

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	7
4.2.1 Wasserproben	7
4.2.2 2D-NMR	9
4.3 Chemische Verschiebung	11
5 Chemische Verschiebung	14
6 Fehlerbetrachtung	14
7 Zusammenfassung	15
8 Literatur	15

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 $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$.^[1] 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

Wechselwirkungen und elektronische Effekte in chemischen Verbindungen 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. Sie berechnet sich nach Gleichung 3

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (3)$$

Da δ sehr kleine Werte ergibt, werden diese nach Konfession mit 10^6 multipliziert und in ppm angegeben. 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 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

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 zu messen wird eine Inversion-Recovery-Sequenz, bestehend aus einer $180^\circ - \tau - 90^\circ$ - Impulsfolge, eingesetzt. Durch einsetzen von $M_Z = (\tau = 0) = -M_0$ in Gleichung 5 erhält man Gleichung 6

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

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 wird durch die folgende, nach Carr und Purcell bekannte, Impulfolge bestimmt: $[90^\circ - \tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ - 2\tau - 180^\circ - \dots]$. Die Amplitude des Spinechosignals ergibt sich nach Gleichung 7

$$M(t = 2n\tau) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (7)$$

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 $\tau = 20$ 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 Tabelle 1 entsprechen den Startintensitäten der aufgenommenen Spektren des Inversion-Recovery-Experiments für die CuSO₄-Probe bei den jeweiligen τ -Werten.

Tab. 1: Signalintensitäten des Inversion-Recovery-Experiments der CuSO₄-Probe.

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

Hier FEHLT noch Text & Erklärungen zu den FID-Signalen.

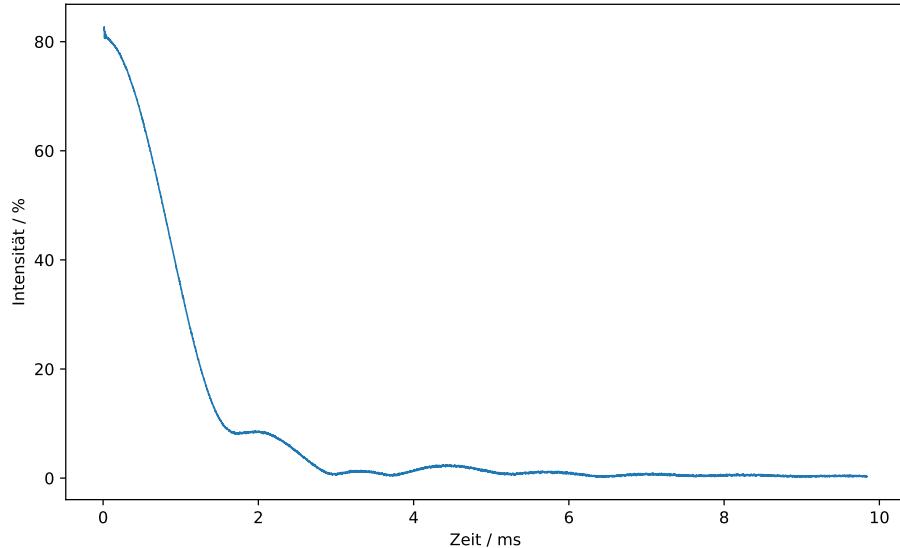


Abb. 1: FID-Signal der "Daily-Check-Probe".

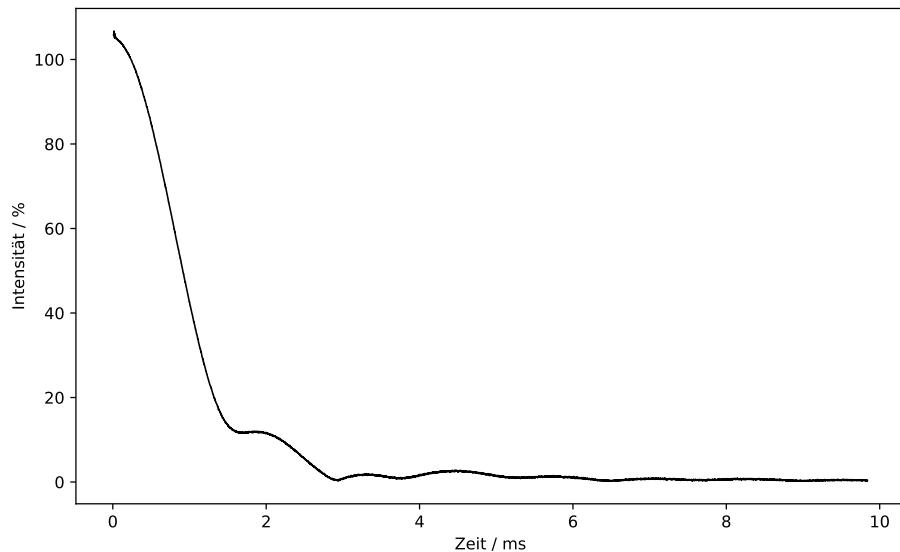


Abb. 2: FID-Signal der CuSO₄-Probe.

4.1.2 Relaxationszeiten

Die gemessenen Signalintensitäten aus Tabelle 1 lassen sich gegen die zugehörigen τ -Werte auftragen, wie in Abbildung 3 dargestellt ist.

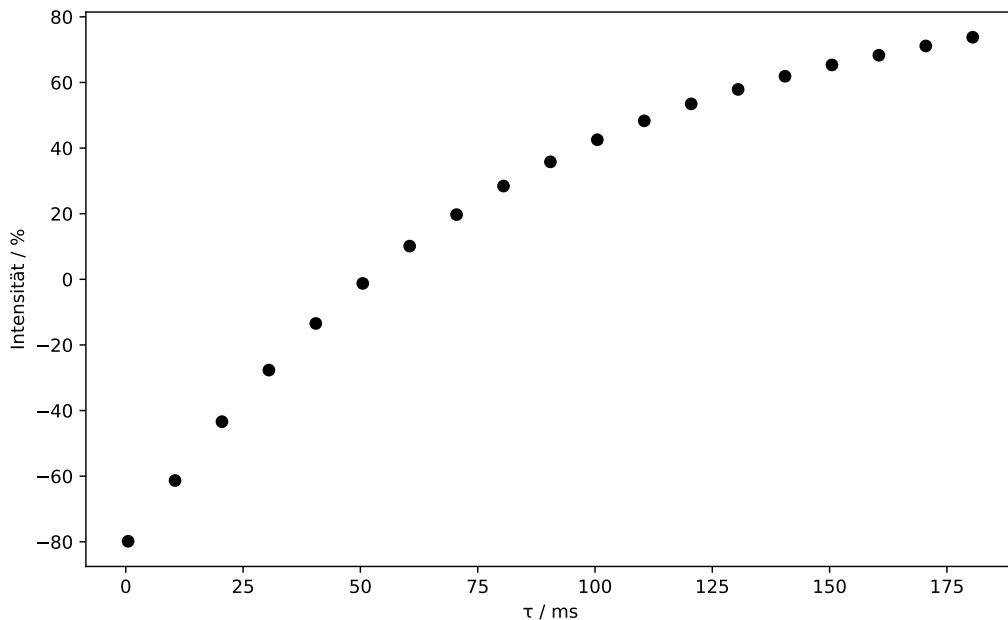


Abb. 3: Signalintensitäten für verschiedene τ -Werte der CuSO_4 -Probe.

Das aufgezeichnete Signal in Abbildung 3 ist aufgrund des 180° -Pulses negativ für kleine τ -Werte, da die Magnetisierung $M_z(\tau)$ entlang der z-Achse invertiert wird und für kleine τ -Werte der Exponentialterm in Gleichung 6 größer als 1 ist. Bei zunehmendem τ -Wert wird der Exponentialterm immer kleiner, wird bei $\tau = T_1 \cdot \ln(2)$ zu $\frac{1}{2}$ und somit die Magnetisierung $M_z(\tau)$ null. Für größere τ -Werte wird die Magnetisierung $M_z(\tau)$ positiv, da der Exponentialterm in Gleichung 6 kleiner als $\frac{1}{2}$ ist und die Magnetisierung sich dem Gleichgewichtswert M_0 annähert. Der 90° -Puls überführt die Magnetisierung $M_z(\tau)$ in die Quermagnetisierung in der xy -Ebene, welche detektiert werden kann. Da die Signalintensitäten aus Abbildung 3 folglich proportional zu der Magnetisierung $M_z(\tau)$ sind, kann die Relaxationszeit T_1 durch Gleichung 6 bestimmt werden. Dazu wird die Gleichung logarithmiert, wodurch sich Gleichung 8 ergibt.

$$\ln \left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right) = -\frac{\tau}{T_1} \quad (8)$$

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.

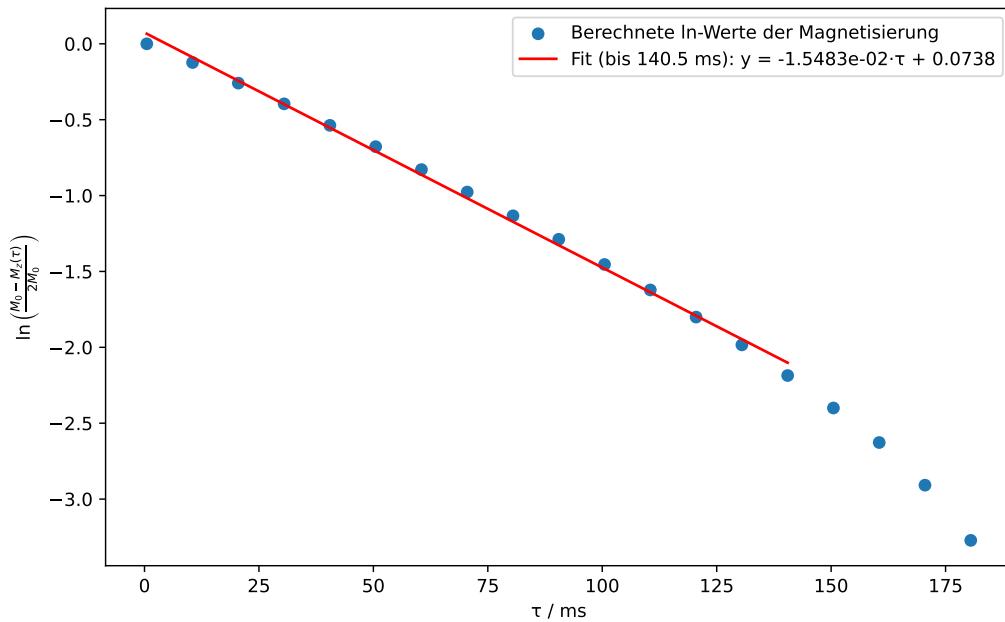


Abb. 4: Auftragung von $\ln\left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0}\right)$ gegen die Zeit τ .

Aus der Geradengleichung $y = m \cdot \tau + c$ des Fits mit $m = -0,015483$ und $c = 0,0728$ lässt sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 nach Gleichung 8 berechnen, da die Steigung m dem Wert $-\frac{1}{T_1}$ entspricht.

$$T_1 = -\frac{1}{m} = -\frac{1}{-0,015483} = 64,59 \text{ ms} \quad (9)$$

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.

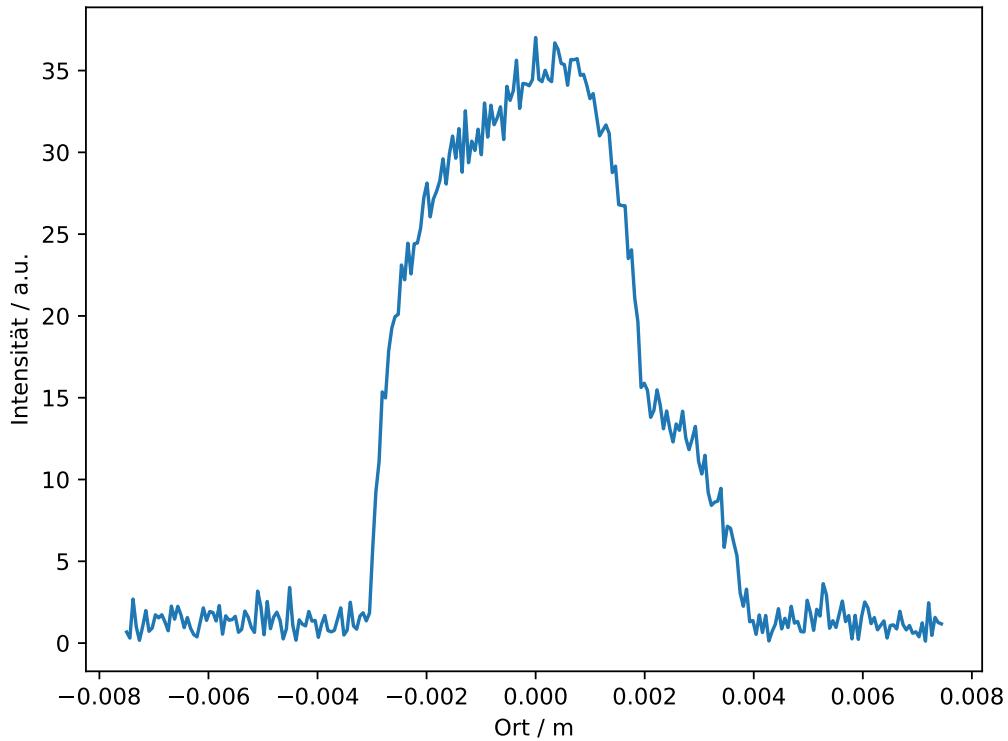


Abb. 5: Gemessenes NMR-Spektrum der beiden Wasserproben bei einer orthogonalen Ausrichtung zum Gradienten des Spektrometers.

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° .

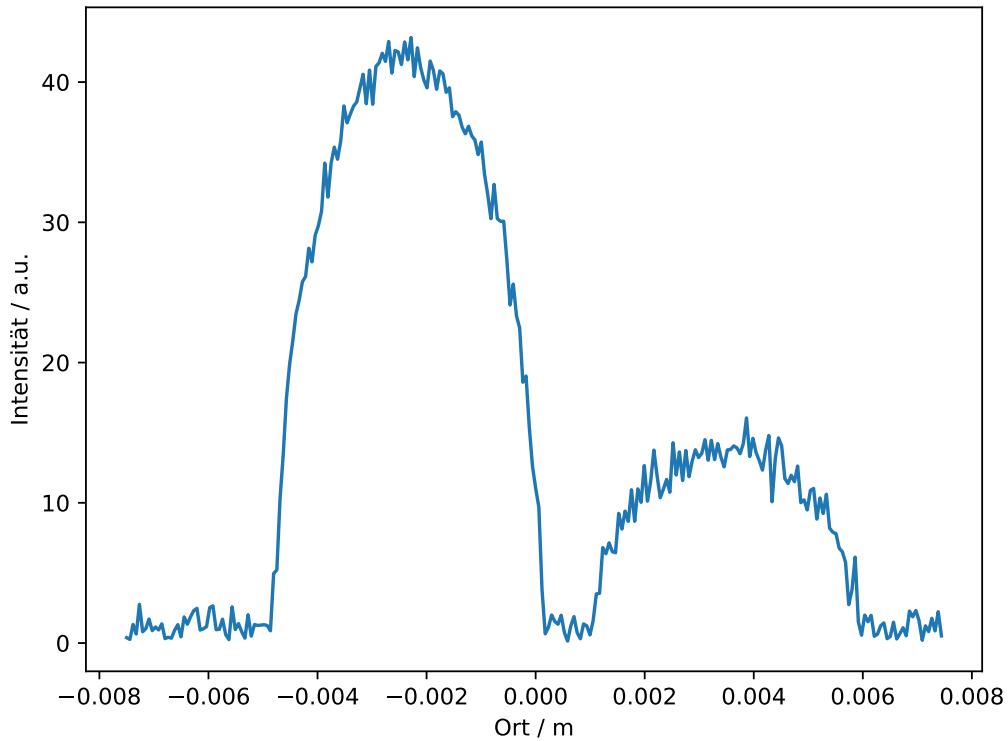


Abb. 6: Gemessenes NMR-Spektrum der beiden Wasserproben bei einer parallelen Ausrichtung zum Gradienten des Spektrometers.

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

Abbildung 7 zeigt das aufgenommene 2D-NMR der Probe von der Seite.

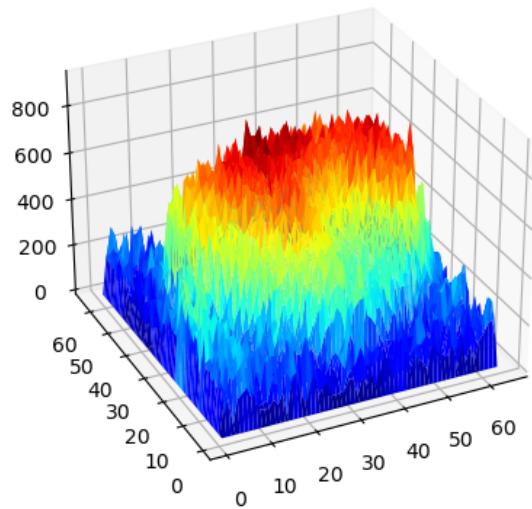


Abb. 7: Gemessenes 2D NMR-Spektrum der Probe von der Seite.

Im Spektrum sind die einzelnen Schichten in denen Wasserstoffatome detektiert wurden, farblich ihrer Intensität und damit ihrer Spindichte nach markiert. Es wird ersichtlich, dass die Probe in der Mitte die höchste Spindichte hat, was darauf deutet lässt, dass sich dort das Wasser im Probenröhrchen befindet. Abbildung 8 zeigt das gleiche Spektrum von oben.

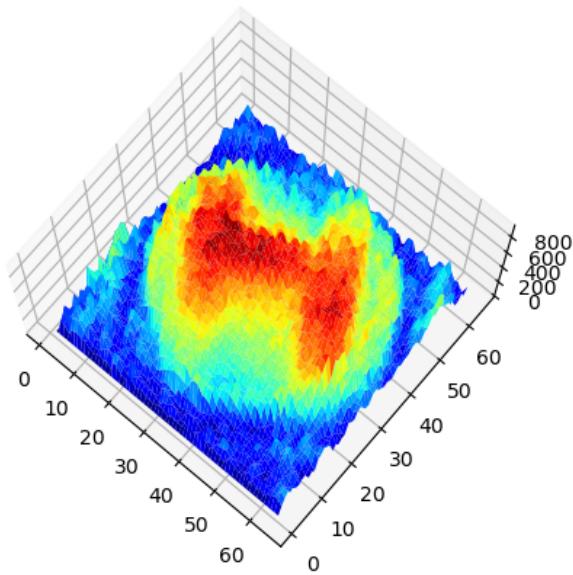


Abb. 8: Gemessenes 2D NMR-Spektrum der Probe von oben.

Durch die Ansicht von oben, wird erkenntlich, dass es sich bei der Probe um den Buchstaben H handelt der mit Wasser gefüllt ist. Man erkennt außerdem das Probenröhrchen, in dem sich die Probe befindet, an der türkisen Umrandung, sowie die Probenkammer des NMR-Spektrometers an der dunkelblauen Fläche. Die Enden der beiden parallelen Striche des H's sind aufgrund von mangelnder Genauigkeit bei der Ausrichtung der Probe nicht so intensiv wie der Rest des Buchstabens.

4.3 Chemische Verschiebung

Die im Carr-Purcell-Experiment gemessenen Signalintensitäten der 20 Spinechos lassen sich gegen die Zeit τ auftragen, wie in Abbildung 9 dargestellt ist.

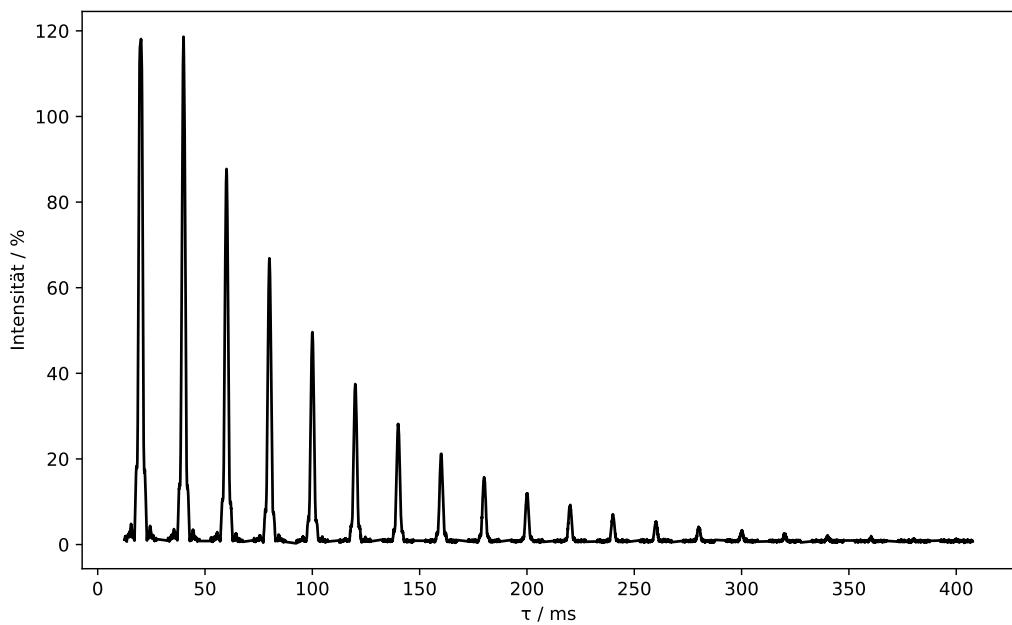


Abb. 9: Auftragung der Signalintensitäten der gemessenen 20 Spinechos gegen die Zeit τ .

Die Höhen der Spinechos aus Abbildung 9 werden mit den zugehörigen Werten für $2n\tau$ in Tabelle 2 dargestellt und entsprechen den Werten der Magnetisierung $M(2n\tau)$, die mit der Zeit τ exponentiell abnimmt. Diese Abnahme der Magnetisierung wird durch Gleichung 7 beschrieben.

Tab. 2: Signalintensitäten des Carr-Purcell-Experiments der CuSO₄-Probe.

$2n\tau / \text{ms}$	$M(2n\tau)$
20.2	118.095
40.0	118.617
60.0	87.741
80.0	66.868
100.1	49.621
120.0	37.500
139.9	28.181
160.1	21.224
180.0	15.733
200.2	11.963
220.2	9.264
240.0	7.085
260.0	5.379
280.0	4.170
300.2	3.358
319.8	2.592
340.1	2.131
360.4	1.990
380.4	1.447
400.0	1.349

Um die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 zu bestimmen, wird zuerst Gleichung 7 logarithmiert, wodurch sich Gleichung 10 ergibt.

$$\ln M(t = 2n\tau) = -\frac{t}{T_2} \quad (10)$$

Dann werden die Werte aus Tabelle 2 verwendet, um mit Gleichung 10 alle logarithmierten Werte der Magnetisierung zu berechnen. Durch Auftragung von $\ln M(2n\tau)$ gegen τ lässt sich Abbildung 10 erstellen. Zusätzlich ist in Abbildung 10 eine Fitgerade eingetragen, um aus der Steigung die Relaxationszeit T_2 zu bestimmen.

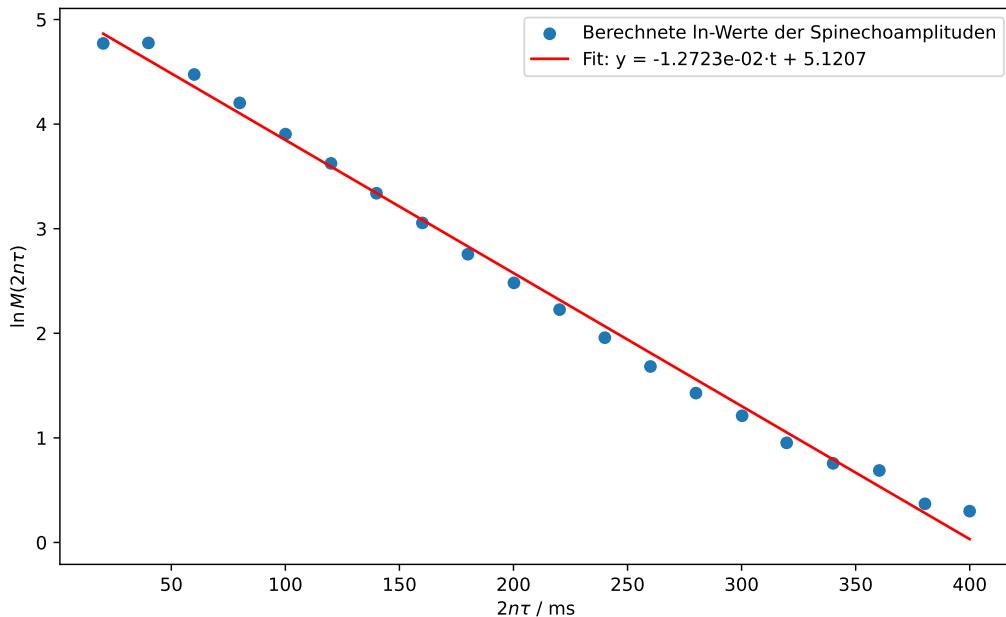


Abb. 10: Auftragung der logarithmierten Magnetisierung der gemessenen Spinechos gegen die Zeit τ .

Aus der Geradengleichung $y = m \cdot t + c$ des Fits mit $m = -0,012723$ und $c = 5,1207$ lässt sich die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 nach Gleichung 10 berechnen, da die Steigung m dem Wert $-\frac{1}{T_2}$ entspricht.

$$T_2 = -\frac{1}{m} = -\frac{1}{-0,012723} = 78,60 \text{ ms} \quad (11)$$

Somit ist die Spin-Spin-Relaxationszeit $T_2 = 78,60 \text{ ms}$ der CuSO_4 -Probe größer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1 = 64,59 \text{ ms}$. Dies widerspricht der Erwartung, da die Energieabgabe an das Gitter, die durch T_1 charakterisiert wird, länger sein sollte als der Verlust der Phasenbeziehung der Spins in der Relaxationszeit T_2 .

5 Chemische Verschiebung

6 Fehlerbetrachtung

Ein möglicher Fehler bei der Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 könnte durch die Wahl der Anzahl der Echos im Carr-Purcell-Experiment entstanden sein, da die Amplitude des letzten Echos nur ungefähr ein Zehntel der Amplitude des ersten Echos betragen sollte, was den Messwerten zufolge nicht zutrifft. Die geringen Echomplituden der letzten fünf Echos könnten zu einer ungenauen Bestimmung der Relaxationszeit T_2 geführt haben, da die Werte für die Magnetisierung in diesem Bereich sehr klein sind und somit stärker vom exponentiellen Abklingverhalten abweichen können.

7 Zusammenfassung

Im ersten Versuchsteil wurde

8 Literatur

- [1] H. Dilger, *2025-pc2-script-en*, 2025.