagnetisierung $\vec{M} = \sum \mu_i$ in B_0 -Richtung. Wird nun die Gesamtmagnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht, so wird diese sich nach einiger Zeit, da das System nach einer Minimierung der Gesamtenergie strebt, wieder einstellen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Relaxation und unterscheidet zwei Arten davon.

2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation beruht auf der Wechselwirkung des Spins mit dem äußeren Magnetfeld. Ist die Gleichgewichtsmagnetisierung nicht im Gleichgewichtszustand so besitzt das System eine höhere Energie als im Gleichgewichtszustand. Nimmt das System nun wieder den Gleichgewichtszustand an, so ist Energie freigeworden, die von der Umgebung ('Gitter') aufgenommen werden muss. Die durch diese Wechselwirkung hervorgerufene Relaxation wird Spin-Gitter-Relaxation genannt und die mit ihr verbundene Relaxationszeit wird Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 genannt.

2.2 Spin-Spin-Relaxation

Die Spin-Spin-Relaxation wird durch die Wechselwirkung der einzelnen Spins untereinander hervorgerufen. Eine Transversalmagnetisierung wird durch Dephasierung der kohärenten Bewegung von Spinmomenten abgebaut. Die in diesem Zusammenhang dargestellte Relaxation heißt Spin-Spin-Relaxation und die mit ihr verbundene Relaxationszeit Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 .

2.3 Aufbau

Um nun die verschiedenen Relaxationszeiten zu messen, wurde der in Abb. 1 dargestellte Versuchsaufbau benutzt.

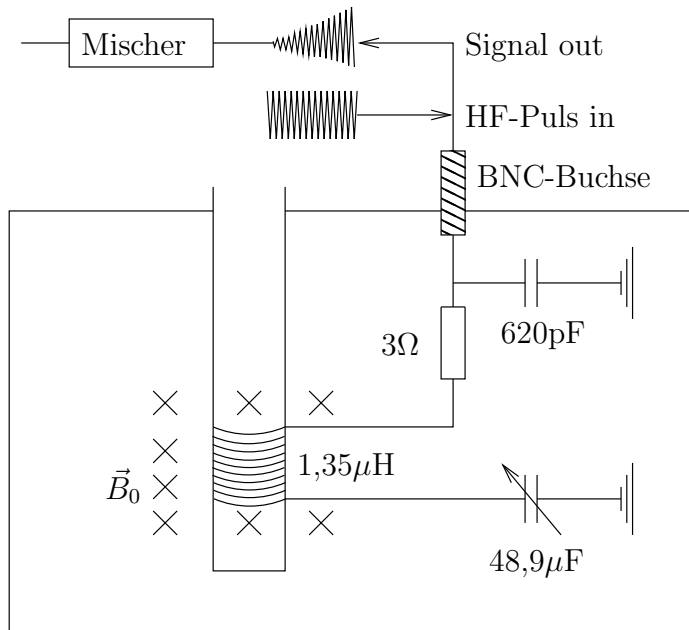


Abbildung 1: Versuchsaufbau. Durch eine Schraube im Magneten kann B_0 feinjustiert werden.

Das Messprinzip dabei ist folgendes: Auf die Probe im statischen Magnetfeld B_0 wird ein magnetischer Puls B_1 über die Spule für eine Einwirkzeit t_P gegeben. Dieser Puls dreht nun die Gesamtmagnetisierung um einen Drehwinkel $\alpha = \gamma_I B_1 t_P$. Die gedrehte Gesamtmagnetisierung liegt nun zum Teil in der x - y -Ebene und präzidiert um das B_0 -Feld. Dabei wird in der gleichen Spule eine Spannung induziert, die unser Messsignal liefert. Dieses Mess-

signal ist zu hochfrequent, um es von einem Oszilloskop anzeigen zu lassen, so dass es durch Mischen mit dem Pulssignal von 19,8MHz eine anzeigbare Schwebung erzeugt wird. Um die Spin-Gitter-Relaxation zu messen, wird zuerst ein 180° und dann nach einer gewissen Zeit ein 90° -Puls auf die Probe gegeben. Das gemessene Signal entspricht dann der momentanen longitudinalen Magnetisierung, die ausschließlich durch Spin-Gitter-Wechselwirkung zustande kommt und somit zur T_1 Messung benutzt wird. Um T_2 zu messen, geben wir entweder einen 90° -Puls, damit die Gesamtmagnetisierung ganz in der x - y -Ebene liegt, und dann nach einer gewissen Zeit einen 180° -Puls, um der Dephasierung entgegenzuwirken, auf die Probe, oder eine Carr-Purcell-Folge, (90° - 180° -...), um der Dephasierung noch stärker entgegen zu wirken. Unser Induktionssignal entspricht dann der Relaxationszeit für die Transversalmagnetisierung. Da diese hauptsächlich durch Spin-Spin-Wechselwirkung hervorgerufen wird, kann man mit ihr T_2 messen. Unsere Messungen wurden an verdünnter wässriger Lösung von CuSO_4 (Probe 1) und stark verdünnter wässriger Lösung von CuSO_4 (Probe 3) durchgeführt.

2.4 Ergebnisse

Der Verlauf der Amplitude soll theoretisch $A \cdot (1 - \exp(-\frac{t}{T_1}))$ für T_1 und $B \cdot \exp(-\frac{t}{T_2})$ für T_2 ergeben. Unsere Messwerte wurden an diese Kurven angefitet (Abb. 2, Abb. 3, Abb. 4, Abb. 5).

In Abb. 1 sind unsere aus den Fits bestimmten Relaxationszeiten dargestellt. Wie zu erwarten lie-

	Probe 1	Probe 2
T_1	$130,1 \pm 2,1$	1098 ± 16
T_2	$93,7 \pm 2,6$	$203,5 \pm 9,6$
$T_{2,CP}$	$117,07 \pm 0,56$	377 ± 13

Tabelle 1: Relaxationszeiten in ms

fert die CP-Methode größere Zeiten, da die Spins langsamer Dephasieren. Des Weiteren ist T_1 immer größer als T_2 , da bei der Messung von T_1 nur die Spin-Gitter-Wechselwirkung eine Rolle spielt

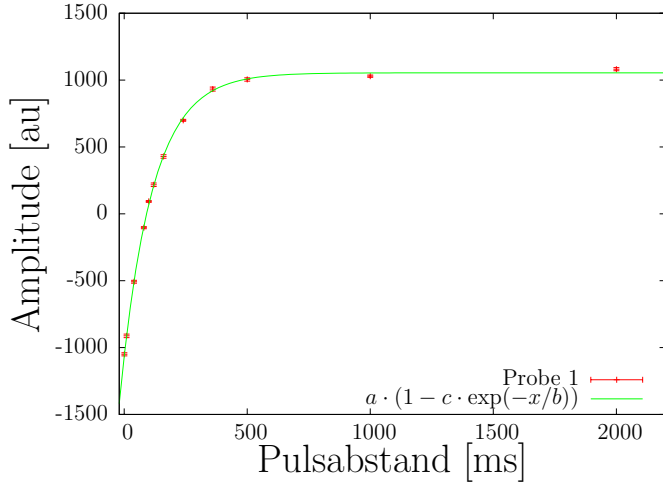


Abbildung 2: Spin-Gitter-Relaxation für Probe 1

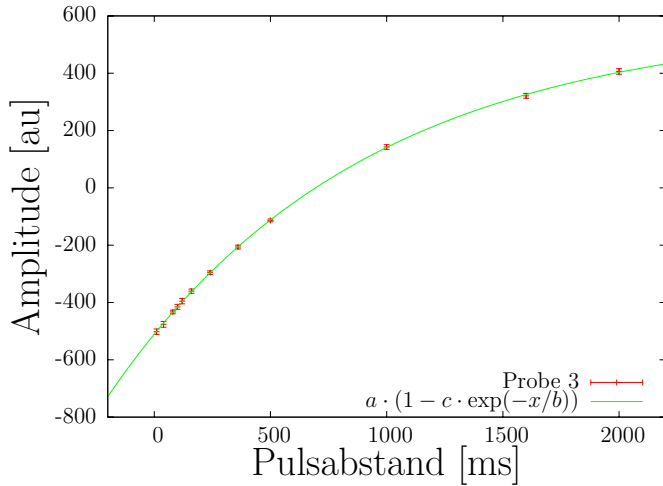


Abbildung 3: Spin-Gitter-Relaxation für Probe 3

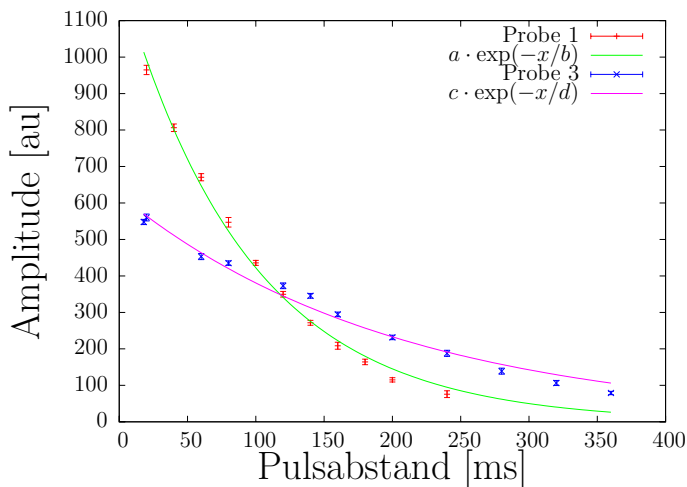


Abbildung 4: Spin-Spin-Relaxation mit 90°-180°-Puls

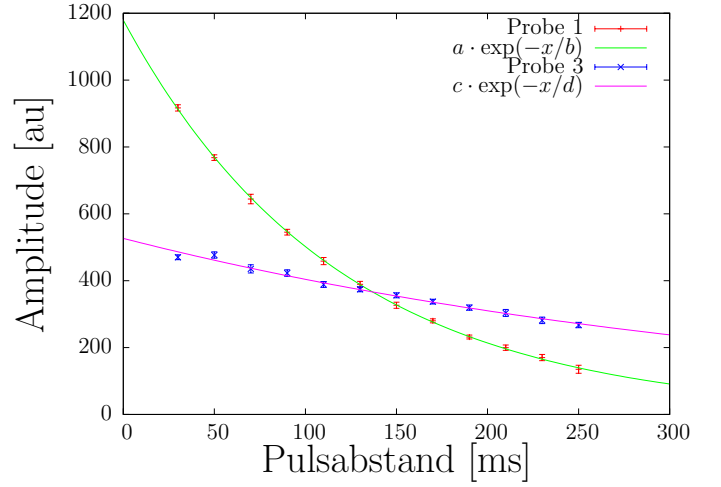


Abbildung 5: Spin-Gitter-Relaxation mit Carr-Purcell-Folge

hat, dieser bei der Messung von T_2 aber auch mit eingewirkt hat, wo eigentlich nur die Spin-Spin-Relaxationszeit gemessen werden sollte. Des Weiteren ist in der stark verdünnten Lösung die Relaxationszeit jeweils größer. Eine größere Konzentration an Cu und SO_4 Molekülen begünstigt den Rückgang. Zur Bestimmung von B_1 misst man die Dauer t_P des 90°- und des 180°-Pulses und erhält: $B_1 = \frac{\alpha}{\gamma_I t_P}$ (Tab. 2).

Puls	$t_P [\mu\text{s}]$	$B_1 [\text{mT}]$
90°	$1,76 \pm 0,20$	$3,34 \pm 0,38$
180°	$3,26 \pm 0,20$	$3,60 \pm 0,22$

Tabelle 2: B-Feldstärken

Mit einer Arbeitsfrequenz $\omega_A = 1\text{kHz}$ ergibt sich nach $\omega_L = \omega_A + 19,8\text{MHz}$ das B-Feld zu $B_0 = 0,465\text{T}$.

3 Chem. Verschiebung

3.1 Theorie

Der Hamiltonoperator für das hier betrachtete physikalische System lautet $H = H_Z + H_C + H_J + H_D$, wobei H_Z die von B_0 verursachte Zeemanaufspaltung darstellt und H_D die zwischen Dipolpaaren

auftretende Dipol-Dipol-Wechselwirkung repräsentiert, die in Flüssigkeiten jedoch weggemittelt wird. In Molekülen schwächen die Hüllenelektronen nach der Lenzschen Regel das Magnetfeld am Ort des Kerns proportional zum äußeren Magnetfeld ab, was sich in der chemischen Verschiebung $H_C = \hbar\gamma\sigma\vec{I}\vec{B}_0$ manifestiert, wobei σ hier die für jedes Molekül und jeden Kern charakteristische chemische Verschiebung bezeichnet und in ppm gemessen wird (parts per million). Der Term $H_J = J_{12}\vec{I}_1\vec{I}_2$ resultiert aus der indirekten Wechselwirkung zweier magnetischer Momente in einem Molekül über die Elektronenhülle, wobei J_{12} den Kopplungsfaktor bezeichnet.

3.2 Messung

Mit dem Ziel, fünf unbeschriftete Proben A-E je eine der Substanzen Toluol, p-Xylol, Essigsäure, Fluoroaceton und Fluoroacetonitril zuzuordnen, wurde je ein 90°-Puls auf die Probe gegeben und das entsprechende Antwortsignal analysiert. Durch Fouriertransformation kann man im Frequenzspektrum die verschiedenen Larmorfrequenzen beobachten. Dazu wurde die Probe zusätzlich mit Hilfe von Druckluft in Rotation versetzt, um Inhomogenitäten im Magnetfeld wegzumitteln – die Peaks wurden dadurch sichtlich schmaler. Die Arbeitsfrequenz wurde in diesem Teil durch justieren der Schraube konstant auf etwa 500Hz gehalten. Um die Peaks zuordnen zu können, wurden zusätzlich bis auf die Zusatzsubstanz Tetra-Methyl-Silan (TMS) gleichartige, mit einem „+“ gekennzeichnete Proben untersucht. Die H-Resonanzlinie von TMS hat eine große chemische Verschiebung und liegt damit am Rand des Spektrums, so dass diese als Bezugslinie verwendet werden kann.

In Abb. 6 sind exemplarisch für alle Proben die Frequenzspektren der Proben E und E+ abgebildet. Deutlich ist der bei etwa 540 Hz liegende Peak von TMS zu sehen. Die leichte Verschiebung der beiden anderen Peaks kommt vermutlich durch den Drift des Magnetfeldes, der durch Temperaturschwankungen verursacht wird und trotz zeitnaher Messungen nicht ganz vermieden werden konnte. Festzuhalten ist, dass Probe A leicht mit TMS

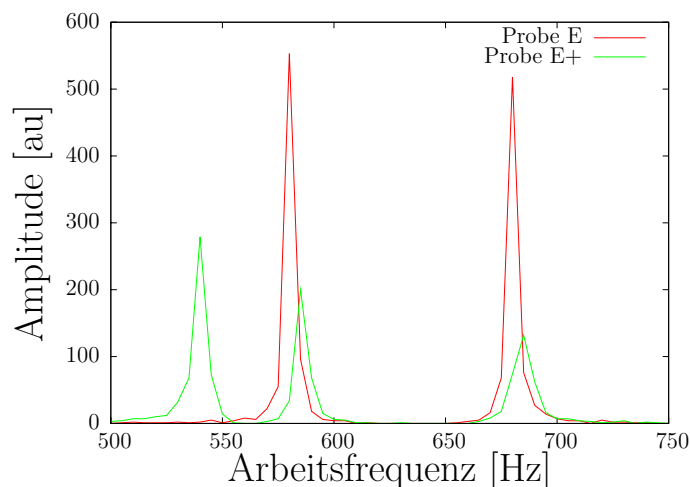


Abbildung 6: Referenzlinie im fouriertransformierten Resonanzspektrum der Proben E und E+

verseucht war, so dass der TMS-Peak bei Probe A+ nicht hinzukam, sondern lediglich die Intensität des schon vorhandenen Peaks anstieg. Außerdem kann man aus Abb. 6 in etwa die Energieauflösung abschätzen. Die Energie ist proportional zur Frequenz und die Breite des TMS-Peaks ist ca. 10Hz, so dass sich bei einer Larmorfrequenz von knapp 20MHz eine Auflösung der Größenordnung 10^{-7} ergibt.

3.3 Ergebnisse

Zu bemerken ist, dass Fluor aus 10 Neutronen und 9 Protonen besteht, weshalb das ungepaarte Proton für den gleichen Kernspin wie bei Wasserstoff sorgt. Für den Spektrographen sieht das Fluoratom deshalb wie ein H-Atom aus, aber wegen der indirekten Kopplung mit einer anderen chem. Verschiebung wie die H-Atome der gleichen Molekülgruppe.

Aus dieser Erkenntnis lässt sich sofort die erste Probe zuordnen, denn nur Fluoroaceton hat drei Peaks aus der CH_3 -, CH_2 -Gruppe und dem F-Atom. Da Probe A als einzige drei Peaks hatte (den TMS-Peak durch Verseuchung ausgenommen), kann hier die Zuordnung eindeutig gemacht werden. Als nächstes fällt Probe C auf, die als einzige eine chem. Verschiebung von 13ppm aufweisen kann. Als einzige Molekülgruppe kommt dafür nach Abb. 7 COOH in Frage, also handelt es sich hier-

	Substanz	Formel	rel. Verschiebung [ppm]
E	Toluol	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$	2,3; 7,3
B	p-Xylol	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4$	2,2; 7,1
C	Essigsäure	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	2,2; 13,0
A	Fluoroacetone	$\text{FCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	2,3; 4,0; 6,4
D	Fluoroacetonitril	$\text{FCH}_2 - \text{CN}$	4,0; 6,4

Tabelle 3: Relative Verschiebung der untersuchten Substanzen

bei um Essigsäure. Die Proben B und E zeigten die gleiche Verschiebung von 2,2 und 7,1 bzw. 2,3 und 7,3, so dass für diese beiden nur Toluol und p-Xylol in Frage kommen. Das Verhältnis der Intensitäten des Peaks von der CH_3 -Gruppe und dem des Benzolrings war bei Probe B jedoch höher, wodurch wir letztere p-Xylol zuordnen können. Somit bleibt für Probe D nur Fluoroacetonitril übrig, die Verschiebungen sind darüberhinaus konsistent. Die Messungen wurden in Tab. 3 zusammengestellt. Die einzelnen Verschiebungen der vorkommenden Molekülgruppen CH_3 , CH_2 , Benzol und COOH können mit Abb. 7 abgeglichen werden.

Die Kopplungskonstante J_{HF} zwischen den H- und den F-Atomen in Fluoroacetonitril ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned}
 J_{\text{HF}} &= h \cdot \Delta f = h \cdot (6,4 - 4,2)\text{ppm} \cdot 19,8\text{MHz} \\
 &= 1,8 \cdot 10^{-13}\text{eV}
 \end{aligned}$$

4 Bildgebende Verfahren durch NMR

Bei der Bildgebung reicht ein statisches, räumlich konstantes Magnetfeld nicht mehr aus. Man ersetzt es durch ein Gradientenfeld, das durch ein Helmholtzspulenpaar mit den Strömen $I_1 + I_2$ und $I_1 - I_2$ erzeugt wird. I_1 kontrolliert dann den Offset und I_2 die Steigung des Magnetfeldes in z -Richtung in einer hinreichend kleinen Umgebung um den Mittelpunkt. Da die Larmorfrequenz proportional zum B-Feld und das B-Feld proportional zum Ort ist, kann man so schließen, wo sich wieviele H-Atome befinden. Die folgenden Messungen wurden an einem modernen NMR-Spektrographen von Bruker

durchgeführt.

Zunächst wurde ein zylindrisches Stück Teflon (Größenordnung 2cm Höhe, 1cm Durchmesser), in der Form von sieben konzentrischen, gleichartigen, äquidistanten und parallelen Scheiben umgeben von Öl untersucht, um sich mit der Apparatur vertraut zu machen. Das vom Spektrographen aufgenommene eindimensionale Profil ist in Abb. 8 zu sehen, wo deutlich die wasserstoffreichen Bereiche des Öls zwischen den Scheiben, also die Intensitätsmaxima, auszumachen sind.

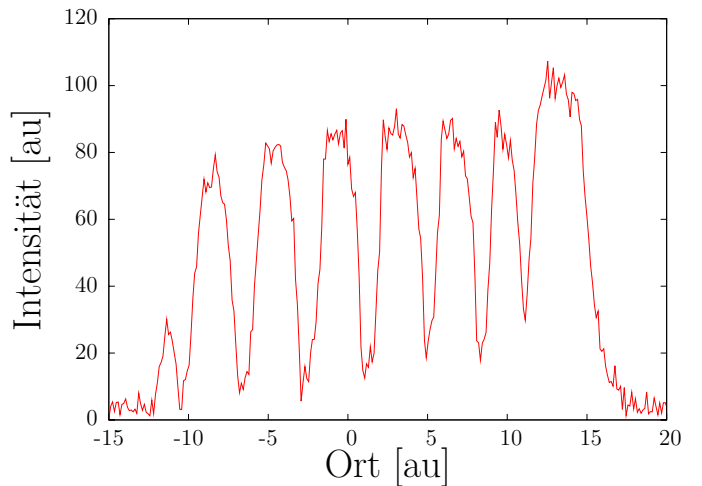


Abbildung 8: Abbild eines Teflonstückes in Öl

Im Anschluss wurde etwa 1cm Chinchilla-Sand in ein Reagenzglas gegeben, mit einer 1mm-Schicht Öl bedeckt und daraufhin unmittelbar in den Spektrographen gestellt. Im Abstand von 10s wurden Spektren aufgenommen, um festzustellen, ob ein Diffusionsprozess zu erwarten ist oder das Öl lediglich im Sand versickert. Das Ergebnis ist in Abb. 9 zu sehen. Nach Ende der Messung mussten wir feststellen, dass sich eine große Luftblase gebildet hat, die etwa ein Drittel des Sandes sichtbar

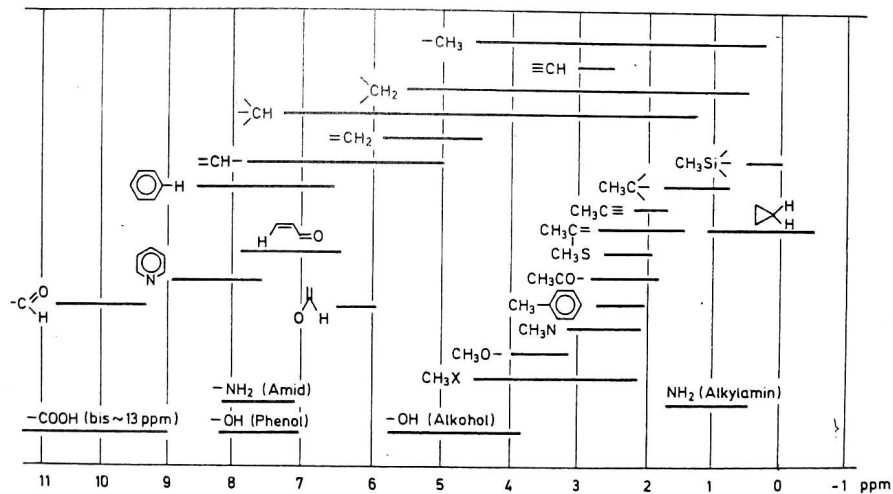


Abbildung 7: Relative Verschiebung chemischer Substanzen bezüglich TMS. Relevant sind CH_3 (2,2ppm), CH_2 (4,0ppm), Benzol (7,2ppm) und Fluor (6,4ppm, hier nicht abgebildet).

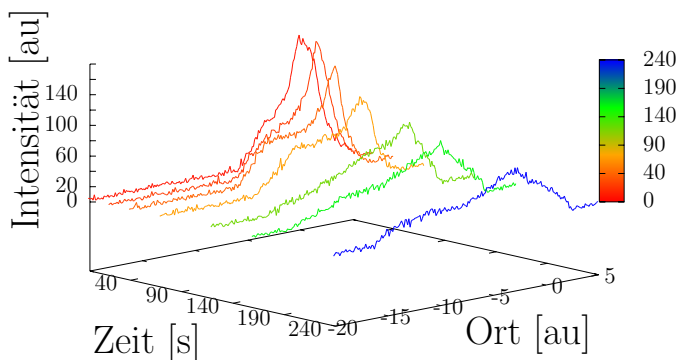


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Eindringtiefe von Öl in Chinchilla-Sand

nach oben drückte, so dass zwei beinahe getrennte Schichten entstanden. Die Luft zwischen den feinen Sandkörnern wird durch das eindringende Öl verdrängt und an die Oberfläche gedrückt, kann jedoch nicht entweichen, das die obere Ölschicht luftundurchlässig ist. Im Plot ist zu sehen, wie sich im stationären Bild (blau) rechts ein Berg und links ein Plateau ausgebildet hat, woraus wir schließen, dass die obere Schicht am Ende mehr Öl enthielt, das nicht mehr weiter versickern konnte. Der Ölmeniskus (Anstieg von rechts) verschiebt sich im Diagramm weiter nach links. Das Plateau, also die

Ölkonzentration in der unteren Schicht, fällt dann konvex auf 0 ab. Daraus folgt auch, dass es sich hierbei nicht um einen Diffusionsvorgang handeln kann, denn wie z.B. in Alonso/Finn nachgelesen werden kann, wären dann konkave Kurven zu erwarten.