

NMR - Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Protokoll zum Versuch des PC 2 Praktikums von
Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo & Julian Brügger

Universität Stuttgart

Autoren: Vincent Kümmerle, 3712667
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Julian Brügger, 3715444
st190050@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchsdatum: 07.01.2025

Betreuer: Valentin Bayer

Erstabgabedatum: 10. Januar 2026

Abstract: In diesem Versuch wurde

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie	1
1.1 Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie	1
1.2 Magnetische Wechselwirkungen	1
1.3 Spinrelaxation	2
1.4 Relaxationszeiten	2
1.5 Bildgebung	2
2 Versuchsdurchführung	3
2.1 Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen	3
2.1.1 Inversion-Recovery-Experiment	3
2.1.2 Carr-Purcell-Experiment	3
2.2 NMR-Bildgebung	3
2.2.1 Wasserproben	3
2.2.2 2D-NMR	3
2.3 Chemische Verschiebung	4
3 Messwerte	4
3.1 Inversion-Recovery-Experiment	4
4 Auswertung	5
4.1 Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen	5
4.1.1 FID-Messungen	5
4.1.2 Relaxationszeiten	6
4.2 NMR-Bildgebung	8
4.2.1 Wasserproben	8
4.2.2 2D-NMR	10
4.3 Chemische Verschiebung	11
5 Fehlerbetrachtung	11
6 Zusammenfassung	11

1 Theorie

Die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy kurz NMR) ist eine Spektroskopieart, bei der Atome mit einem von null verschiedenen Kernspin detektiert werden können. Im Rahmen dieses Versuches wird der Fokus auf die Untersuchung von Spinrelaxationszeiten und der NMR-Bildgebung gelegt.

1.1 Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie

In diesem Versuch werden NMR-Spektren der Kerne ^1H und ^{19}F aufgenommen. Beide besitzen eine Kernspinquantenzahl von $I = \frac{1}{2}$. Der Kernspin \vec{I} der beiden Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ hat den Betrag $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$. Der Kernspin \vec{I} ist proportional zum magnetischen Moment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad (1)$$

Für die potentielle Energie des Kernspins ergibt sich

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 \cdot m_I \quad (2)$$

m_I ist hierbei die magnetische Kernspinquantenzahl, die die folgenden Werte annehmen kann $m_I = -I, -I+1, \dots, I$, γ beschreibt das gyromagnetische Verhältnis. Als Auswahlregel für den Energienivea-Übergang gilt $\Delta m_I = \pm 1$.

Bei den verwendeten Magnetfeldern im Bereich von $B_0 \approx 1 - 22$ T liegen die Einstrahlfrequenzen im Radiowellenbereich.

1.2 Magnetische Wechselwirkungen

Um die Energieniveaus der zu untersuchenden Kerne bestimmen zu können muss der Energieausdruck Gleichung 2 durch den zugehörigen Hamiltonoperator ausgedrückt werden. Den entsprechenden Energieniveaus erhält man danach durch anwenden dieses Hamiltonoperators auf die beiden Spinfunktionen $|\alpha\rangle = |+\frac{1}{2}\rangle$ und $|\beta\rangle = |-\frac{1}{2}\rangle$ erhält man die folgenden Energieniveaus:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \\ \epsilon_{-\frac{1}{2}} &= +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \end{aligned} \quad (3)$$

In NMR-Spektren einer chemischen Verbindung gibt es allerdings weit mehr als diese beiden Werte. Wechselwirkungen und elektronische Effekte können zu Aufspaltungen oder Verschiebungen führen. Zu nennen sind hier vor allem die chemische Verschiebung δ , welche von der elektronischen (=chemischen) Umgebung des betreffenden Kernes abhängt und zu einer Verschiebung dessen Frequenz ν führt. Anhand dieser chemischen Verschiebung ist es möglich bei ^{13}C und ^1H Spektren Rückschlüsse auf die chemische

Struktur der betreffenden Substanz zu ziehen. Weiterhin können Kernspins mit anderen Kernspins koppeln, was zu Aufspaltungen im Spektrum führt, dieser Effekt ist als sklarare Wechselwirkung bekannt. Außerdem können die Kernspins noch mit ungepaarten Elektronen, bei Anwesenheit paramagnetischer Substanzen, koppeln.

1.3 Spinrelaxation

Um von der Betrachtung eines einzelnen Kerns auf die Betrachtung makroskopischer Materie überzugehen wird die Kernmagnetisierung M_0 verwendet, welche alle Spins in einer Probe berücksichtigt. Da wir nur Kerne mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ betrachten berechnet sich die Kernmagnetisierung wie folgt.

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0}{4kT} \quad (4)$$

Beim FT-Verfahren wird das System einem kurzen Radiofrequenzimpuls (wenige μs) ausgesetzt, der das thermische (magnetische) Gleichgewicht stört. Dabei wird der longitudinale Magnetisierungsvektor aus der M_z in die transversale Ebene (x, y -Ebene) geklappt. Nach dem dem RF-Impuls lässt sich die Präzession dieser Quermagnetisierung als Induktionsspannung detektieren. Es wird ein mit der Relaxationszeit T_2^* exponentiell abklingendes Signal detektiert, welches als freier Induktionszerfall, oder Free Induction Decay, kurz FID bezeichnet wird.

Nach Bloch stellt sich diese Gleichgewichtsmagnetisierung nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ein, was für die Magnetisierung in z -Richtung folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (5)$$

Die Relaxationszeit T_1 ist hierbei die Spin-Gitter-Relaxationszeit, sie beschreibt den Energieaustausch zwischen Spinsystem und den Freiheitsgraden der benachbarten Atome und Moleküle, welche als Gitter aufgefasst werden.

Mittels Fouriertransformation wird das Signal der Präzessionsbewegung als klassische Lorentzkurve dargestellt.

1.4 Relaxationszeiten

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (6)$$

1.5 Bildgebung

2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Messungen wurde der "Daily-Chek" durchgeführt. Dafür wurde die Probe Daily-Check Sample in das Spektrometer gestellt und die Messung gestartet. Als nächstes wurde mit derselben Probe ein FID-Signal aufgenommen, indem die Parameter auf NS = 10, RD = 1 s, Receiver Gain = 66 dB, detection mode = magnitude eingestellt wurden.

2.1 Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen

Die Probe der CuSO₄-Lösung (0,01 M) wurde ins Spektrometer eingesetzt und das FID-Signal in gleicher Weise wie bei der Daily-Check-Probe aufgenommen.

2.1.1 Inversion-Recovery-Experiment

Für die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der CuSO₄-Probe wurde die Messapplikation "t1_pcII" verwendet. Vom Startwert $\tau = 0,5$ ms wurden insgesamt 18 Messungen mit τ -Werten von 0,5 ms bis 180,5 ms durch Erhöhung in 10 ms Schritten durchgeführt und die Signalintensität aus den aufgenommenen Spektren abgelesen.

2.1.2 Carr-Purcell-Experiment

Für die Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 der CuSO₄-Probe wurde die Messapplikation "cpmg_pcII" verwendet. Für Carr-Purcell-Experiment wurden 20 Echos mit 20 ms verwendet, damit die Amplitude des letzten Echos ungefähr ein Zehntel der Amplitude des ersten Echos entspricht. Das Spektrum wurde gespeichert und die Echoamplitude jedes Echos nach dem Versuch abgelesen.

2.2 NMR-Bildgebung

2.2.1 Wasserproben

Bei diesem Versuchsteil wurden zwei Wasserproben mit der Messapplikation "imaging1_pcII" im Spektrometer gemessen. Dafür wurden die Proben zuerst mit einer Ausrichtung von 0° und anschließend mit einer Ausrichtung von 90° gemessen.

2.2.2 2D-NMR

Im zweiten Teil dieses Versuchs wurde eine andere Probe mit der Messapplikation "imaging2_pcII" gemessen. Dazu wurde die Probe mit einer Ausrichtung von 0° im Spektrometer gemessen. Anschließend wurde die Probe um 10° gedreht und erneut gemessen. Dies wurde so lange wiederholt, bis eine Drehung um 180° erreicht wurde.

2.3 Chemische Verschiebung

3 Messwerte

3.1 Inversion-Recovery-Experiment

Die Signalintensitäten in Unterabschnitt 3.1 entsprechen den Startintensitäten der aufgenommenen Spektren des Inversion-Recovery-Experiments für die CuSO₄-Probe bei den jeweiligen τ -Werten.

τ / ms	Intensität / %
0.5	-79.83638584
10.5	-61.32112332
20.5	-43.38705739
30.5	-27.67277167
40.5	-13.46031746
50.5	-1.245421245
60.5	10.12454212
70.5	19.71184371
80.5	28.42735043
90.5	35.79975580
100.5	42.53235653
110.5	48.29792430
120.5	53.46275946
130.5	57.87545788
140.5	61.89010989
150.5	65.34798535
160.5	68.29548230
170.5	71.12332112
180.5	73.78021978

4 Auswertung

4.1 Kernspinrelaxation von Lösungen paramagnetischer Ionen

4.1.1 FID-Messungen

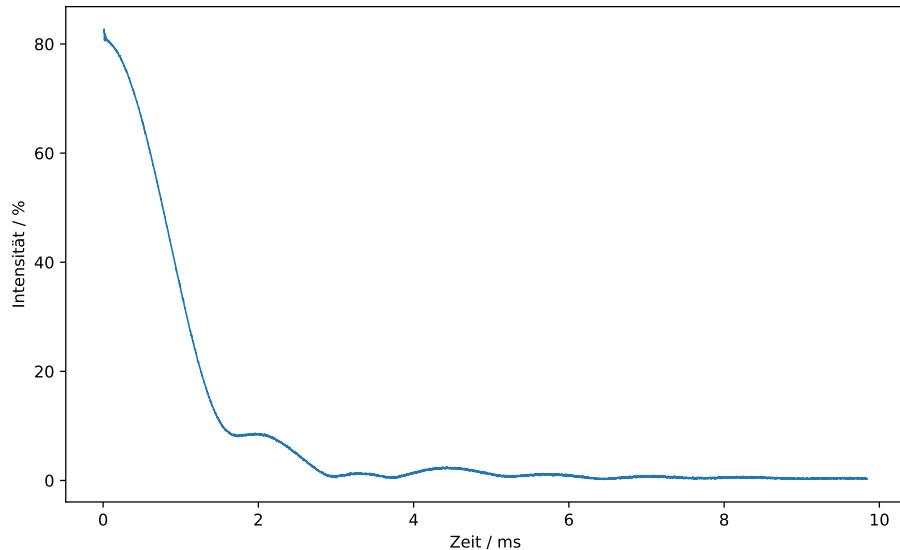


Abb. 1: FID-Signal der "Daily-Check-Probe".

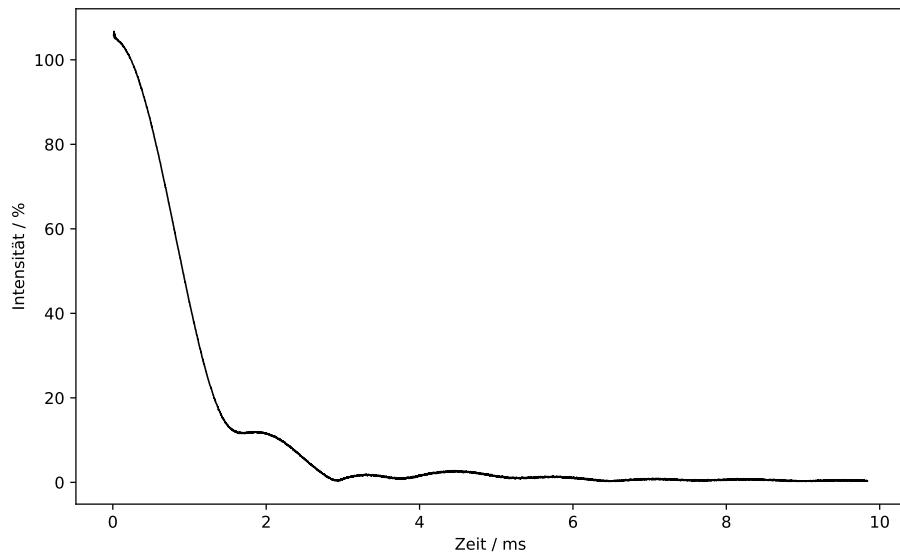


Abb. 2: FID-Signal der CuSO₄-Probe.

4.1.2 Relaxationszeiten

Die gemessenen Signalintensitäten aus Unterabschnitt 3.1 lassen sich gegen die zugehörigen τ -Werte auftragen, wie in Abbildung 3 dargestellt ist.

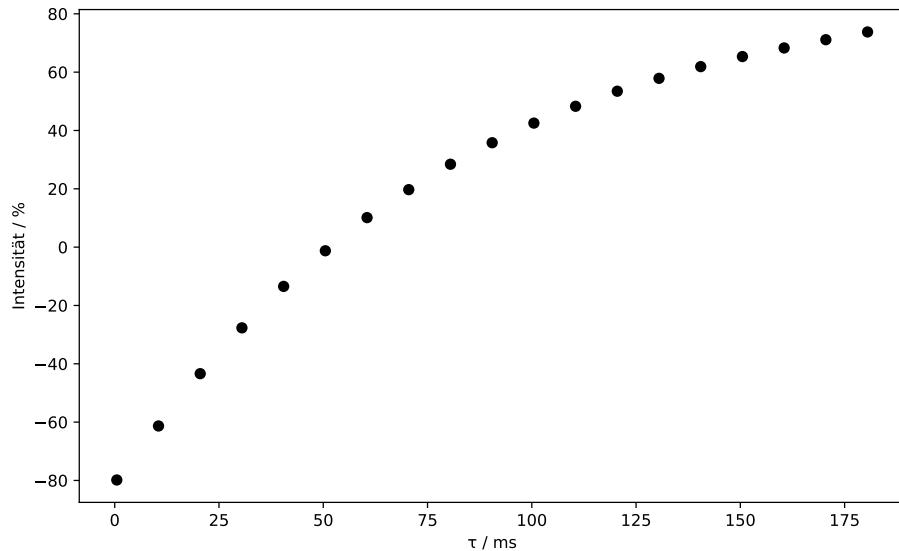
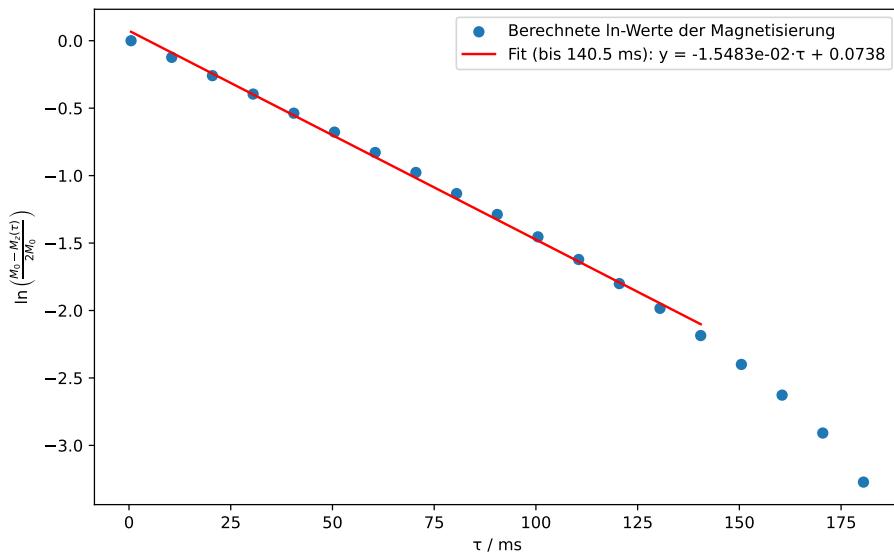


Abb. 3: Signalintensitäten für verschiedene τ -Werte der CuSO_4 -Probe.

Da die Signalintensitäten aus Abbildung 3 mit der Magnetisierung $M_z(\tau)$ proportional sind, kann die Relaxationszeit T_1 durch Gleichung 6 bestimmt werden. Dazu wird die Gleichung logarithmiert, wodurch sich Gleichung 7 ergibt.

$$\ln \left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right) = -\frac{\tau}{T_1} \quad (7)$$

Als M_0 wird der Betrag des ersten gemessenen Intensitätswertes bei $\tau = 0,5$ ms verwendet, da dieser der negativen Gleichgewichtsmagnetisierung entspricht. Durch Auftragung von $\ln \left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right)$ gegen τ lässt sich Abbildung 4 erstellen. Zusätzlich ist in Abbildung 4 eine Fitgerade im Bereich bis $\tau = 140,5$ ms eingetragen, da die Messwerte ab diesem Wert nicht mehr linear verlaufen.

Abb. 4: ln-Plot der CuSO₄-Probe.

Aus der Geradengleichung $y = m \cdot \tau + c$ des Fits mit $m = -0,01549$ und $c = 0,0728$ lässt sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 nach Gleichung 7 berechnen, da die Steigung m dem Wert $-\frac{1}{T_1}$ entspricht.

$$T_1 = -\frac{1}{m} = -\frac{1}{-0,01549} = 64,59 \text{ ms} \quad (8)$$

τ / ms	Echoamplitude / %

4.2 NMR-Bildgebung

4.2.1 Wasserproben

Abbildung 5 zeigt das aufgenommene Spektrum der Wasserproben bei einer Ausrichtung von 0° also orthogonal zum Gradienten.

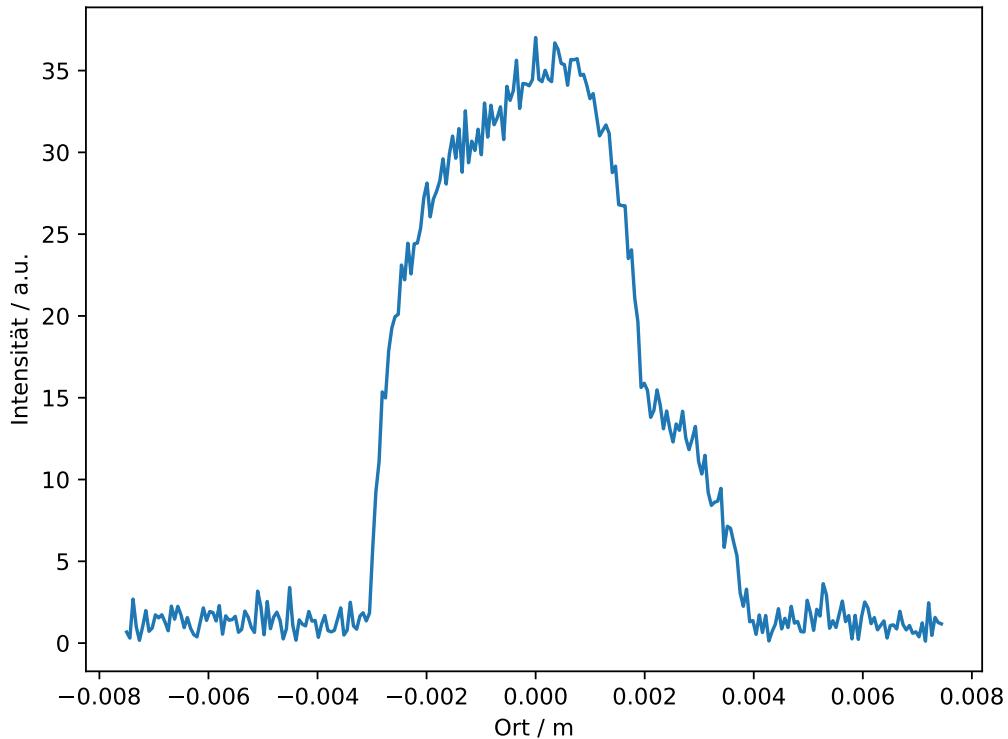


Abb. 5: Gemessenes NMR-Spektrum der beiden Wasserproben bei einer orthogonalen Ausrichtung zum Gradienten des Spektrometers.

Im Spektrum erkennt man einen großen, sehr breiten Peak. Dieser kommt durch die Positionierung der beiden Proben zustande, da diese bei einer Ausrichtung von 0° den gleichen Abstand zur Gradientenquelle besitzen und somit das gleiche Magnetfeld an allen Stellen in der Probe erfahren. Die Absenkung an der Seite kommt durch eine Messungenauigkeit zustande, bei der eine Probe einen leicht veränderten Abstand zur Gradientenquelle besitzt. Abbildung 6 zeigt das aufgenommene Spektrum bei einer Ausrichtung von 90° .

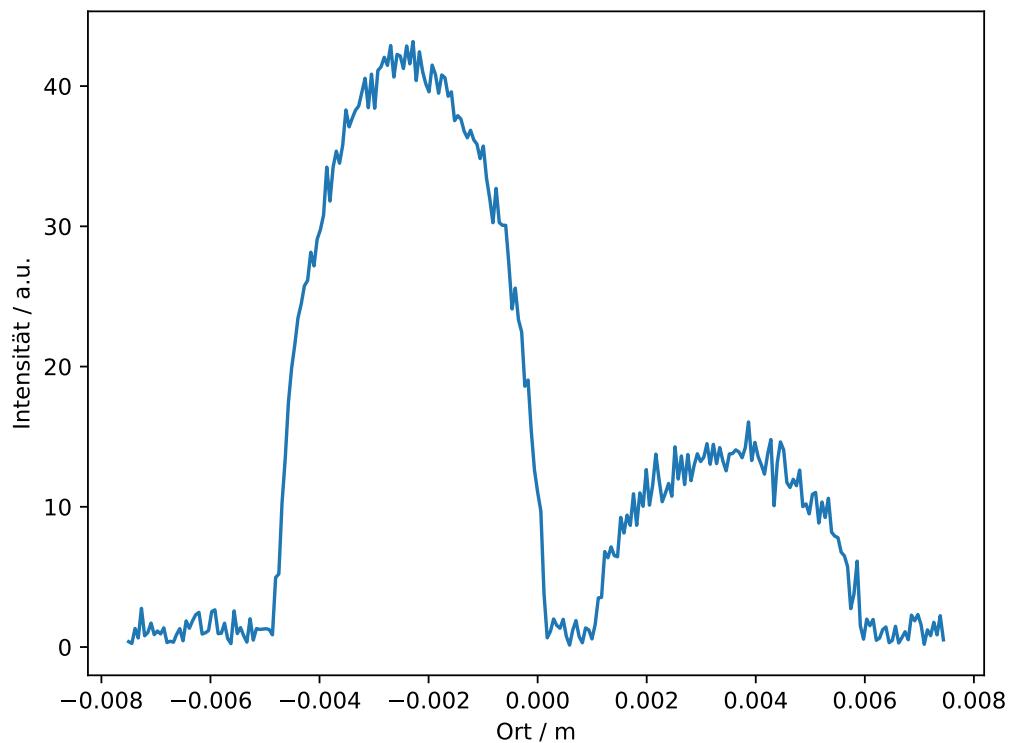


Abb. 6: Gemessenes NMR-Spektrum der beiden Wasserproben bei einer parallelen Ausrichtung zum Gradienten des Spektrometers.

Im Spektrum sind nun zwei Signale zu sehen. Das kommt daher, dass die Proben nach der Drehung hintereinander in der Richtung des Gradienten liegen und deshalb eine unterschiedliche Magnetfeldstärke erfahren.

4.2.2 2D-NMR

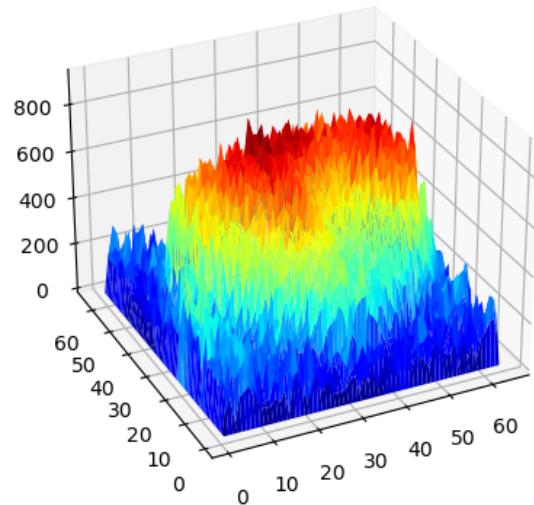


Abb. 7: Gemessenes NMR-Spektrum .

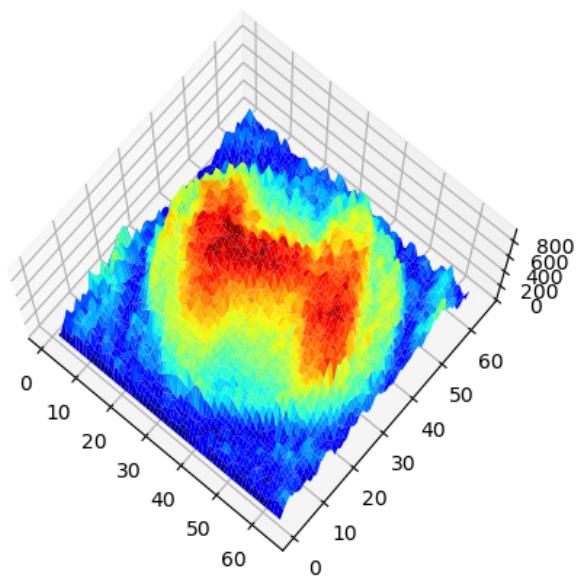


Abb. 8: Gemessenes NMR-Spektrum .

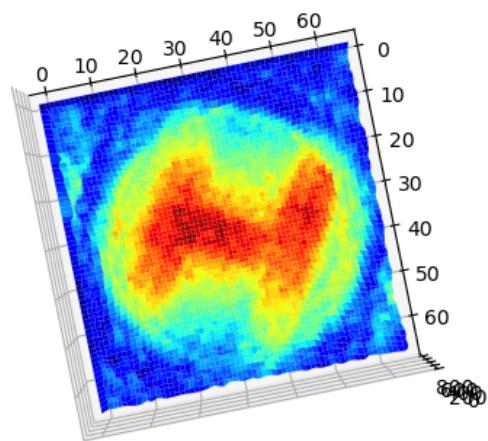


Abb. 9: Gemessenes NMR-Spektrum .

4.3 Chemische Verschiebung

5 Fehlerbetrachtung

6 Zusammenfassung

Im ersten Versuchsteil wurde