

A52 Grundlagen der NMR (Der Kern-Zeeman-Effekt)

Ziel des Versuches

Die NMR-Spektroskopie ist eine wichtige Charakterisierungsmethode in der Chemie. Anhand eines einfachen Versuchsaufbau sollen die grundlegenden Prinzipien hinter dieser Messmethode verstanden werden.

Das Ziel dieses Versuches ist es die Abhängigkeit der Kernresonanzfrequenz vom angelegten Magnetfeld an einer protonenhaltigen Probe zu messen und das gyromagnetische Verhältnis zu bestimmen. Weiterhin sollen daraus das magnetische Moment des Protons, der Kern-g-Faktor, die Zeemann-Aufspaltung im Feld sowie die Besetzung der Energieniveaus berechnet werden.

Grundlagen

Voraussetzung zur erfolgreichen Durchführung des Versuchs ist die Kenntnis der theoretischen Grundlagen des Kern-Zeemann-Effekts und der magnetischen Resonanz. Die folgenden Ausführungen können nur einen Überblick liefern und kein Lehrbuch ersetzen.

Viele Elementarteilchen, darunter Protonen, Elektronen und Neutronen besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin). Der Spin eines Kerns setzt sich vektoriell aus den Spins der Kernbausteine, den Nukleonen (Protonen und Neutronen), zusammen, wobei in vielen Fällen ein nicht-verschwindender Gesamtkernspin resultiert. Der Drehimpuls unterliegt den Regeln der Quantenmechanik, die für den Betrag des Drehimpulses $|\vec{P}|$ die Quantenbedingung

$$|\vec{P}| = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (1)$$

voraussagt, wobei $\hbar \cdot 2\pi = h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js das Planck'sche Wirkungsquantum und I die Kernspinquantenzahl ist. I kann ganz- oder halbzahlige Werte annehmen, für Protonen, also die Kerne des Wasserstoffes ^1H , ist $I = 1/2$. Der Eigendrehimpuls $|\vec{P}|$ lässt sich als Vektor beschreiben, dessen Richtung parallel zur Drehachse ist. Da Atomkerne elektrisch geladen sind, erzeugt der Drehimpuls ein magnetisches Kerndipolmoment $|\vec{\mu}|$, das proportional zu $|\vec{P}|$ ist:

$$|\vec{\mu}| = \gamma \cdot |\vec{P}| \quad (2)$$

Und Damit:

$$|\vec{\mu}| = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (3)$$

γ ist eine für die Kernsorte charakteristische Konstante und heißt gyromagnetisches Verhältnis. Kombination der Gleichungen 1 und 2 zu 3 zeigt, dass als Folge der Drehimpulsquantelung auch der Betrag des magnetischen Moments gequantelt ist. In Analogie zur Behandlung des Elektronenspins wird das gyromagnetische Verhältnis oft durch das Kernmagneton und den Kern-g-Faktor ausgedrückt:

$$\gamma \cdot \hbar = \mu_N \cdot g_I \quad (4)$$

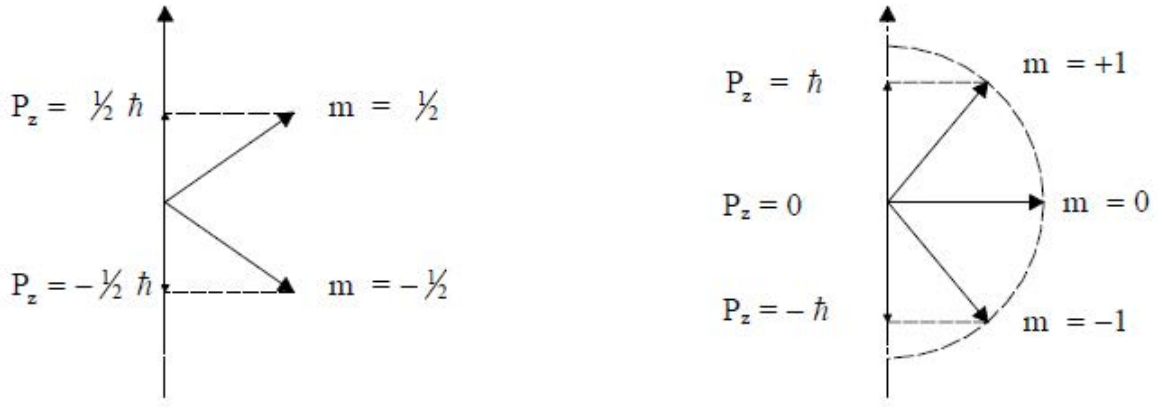


Abb. 1: Richtungsquantelung der z -Komponente des Drehimpulses für die beiden Kernspinquantenzahlen $I = 1/2$ und $I = 1$

mit dem Kernmagneton $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_P} = 5,051 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}}$; e ist die Elementarladung und m_P die Masse des Protons. (T (Tesla) ist das Maß für die magnetische Flussdichte in SI-Einheiten, siehe auch hinten).

Wird der Kern mit Drehimpuls $|\vec{P}|$ in ein statisches Magnetfeld gebracht, so stellt die Richtung des Magnetfeldes eine „Vorzugsrichtung“ dar und der Drehimpuls orientiert sich so, dass seine Komponente in Feldrichtung P_z ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von $\hbar$ ist:

$$P_z = m \cdot \hbar \quad (5)$$

wobei die magnetische Quantenzahl m ganzzahlige Werte von $-I$ bis $+I$, d.h. $2I+1$ Werte, annehmen kann ($m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$). Man bezeichnet dieses Verhalten als Richtungsquantelung. In Abb. 1 sind Beispiele für die Richtungsquantelung für Kerne mit $I = 1/2$ und $I = 1$ gegeben. Damit erhält man für die Komponente des magnetischen Dipolmoments in Feldrichtung:

$$\mu_z = m \cdot \hbar \cdot \gamma \quad (6)$$

Beschreibt man das Magnetfeld durch die magnetische Flussdichte $|\vec{B}|$ mit den Komponenten $B_x = B_y$ und $B_z = B_0$ (Einheit $1 \text{ T} = 1 \text{ Tesla} = 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$), so ist nach *klassischer* Beschreibung das magnetische Kerndipolmoment $|\vec{\mu}|$ mit $|\vec{B}|$ über das Vektorprodukt

$$|\vec{L}| = |\vec{\mu}| \times |\vec{B}| \quad (7)$$

verknüpft, wobei das Feld ein Drehmoment $|\vec{L}|$ verursacht, das das magnetische Kerndipolmoment in Feldrichtung auszurichten versucht. Dabei dreht sich der Dipol $|\vec{\mu}|$ nicht einfach in die Feldrichtung, sondern versucht nach den Kreiselsätzen (da der Kern ja auch einen Drehimpuls $|\vec{P}|$ hat) senkrecht zu der auf ihn wirkenden Kraft auszuweichen und präzediert dann um $|\vec{B}|$ mit der sogenannten Larmor-Frequenz ω_0 (ω_0 in $\frac{\text{rad}}{\text{s}}$ ν , in $\frac{1}{\text{s}}$) um $|\vec{B}|$ (s. Abb. 2):

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (8)$$

Im Unterschied zum klassischen Kreisel sind aber für den präzedierenden Kern wegen der Richtungsquantelung (Abb.1) nur bestimmte Winkel zu $|\vec{B}|$ erlaubt. Weiterhin ist die Energie des magnetischen

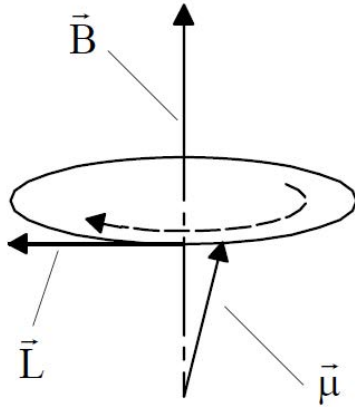


Abb. 2: Präzession des magnetischen Kerndipolmoments

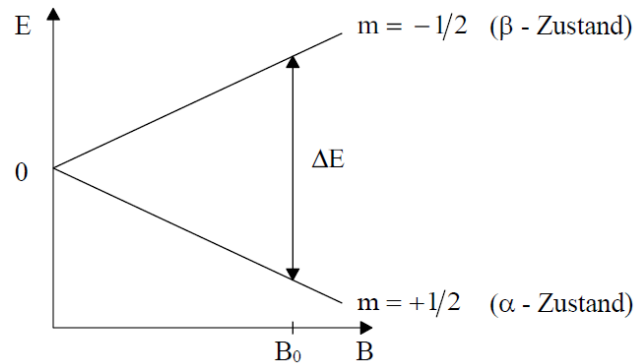


Abb. 3: Kern-Zeemann-Aufspaltung ΔE im Magnetfeld B_0

Dipols im Magnetfeld durch

$$E = -\mu_z B_0 = -m\gamma\hbar B_0 \quad (9)$$

gegeben. Damit ergeben sich für einen Kern $2I + 1$ Energiezustände im Feld, die als Kern-Zeemann-Niveaus bezeichnet werden. Die Energiedifferenz zwischen den Niveaus ist proportional zu B_0 (s. Abb. 3). Für das Proton erhält man entsprechend der beiden Werte $m = +1/2$ und $m = -1/2$ zwei Energiewerte E_α und E_β :

$$\begin{aligned} E_\alpha &= E_{+\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \\ E_\beta &= E_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \end{aligned} \quad (10)$$

wobei im α -Zustand μ_z parallel zur Feldrichtung steht (energetisch günstigste Anordnung), im Zustand β antiparallel (s. Abb. 3).

Die Aufspaltung der Energiezustände und die damit verbundenen „Resonanzeffekte“ bei Übergängen zwischen den Energieniveaus bilden die physikalische Grundlage der NMR-Spektroskopie.

Für N Kerne im Magnetfeld ist die Besetzung der Zustände α und β nach der Boltzmann-Verteilung gegeben durch:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{\gamma\hbar\Delta B_0}{kT} \quad (11)$$

Wobei $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist (wegen $\Delta E \ll kT$ ist die lineare Näherung in Gl. 11 erlaubt). Im Kernresonanzexperiment werden Übergänge zwischen den Niveaus angeregt, indem über eine „Sendespule“ Energie der Frequenz

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0 \quad (12)$$

eingestrahlt wird. Nach den aus der Quantenmechanik folgenden Auswahlregeln sind nur Übergänge mit $\Delta m = 1$ erlaubt. Die entsprechende Frequenz liegt im Hochfrequenzbereich, d.h. im Vergleich zu anderen Spektroskopiearten (wie z.B. UV, VIS oder IR) bei sehr niedrigen Frequenzen. NMR ist damit eine Spektroskopieart bei sehr niedrigen Energien und daher gilt auch $\Delta E \ll kT$, man spricht von „Radiofrequenz-spektroskopie“. Schließlich ist für das Experiment noch von Wichtigkeit, dass nach

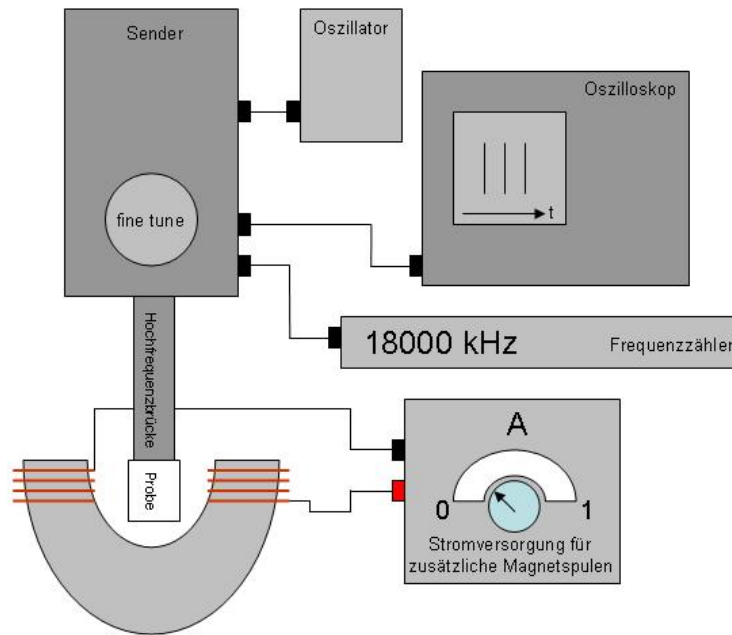


Abb. 4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

der Einstrahlung von Energie der Besetzungsunterschied aufgehoben wird. Damit wäre das System „gesättigt“ und nach einiger Zeit keine Absorption mehr beobachtbar, wenn nicht Relaxationsprozesse stattfänden, durch die das System zur ursprünglichen Verteilung zurückzukehrt.

Das Prinzip der NMR-Spektroskopie beruht darauf, dass das effektive Magnetfeld stark von der chemischen Umgebung der aktiven Kerne abhängt. In NMR-Spektren wird dieser Unterschied als chemische Verschiebung δ bezeichnet:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{pr}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad (13)$$

ν_{ref} und ν_{pr} sind die Lamorfrequenzen der Referenz und der Probe. δ wird üblicherweise in ppm angegeben. Aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen und der Intensität der Peaks kann ein Molekül identifiziert und charakterisiert werden.

Durchführung

Messprinzip

In der speziellen hier angewandten Form des Kernresonanzexperiments (Anordnung siehe Abb. 4) werden in einem Oszillator elektromagnetische Wellen im Radiofrequenzbereich erzeugt. Die Protonenhaltige Probe (hier Glycerin) befindet sich im Magnetfeld innerhalb einer Spule, die über eine Hochfrequenzbrücke mit dem Sender verbunden ist. Die Brücke ist so abgeglichen, dass kein Strom fließt. Tritt Resonanz auf, wird von der Spule Energie an die Probe abgegeben, dadurch ändert sich der Wechselstromwiderstand der Brücke und der Resonanzfall wird nachweisbar.

Dazu wird die Frequenz des Hochfrequenzgenerators in die Nähe der Resonanzfrequenz gebracht, und das Feld durch eine zusätzliche sinus-förmige Modulation $B(t) = B_m + \Delta B \sin(\omega_m t)$ in einem gewissen Bereich um den Mittelwert B_m periodisch durchgeföhren („durchgesweept“). Entspricht für die eingestellte Frequenz der Momentanwert des Felds zur Zeit t , $B(t)$, gerade der Resonanzfeldstärke $B_0 = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma}$ nach Gleichung 8, erscheint ein Signal im Oszilloskop. Wegen des periodischen Durchgangs durch die

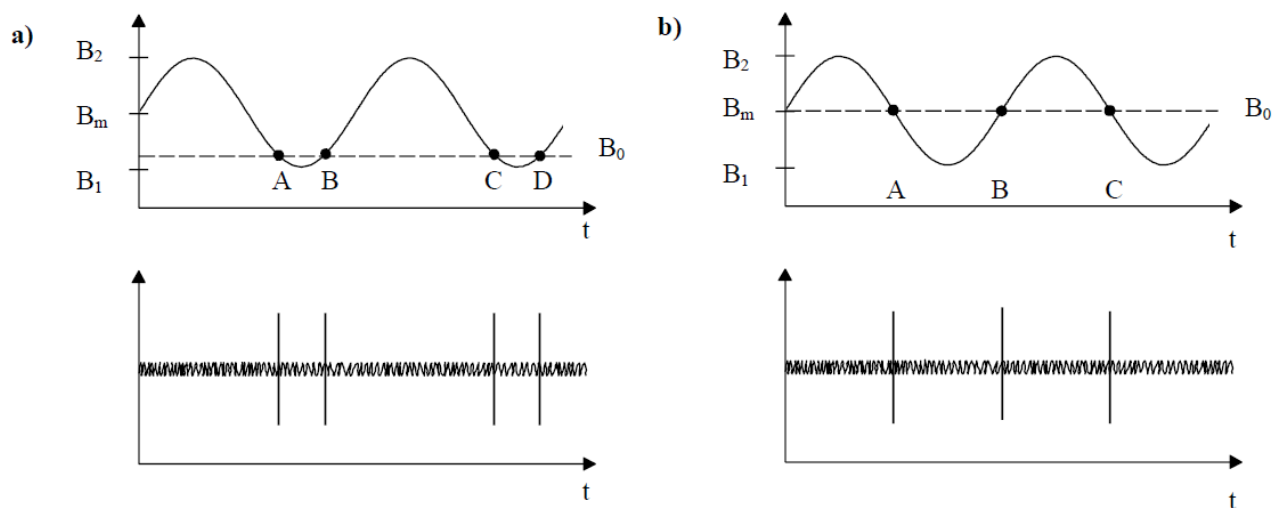


Abb. 5: Durch eine sinus-förmige Modulation wird das Feld um einen Mittelwert B_m zwischen einem oberen Wert B_1 und unteren Wert B_2 variiert, d. h. $\Delta B = B_2 - B_1$. Entspricht der Momentanwert $B(t)$ gerade der Resonanzfeldstärke $B_0 = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma}$, tritt Energieabsorption auf. Dies ist in den Punkten A, B, C, D usw. der Fall, so dass im Oszilloskop das in a) skizzierte Bild zu sehen ist. Fällt B_0 gerade mit B_m zusammen, so sind die Punkte A, B, C, D äquidistant, siehe b).

Resonanz wird man also im Oszilloskop eine Serie von Linien sehen (siehe Abb. 5 und Erläuterungen). Entspricht die Resonanzfeldstärke B_0 genau dem Mittelwert B_m , sind diese Linien äquidistant. In diesem Fall zeigt der Frequenzzähler die exakte Resonanzfrequenz an.

Vor dem Versuch sind alle Geräte einzuschalten (5 Schalter). Bei der Spannungsversorgung für das zusätzliche Magnetfeld sollten sowohl der Spannungs- als auch der Stromregler auf 0 sein.

Messung

Man stelle die Frequenz mit dem Drehschalter „FINE TUNE“ auf der Oberseite des Oszillators auf 18000 kHz (entspricht: 18 MHz) ein. Das zunächst erscheinende Absorptionssignal entspricht demjenigen in Abb. 5a). Danach verändere man durch vorsichtiges Drehen die Frequenz bis der Abstand der Peaks äquidistant wird (vgl. Abb. 5b), und lese die Frequenz ab.

Danach verändere man den durch die zusätzlichen Spulen fließenden Strom mit Hilfe der Stromquelle zur Feldvariation und wiederhole den oben beschriebenen Messvorgang. Dabei soll der Strom in 150 mA Schritten in einer messtechnisch sinnvollen Reihenfolge verändert werden, bis zu einem Maximalstrom von 1,5 A (z.B. 100, 300, ..., 900, 200, 400, ..., 1500 mA). Danach ist das Potentiometer auf „Null“ zu stellen, die Stromquelle auszuschalten und die Polung der Zuleitungen an der Stromquelle zu vertauschen (roter Stecker in schwarze Gerätebuchse und schwarzer Stecker in rote Gerätebuchse). Die gesamte Messung ist sechsmal zu wiederholen.

Auswertung

Hinweis:

Zu allen berechneten Größen soll eine Größtfehlerabschätzung gemacht werden. Für die Aufgaben 1-3 soll zusätzlich ein Vergleich mit Literaturwerten gemacht werden.

1. Bestimmen des gyromagnetischen Verhältnisses: Aus den bestimmten Kreisfrequenzen wird nach Formel 8 ν nach ω umgerechnet. Für $I = 0$ A ist das Magnetfeld $B_0 = 0.432398$ T und lässt sich

in positiver und negativer Richtung um 2.8112 mT/A verändern. Aus den sechs Frequenzwerten für eine Stromstärke wird der Mittelwert gebildet und der statistische Fehler des Mittelwerts berechnet. Die weitere Auswertung erfolgt dann mit dem Programm Origin. In einer neuen Arbeitsmappe wird die Magnetfeldstärke (errechnet aus den Stromstärken) als x und der Mittelwert der zugehörigen Frequenz als y eingetragen. In eine weitere Spalte werden die Fehler der Frequenz eingetragen. Diese Spalte wird dann als y -Fehler gesetzt (Abb. 6). Nun werden alle Spalten markiert und ein Punktdiagramm gezeichnet. Die Steigung des linearen Fit entspricht dann dem gyromagnetischen Verhältnis nach Gleichung 8. Als Fehler wird mit dem ausgegebenem Standardfehler (Abb. 7) weitergerechnet.

2. Aus dem gyromagnetischen Verhältnis soll der Kern-g-Faktor berechnet werden.
3. Berechnen des magnetischen Kerndipolmoments des Protons (Gleichung 6).
4. Berechnen der Energie der Zeemann-Aufspaltung im Feld B_0 in J, cm^{-1} , eV und nm.
5. Herleiten der Näherung der e-Funktion (Gleichung 11) und anschließend berechnen und diskutieren des Besetzungsunterschieds zwischen α und β bei Raumtemperatur.
6. Welche Kerne werden noch mit NMR untersucht und welchen Kernspin haben sie (mind. 3)?

Was man wissen sollte!

Quantisierung des Drehimpulses, Richtungsquantelung, Zeeman-Effekt, kernmagnetische Resonanzbedingung, Aufbau eines Kernresonanzspektrometers, chemische Verschiebung, wichtigste Anwendungen der magnetischen Kernresonanz, NMR-Spektren

Lehrbücher

- P. W. Atkins, J. De Paula, J. Keeler, *Atkins' Physical chemistry, Eleventh edition. ed.*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom ; New York, NY, **2018**.
- H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, 5th completely rev. and enlarged ed., WILEY-VCH, Weinheim, **2011**.
- H. Günther, *NMR spectroscopy : basic principles, concepts, and applications in chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester ; New York, **1995**.

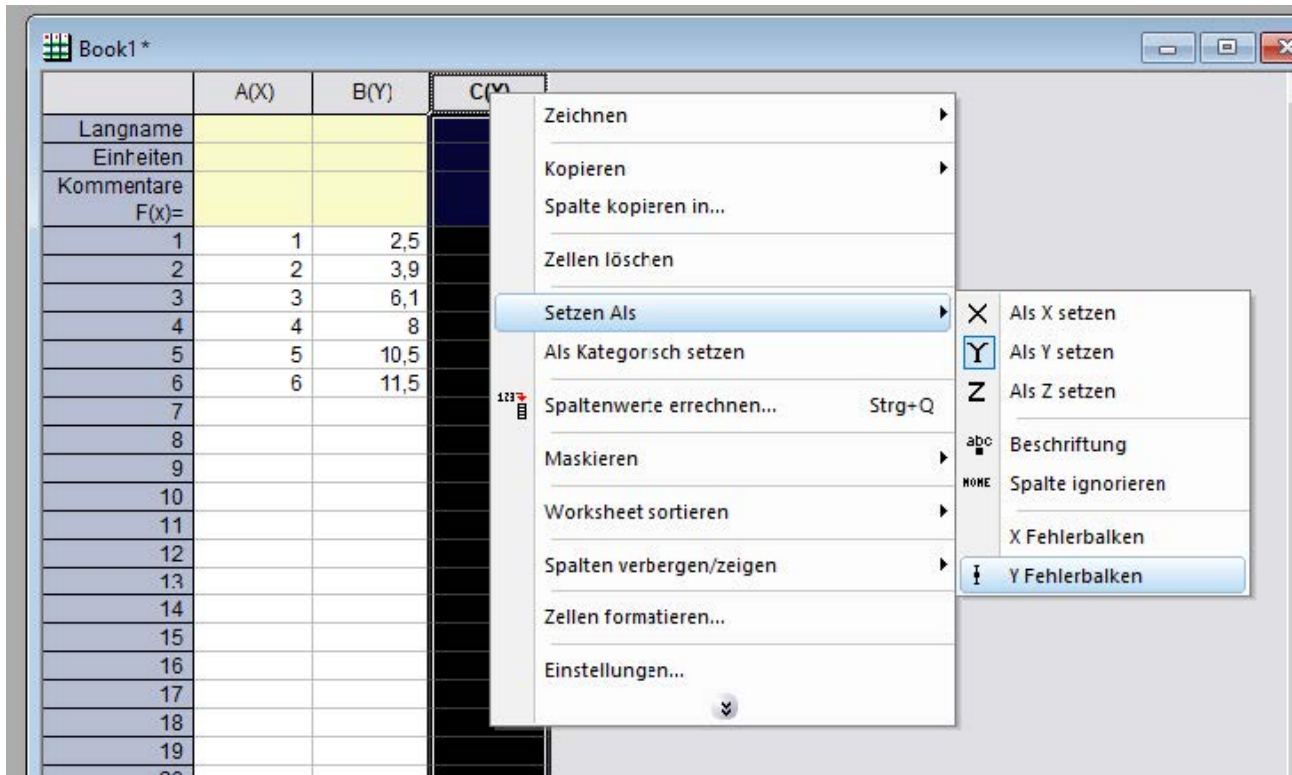


Abb. 6: Setzen der y -Fehler in Origin

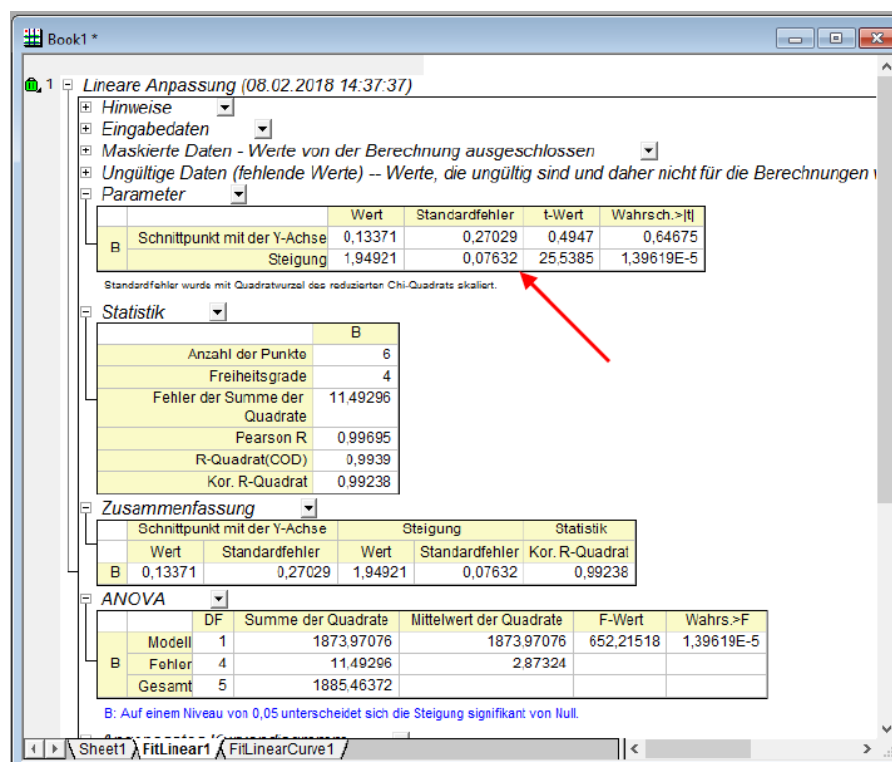


Abb. 7: Fehler der Steigung der Regressiongeraden