

NMR Impulsspektroskopie

1. Ziele und Aufgaben

Ziele:

Der vorliegende Versuch soll eine praktische Einführung in Grundlagen der NMR-Spektroskopie ermöglichen. Der Schwerpunkt des Versuchs liegt dabei auf der NMR-Impulsspektroskopie, da alle modernen NMR-Spektrometer, sogenannte Fourier-Transform(FT)-Spektrometer, auf dieser Methode beruhen. Typische Anwendungen der NMR in der Physikalischen Chemie sind NMR-Relaxationszeitmessungen an Flüssigkeiten und Festkörpern, wodurch man Informationen über Mikrodynamik und Struktur der untersuchten Proben erhalten kann.

Aufgaben:

1. Grobe Bestimmung der 90° - und 180° -Impulsdauer des vorhandenen Geräts und der Berechnung der B_1 -Feldstärke des Geräts.
2. Messung der ^1H -Relaxationszeiten T_1 und T_2 einer Glycerinprobe
3. Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Wasserprotonen in einer wässrigen MnCl_2 -Lösung.
4. Messung der Salzkonzentrationsabhängigkeit von T_1 der Wasserprotonen in wässrigen CuSO_4 -Lösungen.
5. Beobachtung des NMR-Signals (FID) beim fest-flüssig Übergang einer DMSO-Probe.

2. Grundlagen

2.1 Physikalische Grundlagen der NMR

Die magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) ist eine für Chemiker bedeutende Spektroskopieart. Ihre Anwendungen, verbunden mit einer großen Vielfalt verschiedener Methoden, reicht von der Chemie, Physikalischen Chemie, Physik über die Biochemie, Biologie bis hin zur Medizin und Materialforschung. Die heutigen modernen NMR-Techniken basieren alle auf der Impulsspektroskopie, und daher ist das Verständnis der Impulsmethode von größter Wichtigkeit.

Neben den typischen Messgrößen der NMR, wie "chemische Verschiebung" δ und "Spin-Spin-Kopplungskonstante" J , spielen in der physikalischen Chemie und bei medizinischen Anwendungen (z.B. NMR Computertomographie) die NMR Relaxationszeiten T_1 und T_2 eine wichtige Rolle.

Die physikalischen Grundlagen der Kernresonanz erlernt man am besten aus speziellen Lehrbüchern der NMR (siehe: Literatur). Zur Erleichterung ist das einführende Kapitel des Buches von H. Friebolin, kopiert dieser Versuchsbeschreibung beigelegt.

Im folgenden soll nur auf die für diesen Versuch wichtigen Grundlagen etwas detaillierter eingegangen werden, wobei eine teilweise Überlappung mit einzelnen Abschnitten der beigelegten Einführung von H. Friebolin bewusst in Kauf genommen wird.

2.2 Einiges zu den Grundlagen der Impulsmethode

Eine unendlich lange sinusförmige Welle $s(t) \sim \sin(2\pi\nu_0 t)$ enthält nur eine einzige scharfe Frequenz, nämlich die Frequenz ν_0 . Eine Welle mit der Frequenz ν_0 , die nur für eine kurze Zeit t_p ein- und wieder ausgeschaltet wird, also ein Wellenzug oder Frequenzimpuls enthält einen ganzen Frequenzbereich zentriert um ν_0 . Ist z.B. $t_p = 10 \mu\text{s}$ und $\nu_0 = 20 \text{ MHz}$, dann enthält dieser HF-Impuls grob alle Frequenzen im Bereich $\nu_0 = 20 \text{ MHz} \pm 100 \text{ kHz}$. (Der Frequenzinhalt $S(\nu)$ eines Schwingungsvorgangs $s(t)$ in der Zeitdomäne wird über eine sog. Fourier-Transformation (FT) berechnet.) Man kann daher mittels eines HF-Impulses alle NMR-Frequenzen in einem Bereich von einigen 10 bis 100 kHz gleichzeitig anregen. Das ist die Grundlage der Impulsspektroskopie und aller modernen so genannten "FT-NMR-Spektrometer".

Im thermischen Gleichgewicht präzedieren die Kernspinnomente (α - oder β -Spin) ohne feste Phasenbeziehung mit der Larmorfrequenz um das äußere Magnetfeld B_0 (= z-Achse). Die Summe all dieser Momente ergibt die makroskopische Kernmagnetisierung. Nur in z-Richtung hat sie eine nicht verschwindende Komponente, die so genannte Längsmagnetisierung M_z , die im Gleichgewichtsfall ihren maximalen Wert M_0 hat. Die Größe von M_0 ergibt sich aus der Besetzungsdifferenz von α - und β -Niveau gemäß der Boltzmann-Verteilung.

Zur anschaulichen Beschreibung der Vorgänge während eines Impulsexperimentes sowie der Relaxation wählt man ein neues, rotierendes Bezugssystem. ("Rotierendes Koordinatensystem", "rotating frame"). Das neue Koordinatensystem rotiere mit der mittleren Larmorfrequenz um die B_0 -Achse (z-Achse). Der Vorteil ist nun, daß in diesem System (x' , y' , $z' = z$) das Hochfrequenzfeld B_1 statisch ist und die Spins nicht mehr um B_0 präzedieren. Schalten wir nun B_1 ein, z.B. in der x' -Richtung, dann präzedieren die Spins bzw. die Kernmagnetisierung um B_1 mit:

$$\omega_1 = \gamma \cdot B_1 \quad (1)$$

Man kann daher mit B_1 die Magnetisierung um die x' -Achse drehen und je nach Einschaltdauer t_p um bestimmte vorwählbare Winkel z.B. um 90° oder 180° . Es gilt nämlich allgemein:

$$\omega = \frac{\Theta}{t} \quad (2)$$

und daher

$$\Theta = \gamma \cdot B_1 \cdot t_p \quad (3)$$

Für den wichtigen Spezialfall eines 90° -Impulses bedeutet das, anschaulich gesprochen, dass die Längsmagnetisierung $M_0 = M_z$ in die $x'y'$ -Ebene gedreht wird. Betrachtet man die Einzelspins, so ist das Verhältnis der Besetzungszahlen nun gerade gleich Eins. Gleichzeitig bewirkt der 90° -Impuls auch, dass die Kernspins jetzt in Phase präzedieren. Dadurch entsteht eine Komponente der Magnetisierung senkrecht zu BQ' die so genannte Quermagnetisierung $M_{x'y'}$, die mit der Larmorfrequenz in der xy -Ebene präzediert. Da die NMR-Empfangsspule in der xy -Ebene liegt, kann diese (im Laborsystem (x,y,z) rotierende) Magnetisierung nach dem Induktionsgesetz eine elektrische Spannung in der Spule induzieren.

Der 90° -Impuls hat somit zunächst die Funktion eines "Nachweisimpulses", durch ihn wird M_0 nachweisbar. Da nach dem 90° -Impuls $M_z = 0$ ist, das Besetzungszahlverhältnis ist 1, hat er aber auch die Wirkung, das thermische Gleichgewicht zu stören ("Störimpuls").



Abb. 1

Die Quermagnetisierung M_{xy} ist es, deren zeitlicher Verlauf als FID (Free Induction Decay, freier Induktionsabfall) - über die Spannung, die die Magnetisierung in der Empfängerspule induziert - gemessen wird.

Zusammenfassend lässt sich als "Merkregel" sagen, dass sich die Längsmagnetisierung aus den Besetzungszahlen der Kernspinniveaus, die Quermagnetisierung dagegen aus dem Phasenverhalten (Kohärenz) der präzedierenden Kerne ergibt. Ersteres ist also ein energetischer, letzteres ein entropischer Effekt.

Analog ist die Wirkung eines 180° -Impulses auf das Spinsystem: Die Längsmagnetisierung wird auf die $-z$ -Achse gedreht ($M_z = -M_0$), da die Besetzungszahlen der Kernspinniveaus gerade invertiert werden. Man erhält dann kein Signal, da dabei die Quermagnetisierung den Wert Null hat.

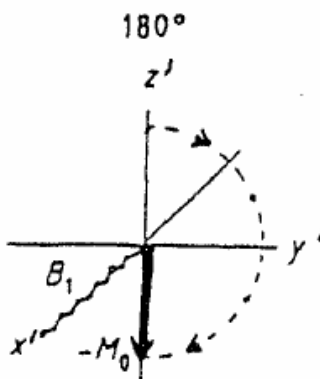


Abb. 2

Der 180° -Impuls erzeugt also, wenn er als erster Impuls eingesetzt wird, keine Quermagnetisierung und ist daher kein "Nachweisimpuls". Er stört aber das thermische Gleichgewicht sehr stark und wird daher in vielen Relaxationsexperimenten als "Störimpuls" benutzt. Da er die Spinrichtungen invertiert, wird er auch als "Inversions-Impuls" bezeichnet.

2.3 Signalformen In der Zeitdomäne

Die NMR-Signale in der Impulsspektrometrie sind Signalspannungen als Funktion der Zeit $f(t)$, man sagt daher "das Signal wird in der Zeitdomäne aufgenommen". Interessiert man sich für das "Spektrum" $F(\nu)$, d.h. die Signalintensität als Funktion der Frequenz, dann kann man $F(\nu)$ über eine Fourier-Transformation aus $f(t)$ berechnen.

Dies gilt auch umgekehrt: Man kann aus $F(\nu)$ auch $f(t)$ berechnen.

Also:

$$F(\nu) \xleftrightarrow{\text{Fouriertransformation}} f(t)$$

Hat man z.B. eine Lorentzlinie als Spektrum $F(\nu)$, so ist $f(t)$ eine Exponentialfunktion. Es gilt hier: $\Delta\nu_{1/2} = (\pi \cdot T_2)^{-1}$, wobei $\Delta\nu_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Lorentzlinie im Spektrum ist. Ist $F(\nu)$ eine Gauss-Funktion, dann ist $f(t)$ auch eine Gauss-Funktion, wie generell aus der Mathematik bekannt.

Die Form des FID-Signals hängt also von der Form der NMR-Linie (bzw. Linien) ab. Langsamer Abfall des FID's bedeutet schmale Linien, schneller Abfall breite Linien. Im vorliegenden Versuch wird kein Computer verwendet, der eine Fourier-Transformation durchführt, sondern wir wollen hier nur die Signalform nach dem 90°-Impuls besser verstehen.

In der NMR, wo Linienbreiten < 0.1 Hz vorkommen, ist die Linienform häufig durch die Inhomogenität des Magnetfeldes bestimmt. Kerne an verschiedenen Orten in der Probe "sehen" leicht unterschiedliche Felder und präzedieren dann mit leicht unterschiedlichen Frequenzen $\nu_0 \pm \Delta\nu = \gamma/2\pi \cdot (B_0 \pm \Delta B)$. Bei einer Gauss-förmigen Feldverteilung über der Probe ist die Linie auch Gauss-förmig, und nach dem oben Gesagten entspricht dann der FID nach dem 90°-Impuls einer (halben) Glockenkurve. Hat man eine breitere natürliche NMR-Linie mit Lorentz-Form (kurzes T_2 !), dann beeinflusst die Inhomogenität des Feldes die Signalform nicht, und der FID fällt exponentiell mit T_2 ab. Beispiele der Signalform nach einem 90°-Impuls sind in Abb. 3 bis Abb. 8 gezeigt.

Signalformen nach einem 90° Impuls

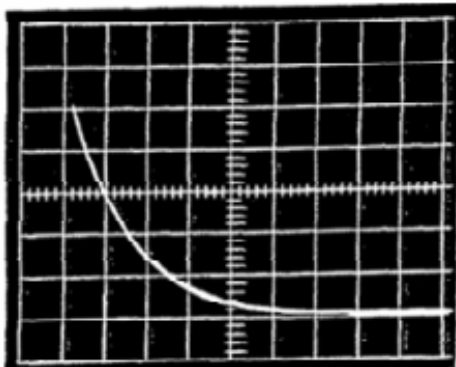


Abb. 3 Freier Induktionsabfall bei kurzem T_2 , exponentielle Signalform nur durch T_1 bedingt.

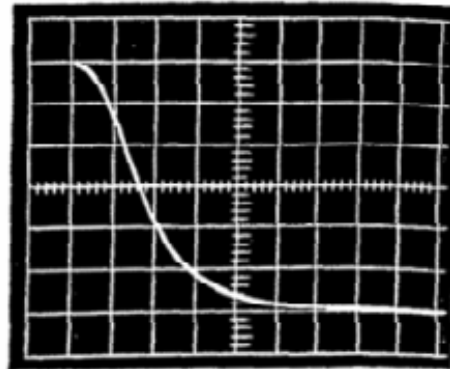


Abb. 4 Freier Induktionsabfall bei längerem T_2 , Signalform durch Gaußsche Verteilung des Magnetfeldes über die Probe bestimmt.

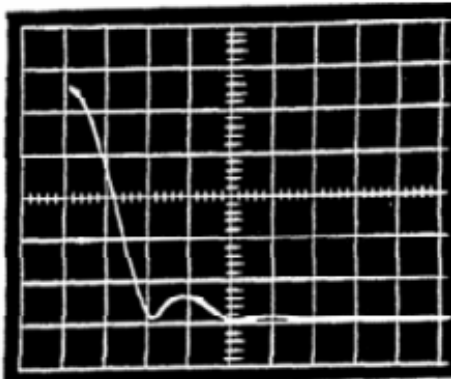


Abb. 5 Freier Induktionsabfall bei längerem T_2 , Form durch einen Feldgradienten bestimmt

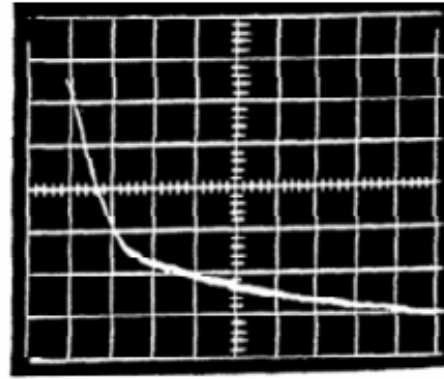


Abb. 6 Freier Induktionsabfall einer Substanz mit zwei verschiedenen Relaxationszeiten T_{2a} und T_{2b}

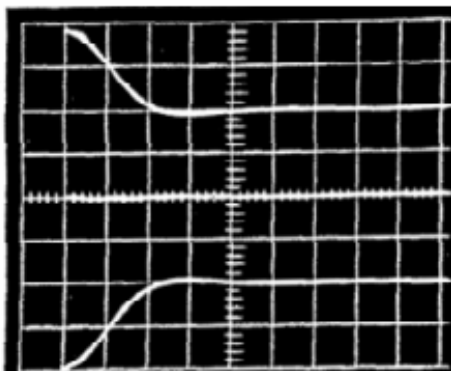


Abb. 7 Freier Induktionsabfall wie bei Fig. 4, hier in phasenempfindlicher Gleichrichtung. Oben $\Delta\varphi=0^\circ$, Mitte $\Delta\varphi=90^\circ$, Unten: $\Delta\varphi=180^\circ$

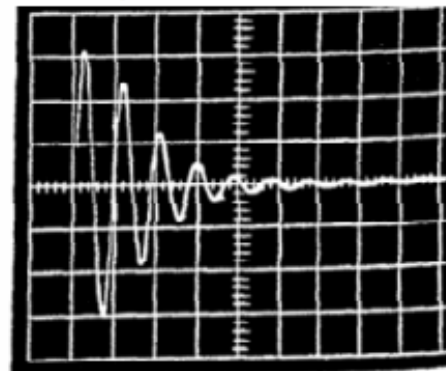


Abb. 8 Freier Induktionsabfall in phasenempfindlicher Gleichrichtung bei Abweichung des Magnetfeldes von der Resonanzfeldstärke

2.4 Kernmagnetische Relaxation

Relaxation bedeutet allgemein Übergang in das thermische Gleichgewicht nach einer Störung. In der NMR kann eine Störung des thermischen Gleichgewichts oder genauer die Veränderung des Besetzungszahlenverhältnisses durch 90°- oder 180° - Impulse erfolgen (siehe 2.2).

Bei der Relaxation ändert sich das Spinsystem dahingehend, dass Längs- und Quermagnetisierung wieder ihre Gleichgewichtswerte erreichen. Man unterscheidet entsprechend zwischen longitudinaler oder auch Spin-Gitter-Relaxation und transversaler oder auch Spin-Spin-Relaxation. Zur Beschreibung dieser Vorgänge wurden von Bloch empirische Formeln angesetzt, die denen einer Reaktionskinetik erster Ordnung entsprechen.

Man erhält folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} \cdot (M_z - M_0) \quad (4)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{1}{T_2} \cdot M_{y'} \quad (5)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen erhält man durch Integration von 0 bis t, wobei die Randbedingungen bekannt sein müssen.

Aus Gl.(4) erhält man für eine Störung durch einen 180°-Impuls ($M_z[t=0] = -M_0$):

$$M_z(t) = M_0 \cdot (1 - 2 \cdot e^{-t/T_1}) \quad (6)$$

oder

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

Für das zeitliche Verhalten der Quermagnetisierung nach einem 90°-Impuls ($M_{y'}[t=0] = M_0$) liefert Gleichung (5):

$$M_{y'}(t) = M_0 \cdot e^{-t/T_2} \quad (8)$$

oder

$$\ln(M_{y'}) = \ln(M_0) - \frac{t}{T_2} \quad (9)$$

T_1 ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit, T_2 ist die Spin-Spin-Relaxationszeit, die reziproken Werte $1/T_1$ bzw. $1/T_2$ sind die entsprechenden "Relaxationsraten". Bei der Spin-Gitter-Relaxation wird durch induzierte Übergänge zwischen den Kernspinniveaus der Gleichgewichtszustand ($M_z = M_0$) wieder hergestellt. (Wie bereits erwähnt, liefert die Boltzmann-Verteilung die Besetzungszahlen im thermischen Gleichgewicht). Die dabei frei werdende

Energie wird an die Umgebung, das "Gitter" abgegeben. Die Übergänge werden bei Kernen mit Spin 1/2 (z.B. ^1H , ^{13}C) durch substanzinterne magnetische Wechselfelder ("magnetisches Rauschen") induziert, die durch die Brown'schen Molekülbewegungen entstehen. Die Molekülbewegungen sind für die Fluktuationsfrequenzen verantwortlich, die Magnetfelder kommen von benachbarten magnetischen Kerndipolen oder von ungesättigten Elektronendipolen (in paramagnetischen Substanzen). Da die Elektronenmomente viel größer sind als die Kernmomente, verursachen erstere eine stärkere Amplitude des magnetischen Rauschens und daher eine viel schnellere Relaxation eines Kernspinsystems.

Merke: Kurze Relaxationszeiten in paramagnetischen Lösungen!

Da wir in der NMR im MHz-Gebiet messen, sind Fluktuationen in diesem Frequenzgebiet besonders wirksam, um Übergänge zu induzieren, d.h. sehr schnelle molekulare Bewegungen (10^{-12} s bis 10^{-11} s) führen zu einer weniger effektiven Relaxation als die langsameren Bewegungen in hochviskosen Flüssigkeiten. Daraus folgt: In niederviskosen Flüssigkeiten, z.B. H_2O ist T_1 länger als in hochviskosen Flüssigkeiten, z.B. Glycerin. (In diamagnetischen niederviskosen Flüssigkeiten gilt auch meist: $T_1 = T_2$.) Die Größe von T_1 kann somit in Flüssigkeiten (oder in biologischen Systemen) Information über die Molekülbeweglichkeit geben.

Auf der anderen Seite bedeuten ganz langsame Fluktuationen (10 s bis 10^4 s) wie im Festkörper, dass im MHz-Gebiet auch wenig Intensität des magnetischen Rauschens vorhanden ist und dadurch auch wenige Übergänge pro Zeiteinheit induziert werden. D.h. auch bei Festkörpern hat man lange T_1 -Zeiten. In Festkörpern machen allerdings die dort festsitzenden elementaren magnetischen Dipole das äußere Feld B_0 im Innern des Festkörpers inhomogen, da sich ihre Felder dem äußeren Feld überlagern und sich nicht durch Bewegung zeitlich ausmitteln wie in Flüssigkeiten. Dieses inhomogene Magnetfeld im Innern des Festkörpers führt zu einer schnellen Dephasierung der Kernspins (da sie unterschiedliche Präzessionsfrequenzen haben) und daher zu kurzen T_2 -Werten, was großen NMR-Linienbreiten entspricht.

Merke: Typisch für Festkörper sind lange T_1 und kurze T_2 -Zelten ($T_1 \gg T_2$).

Die transversale Relaxation beschreibt also den Verlust der Phasenkohärenz zwischen den Kernspinmomenten bis diese schließlich wieder in statistischer Weise, d.h. mit beliebiger Phasenverschiebung zueinander, um die z-Achse rotieren. Darauf soll bei der Beschreibung des Spin-Echo-Experimentes noch etwas näher eingegangen werden. (Näheres zu "Relaxation" siehe z.B. auch Kap.7 des Lehrbuches von H. Friebolin).

2.5 Messung von T_1

Zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 wird meist das so genannte "Inversion-Recovery-Experiment" (Inversion - Wiederholung) benutzt. Dabei wird folgende Impulsfolge verwendet:

$$180^\circ - \tau - 90^\circ - \text{Detektion des FID}$$

Die Größe τ ist der Impulsabstand und spielt als Variable bei allen Messungen eine zentrale Rolle. Der Impulsabstand entspricht hier der Evolutionszeit, also der Zeitspanne, die zwischen dem ersten Impuls und der Detektionszeit verstreicht. Dieses ist die Zeit während der das Spinsystem relaxieren kann.

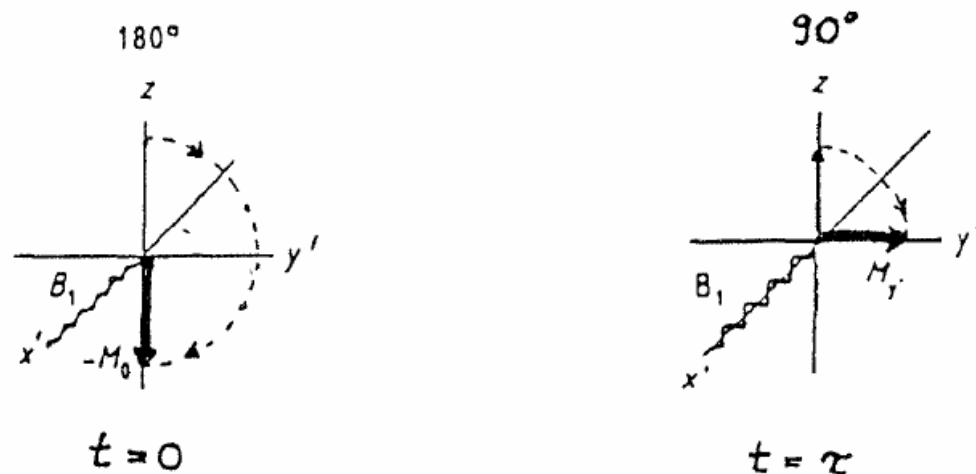


Abb. 9

Durch den 180°-Impuls wird die Magnetisierung (zur Zeit $t = 0$) auf die $-z$ -Achse gedreht ($-M_z = M_0$), das Besetzungszahlenverhältnis wird gestört, und in der darauf folgenden Evolutionszeit bis zum 90°-Impuls kann sich das Spinsystem entwickeln, es relaxiert. Nach einer Zeit τ folgt der 90°-Impuls, der die zum Teil relaxierte longitudinale Magnetisierung M_z auf die $+ bzw. -y$ Achse dreht, damit sie beobachtbar wird. Hier ist der 90°-Impuls ein reiner Nachweisimpuls.

Durch schrittweise Variation von τ kann dann die zeitliche Abhängigkeit der FID-Amplitude (immer am gleichen Punkt gemessen) verfolgt werden. Man kann also dann punktweise den Wiederanstieg der Magnetisierung von $-M_0$ bis zum Gleichgewichtswert $+M_0$ beobachten. (siehe Abb. 10 Bund 17).

Zu beachten ist, dass der 90°-Impuls zwar als Nachweisimpuls verwendet wird, aber auch (hier unerwünschterweise) als Störimpuls wirkt. Nach dem 90°-Impuls ist nämlich $M_z = 0$. Bevor man also die nächste Messung mit altem oder neuem τ -Wert macht, muss man $5T_1$ bis

$7T_1$ warten, damit man wieder mit einem voll ausrelaxierten System beginnt. Aus diesem Grund muss auch die "Triggerzeit" 5 bis 7 mal länger sein als T_1 !

Der Ermittlung von T_1 liegt die oben hergeleitete Formel (7) zugrunde. Die graphische Auswertung erfolgt, indem man auf halblogarithmischem Papier (am besten mit zwei Dekaden) die Werte für $(M_0 - M_z)$ gegen den Impulsabstand τ aufträgt. Es ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung T_1 ermittelt wird. Das FID-Signal ist gerade Null beim Impulsabstand τ_{null} (s. Abb. 10 B):

$$\tau_{\text{null}} = T_1 \cdot \ln 2 \quad (10)$$

Diese Tatsache kann zur groben Ermittlung von T_1 verwendet werden!

Eine alternative Meßmethode zur T_1 -Bestimmung stellt die 90° - τ - 90° Impulsfolge ("Saturation-Recovery", Sättigung-Wiederholung) dar. Die Vorgänge sind im Prinzip analog denen bei der 180° - τ - 90° Folge, nur dass zu Beginn der Evolutionsphase zur Zeit $t = 0$ die longitudinale Magnetisierung M_z den Wert Null hat (siehe Abb.10 A und 16). Entsprechend muss die Bloch'sche Differentialgleichung unter der neuen Randbedingung integriert werden. und man erhält:

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln(M_0) - t/T_1 \quad (11)$$

Dieses Verfahren darf jedoch nur angewandt werden, wenn T_1 viel größer als die Dauer des FID ist. Es muss nämlich gewährleistet sein, dass die durch den ersten Impuls entstehende Quermagnetisierung innerhalb der Evolutionsphase vollständig zu Null wurde, da der FID nach dem zweiten 90° -Impuls nur die (teil-relaxierte) Längsmagnetisierung repräsentieren soll.

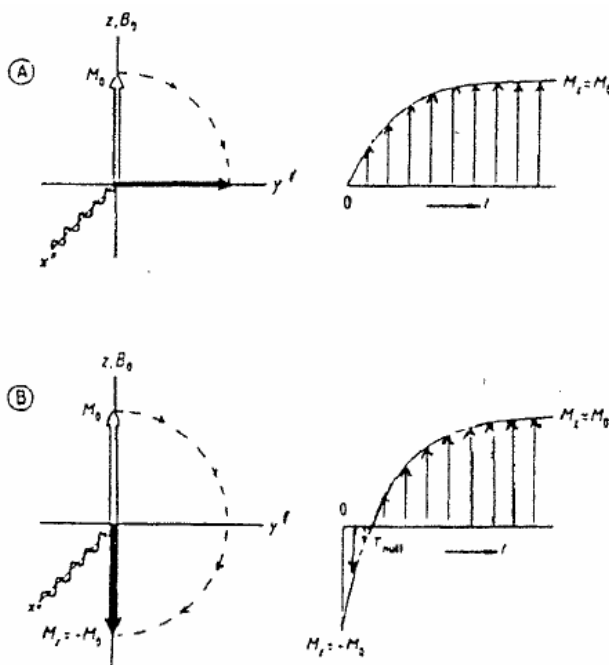


Abb. 10

Zeitliche Entwicklung der makroskopischen longitudinalen Magnetisierung M_z
 A) nach einem 180° Impuls
 B) nach einem 90° Impuls

2.6 Spin-Echo-Experiment und Messung von T_2

Zur Messung von T_2 dient das - auch für andere komplexere NMR-Impulsfolgen äußerst wichtige - Spin-Echo-Experiment. Dieses Experiment wird mit folgender Impulsfolge durchgeführt:

$$90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - \text{Echo}$$

Zur anschaulichen Betrachtung der Vorgänge soll wieder ein Vektordiagramm im rotierenden Bezugssystem dienen.

Um die transversale Relaxation zu beschreiben genügt es nicht mehr, nur die Magnetisierung (als Summe aller Einzelmomente) zu betrachten. Die durch den 90° -Impuls entstehende Quermagnetisierung rotiert im feststehenden Laborsystem mit einer mittleren Larmorfrequenz. Wechselt man jedoch in das mit eben dieser Frequenz um die z-Achse rotierende Koordinatensystem, so ruht M_y auf der y-Achse. Wir beschränken unsere weitere Betrachtung auf zwei einzelne Kernspins A und B. A besitze eine etwas kleinere und B eine etwas größere Larmorfrequenz als M_y . Im rotierenden System entspricht dies einem Umlauf im Uhrzeiger- (für Kern A) beziehungsweise im Gegenuhrzeigersinn (für Kern B).

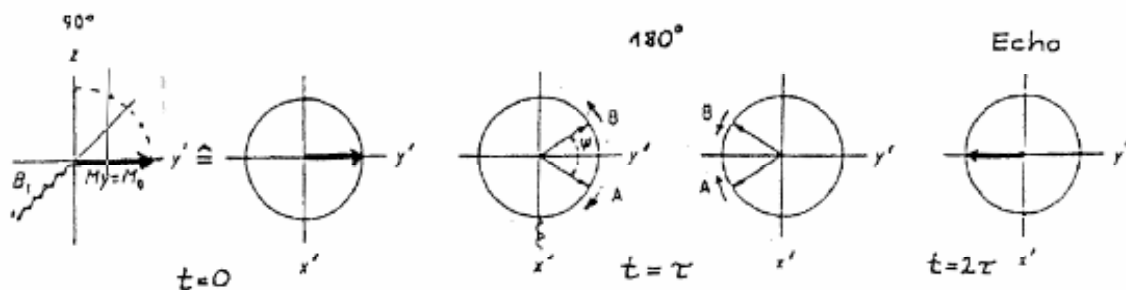


Abb. 11

Die Kernspins A und B laufen also außer Phase, die Quermagnetisierung als Vektorsumme wird kleiner. Nach einer bestimmten Zeit wirkt nun der 180° -Impuls als "Inversionsimpuls" auf die Kerne. Dieser dreht alle Einzelmomente und damit auch unsere beiden Vertreter A und B um 180° um die x' -Achse. Genauer gesagt, dreht er die y' -Komponente der Kernspinmomente, lässt aber die x' -Komponente unbeeinflusst (s. Abb.11).

Dabei bleibt der Umlaufsinn jedoch erhalten, die Kernspins laufen wieder aufeinander zu. Nach einer weiteren Zeitspanne τ sind die beiden Kernspins A und B wieder in Phase, allerdings in $-y'$ -Richtung. Der Betrag der Quermagnetisierung erreicht wieder ein Maximum

exakt zur Zeit 2τ nach dem 90° -Impuls und man erhält ein Signal in Form einer vollen Gauß-Kurve (s. Abb.12). Dieses Signal, das durch die Refokussierung der Kernspins entsteht, heißt Spin-Echo und die Amplitude am Maximum des Echos stellt die unverfälschte Quermagnetisierung zum Zeitpunkt 2τ dar, die wir $M_y(2\tau)$ nennen.

Lässt sich aus dem Spin-Echo, welches, wie man vermuten könnte, die gleiche Amplitude hat wie der FID nach dem 90° -Impuls, überhaupt T_2 bestimmen?

Ganz allgemein kommt die Auffächerung der Kernspins aufgrund unterschiedlicher effektiver Magnetfelder an den Kernorten zustande. Der in der Regel wichtigste Beitrag hat rein apparativen Charakter: es sind Feldinhomogenitäten innerhalb der makroskopischen Probe. Das ist auch der Grund für die Glockenform des FID, der ja an sich exponentiell zu erwarten wäre. Nur bei sehr kleinen T_2 Werten wie zum Beispiel in Festkörpern (vgl. Messung am Phasenübergang fest-flüssig) werden Effekte der Feldinhomogenität vernachlässigbar. Ein weiterer Effekt ist die chemische Verschiebung, die eine Folge der magnetischen Abschirmung der Kerne ist. Schließlich sei noch die indirekte Spin-Spin-Kopplung genannt, die auch zu einem Auffächern der Kernspinphasen führen kann. Eine eingehendere Betrachtung würde an dieser Stelle zu weit führen. Diesen drei genannten Ursachen für das Auseinanderlaufen der Kernspins ist eines gemeinsam: es sind reversible Vorgänge und daher keine Relaxationsvorgänge.

Und darin liegt der "Trick" des Spin-Echo-Experimentes, denn es eliminiert genau diese reversiblen Effekte, und das Spin-Echo-Signal hat je nach Evolutionszeit die der irreversiblen transversalen Relaxation entsprechende Intensität. Die Evolutionszeit entspricht hier der Zeitdifferenz zwischen dem ersten Impuls und dem Spin-Echo, also dem doppelten Impulsabstand.

Durch sukzessives Erhöhen des Impulsabstandes τ erhält man Spin-Echos, deren Amplituden entsprechend der tatsächlichen (irreversiblen) Relaxation abnehmen. Auch hier ist aus gleichen Gründen wie beim T_1 -Experiment zu beachten, daß die "Triggerzeit" ca. $5T_1$ bis $7T_1$ beträgt. Es gilt:

$$M_y(2\tau) = M_0 \cdot \exp(-2\tau/T_2) \quad (8a)$$

Man kann wieder graphisch T_2 ermitteln, indem man $\ln[M_y(2\tau)]$ gegen 2τ aufträgt; aus der Steigung erhält man T_2 .

Signalformen nach 90° - 180° und 90° - 90° - Impulsfolgen

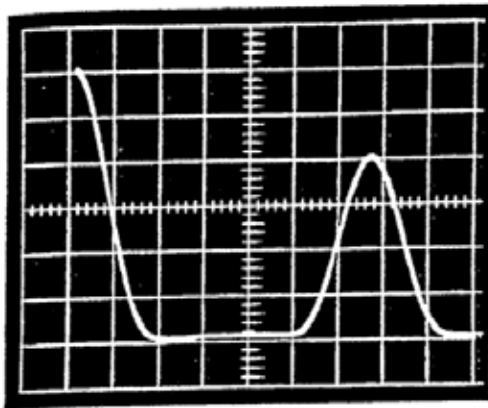


Abb. 12 Abfall und Spin-Echo, bei mittlerem T_2 , Gauß'sche Feldverteilung 90° - 180° -Folge

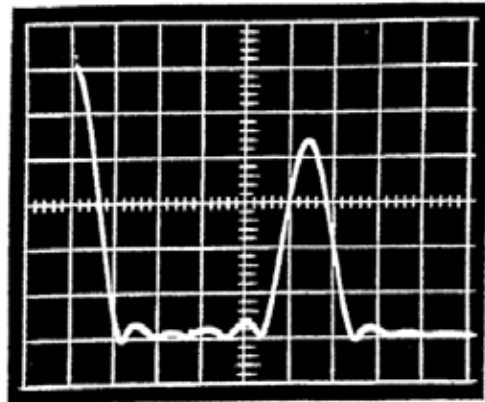


Abb. 13 Abfall und Spin-Echo, bei mittlerem T_2 , Feldgradient, 90° - 180° -Folge

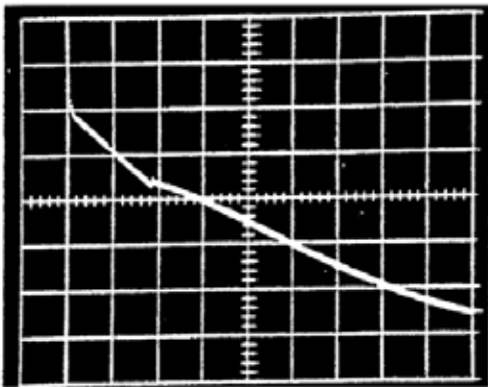


Abb. 14 90° - 180° -Folge, bei der der 180° -Impulsabstand klein gewählt wurde, der 180° -Impuls fällt in den Abfall, es ist kein Echo sichtbar

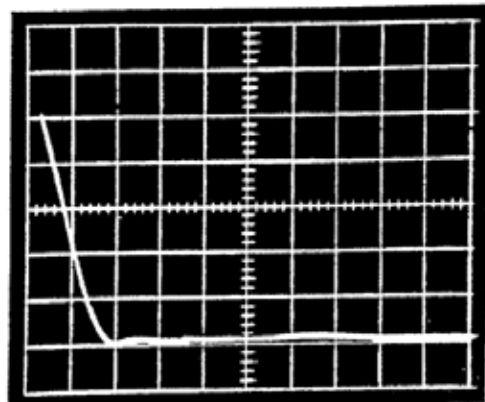


Abb. 15 90° - 180° -Folge, bei der der 180° -Impulsabstand zu groß gegen T_2 gewählt wurde. Das Echo ist kaum noch sichtbar.

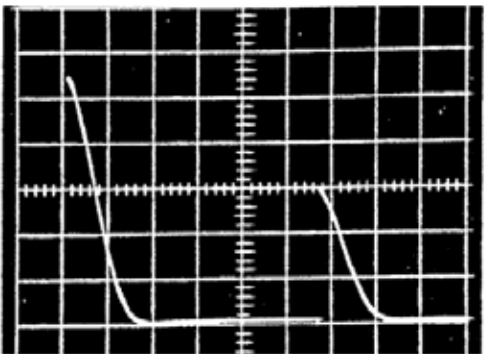


Abb. 16 90° - 90° - Folge, sichtbar ist links der Abfall nach dem ersten 90° -Impuls, rechts das zur T_1 -Messung verwendete Signal nach dem zweiten 90° -Impuls

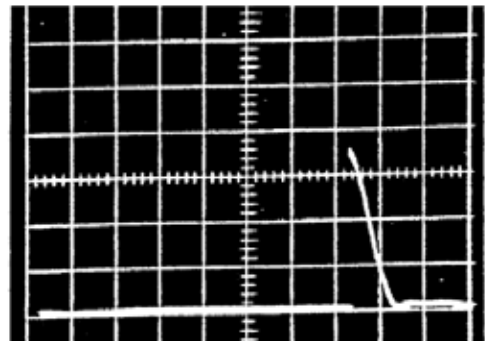


Abb. 17 Wie in Abb. 16, nur 180° - 90° -Folge, nach dem 180° -Impuls ist kein Signal sichtbar.

3. Das Impulsspektrometer

3.1 Versuchsaufbau

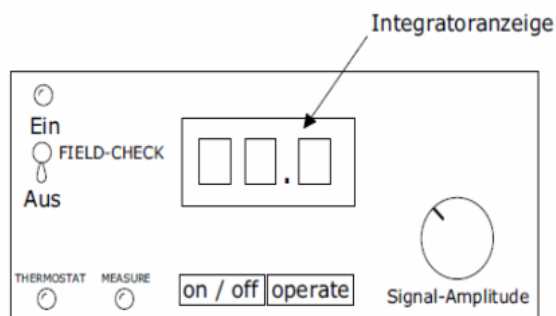
Das im Versuch verwendete Spektrometer besteht aus den drei Einheiten (Abb. 3.1)

- 3.1.1. NMR-Impulsspektrometer „Minispec p 20i“ (BRUKER, Karlsruhe)
- 3.1.2. Impulsgenerator mit Einheit zur Magnetfeldkorrektur
- 3.1.3. Digitales Oszilloskop

3.1.1 Minispec-NMR-Impulsspektrometer

Das „Minispec“-NMR-Impulsspektrometer setzt sich zusammen aus der Probenkammer, einem Permanentmagneten, sowie einer Sende- und Detektionseinheit. Der Permanentmagnet besitzt die Magnetfeldstärke $B_0 \approx 0.47$ T, die mit zusätzlichen Spulen an seinen Polkappen auf die erforderliche ^1H -Resonanzfeldstärke eingestellt werden kann (Magnetfeldkorrektur). Probenkammer und Magnet werden über einen Thermostat auf 36-37°C konstant gehalten. Der Hochfrequenz (HF)-Sender strahlt senkrecht zum Magnetfeld auf die Probe ein und arbeitet bei 20 MHz. Als Detektor dient eine Spule, die senkrecht zu Permanentmagnet und Sender angebracht ist (siehe Blockschaltbild, Kap. 3.2). Das Signal wird sowohl an ein externes Oszilloskop sowie an einen Integrator weitergegeben. Die Spannung des Integrators wird durch ein Digitalvoltmeter an der Vorderseite des Spektrometergehäuses angezeigt.

Impulsspektrometer "Minispec"



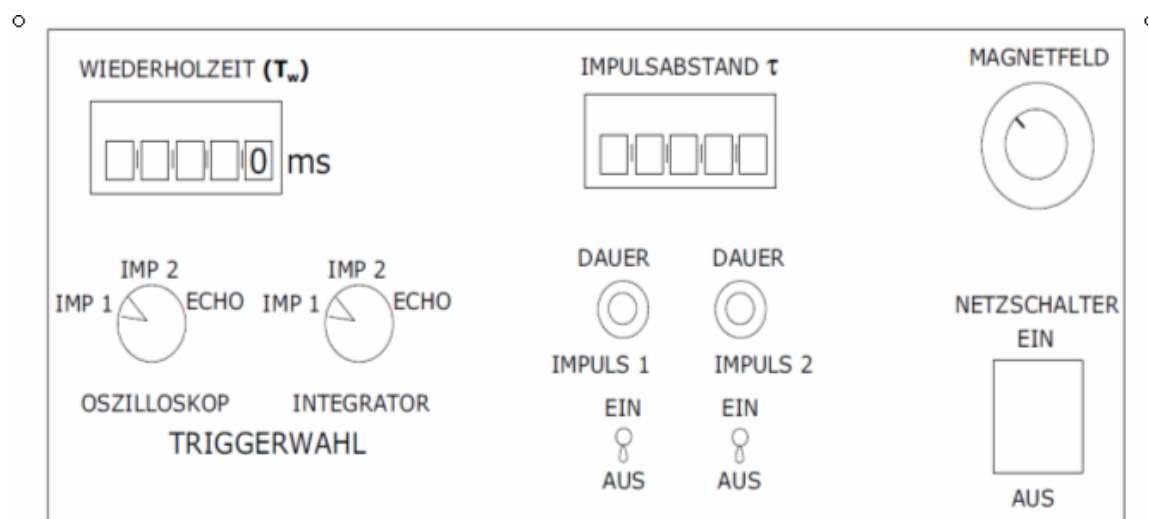
3.1.2. Impulsgenerator

In diesem Versuch sollen zwei Impulse 1 und 2 (mit variablen Impulsdauern) in einem variablen zeitlichen Abstand τ gesendet werden. Diese Impulsfolge soll nach der Wiederholzeit T_w erneut eingestrahlt werden. Zu diesem Zweck wird ein externer Impulsgenerator eingesetzt.

Die elektromagnetische Welle des HF-Senders wird mithilfe eines Schwingquarzes erzeugt. Der Impulsgenerator legt durch Öffnen und Schließen eines sogenannten HF-Tors die Länge der Impulse sowie deren Abstand fest. Die nötigen Parameter Dauer(Impuls1), Dauer(Impuls2), τ und T_w lassen sich am Impulsgenerator einstellen.

Zusätzlich liefert der Impulsgenerator Triggerimpulse (Auslöseimpulse) für das Oszilloskop und den Integrator. Diese synchronisieren den Sender mit der jeweiligen Signaleinheit. Der Zeitpunkt für das Triggersignal kann am Gerät auf den Beginn von Impuls1, Impuls2 oder dem Impuls-Echo eingestellt werden. Für den Integrator bedeutet das Triggersignal, dass er nun beginnt, die Fläche unter der Signalkurve zu integrieren.

Im Gehäuse des Impulsgenerators befindet sich (aus Platzgründen) außerdem ein Potentiometer, mit dem die Stromstärke für die Spulen zur B_0 - Magnetfeldkorrektur (siehe Abschn. 3.1.1) eingestellt werden kann.



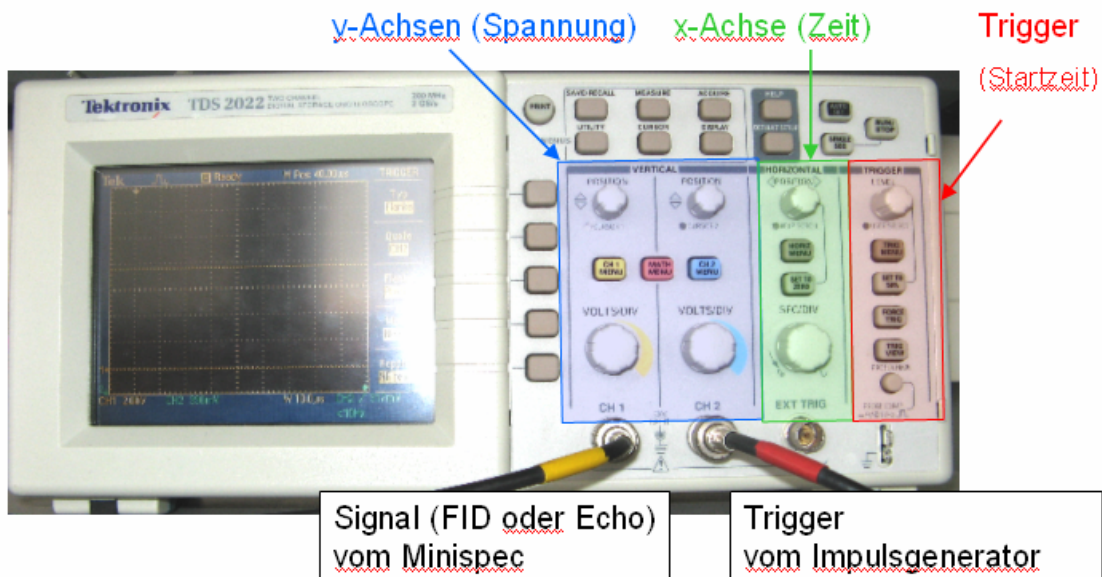
3.1.3. Oszilloskop

Zur Beobachtung des FID-Signals arbeiten wir in diesem Versuchsaufbau mit einem Zweikanaloszilloskop. Ein Zweikanaloszilloskop besitzt zwei Eingänge (CH1 und CH2), es kann zwei Signale (elektrische Spannungen) gleichzeitig als Funktion der Zeit darstellen.

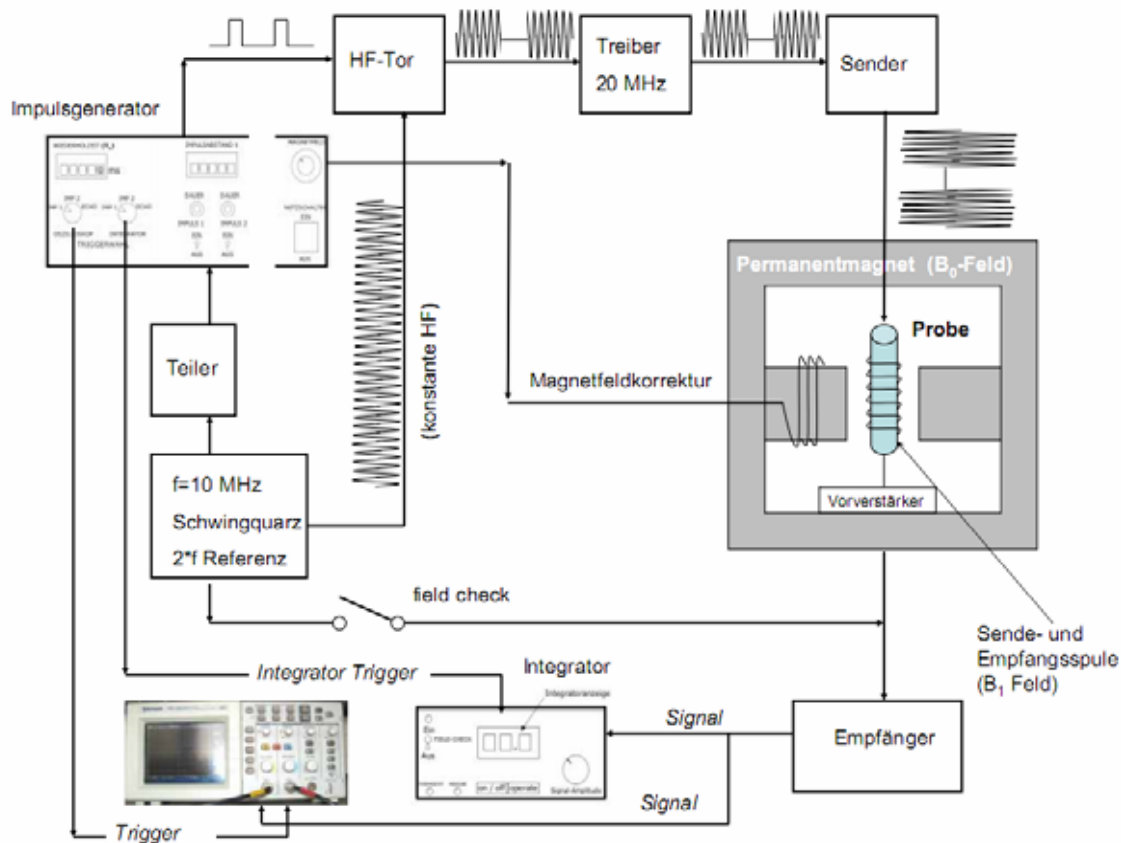
In Kanal CH1 wird das FID-Signal $M(t)$ der Probe empfangen und am Bildschirm ausgegeben, in Kanal CH2 zur Kontrolle das Triggersignal des Impulsgenerators. Die Gradierungen der x- und y-Achsen der Anzeige lassen sich über Drehknöpfe einstellen: für die x-Achse (Zeit) je nach Experiment im Bereich von μs bis ms , für die beiden y-Achsen (Spannung) gewöhnlich in V.

Wichtig ist auch die richtige Wahl des Triggers (= Startsignals), er wird mit dem Triggernümen eingestellt und hier auf CH2 gesetzt.

Eine detaillierte Einweisung in die Bedienung des Oszilloskops erfolgt durch den Assistenten.



3.2 Blockschaltbild



In dem Blockschaltbild ist die Verknüpfung der Komponenten des Versuchs dargestellt. Ein **Schwingquarz** erzeugt eine hochstabile, *kontinuierliche* Hochfrequenzschwingung von 10 MHz. Da aber HF-Impulse *variabler* Dauer benötigt werden, braucht man eine Torschaltung, das **HF-Tor**. Diese läßt das HF-Signal aus dem Schwingquarz nur dann passieren, wenn gleichzeitig aus dem **Impulsgenerator** ein Gleichspannungsimpuls anliegt. So entstehen zunächst 10 MHz-Impulse kleiner Amplitude, deren Dauer und Abstand den Werten entspricht, die man im Impulsgenerator einstellt. Im **Treiber** wird die Frequenz auf 20 MHz verdoppelt, im **Sender** wird die Spannung auf 100-200V verstärkt und auf die **Sendespule** gegeben, die die **Probe** umgibt. Dadurch wird im Bereich der Probe das magnetische B_1 -Wechselfeld (20 MHz) erzeugt, das die Kernspins anregt. Nach der Anregung mit einem oder zwei HF-Impulsen erzeugt die mit 20 MHz umlaufende makroskopische Kernmagnetisierung eine Signalspannung (ebenfalls 20 MHz) in der **Empfangsspule**. Die Spannung ist allerdings sehr klein (μV -Bereich), wird deshalb in einem **Vorverstärker** möglichst nahe der Probe verstärkt. Im **Empfänger** wird das Signal weiter

verstärkt und mit einer Diode gleichgerichtet, die 20 MHz Trägerfrequenz ist dann nicht mehr vorhanden. Das **Signal**, die positive Einhüllende des ursprünglichen 20 MHz Signals, wird auf das Oszilloskop und den Integrator gegeben. Der Integrator integriert über einen kleinen Bereich des Signals, der Wert erscheint in der Anzeige. Der angezeigte Wert ist der Signalspannung am Anfang des FID oder beim Maximum des Spin-Echos (je nach Einstellung des **Integratortriggers**, TRIGGERWAHL) direkt proportional.

Um das gesamte Spektrometer zu synchronisieren steuert der 10 MHz Schwingquarz auch den Impulsgenerator. Die Frequenz wird dazu im **Teiler** digital untersetzt, d.h. der Impulsgenerator enthält eine Art "Quarzuhr" und alle benötigten Zeitabstände (Dauer der Impulse 1 und 2) lassen sich sehr genau einstellen. Im Takt der Wiederholzeit gibt der Impulsgenerator auch Triggerimpulse ab, die zum Zeitpunkt des Erscheinens des Impulses 1, des Impulses 2 oder zum Zeitpunkt des Spin-Echos (je nach Stellung von TRIGGERWAHL) zur Verfügung stehen und an Oszilloskop und Integrator geleitet werden.

Zur Überprüfung, ob das Magnetfeld **B₀** des **Permanentmagneten** exakt auf Resonanzfeldstärke ist, dient der Schalter **Field Check**. Schließt man diesen Schalter, wird dem noch nicht gleichgerichteten Signal die 20 MHz-Grundfrequenz überlagert. Ist die Signalfrequenz, gegeben durch die Protonen-Larmorfrequenz bei dem B₀-Magnetfeld, nicht genau gleich den 20 MHz, wird die Differenzfrequenz als Schwebung auf dem Signal am **Oszilloskop** sichtbar. Mithilfe der **Magnetfeldkorrektur** kann **B₀** nun über ein Potentiometer am Impulsgenerator so angepasst werden, dass die Larmorfrequenz genau 20 MHz entspricht und keine Schwebung mehr zu beobachten ist.

3.3 Herstellung der Betriebsbereitschaft

1. Hauptschalter „ON/OFF“ + „OPERATE“ am „Minispec“ einschalten (aktiviert Magnetheizung und Messelektronik des Spektrometers.)

Hinweis für Assistenten: 2 h vor Praktikumsbeginn einschalten, sonst wird Betriebstemperatur nicht rechtzeitig erreicht.

2. Netzschalter von Impulsgeber und Oszilloskop einschalten.
3. Starteinstellungen für Impulsgeber und Oszilloskop einstellen (Tabelle T1).

T1: Starteinstellungen

Impulsgenerator	Impuls 1	Aus
	Impuls 2	Aus
	Triggerwahl Oszilloskop	Impuls 1
	Triggerwahl Integrator	Impuls 1
	Wiederholzeit T_w	300 ms
	Impulsabstand	3 ms
	Impulsdauer	Linksanschlag
Oszilloskop	CH1	1 V/DIV
	CH2	1 V/DIV
	Time	1 ms/DIV
	Triggermenu	Typ: Flanke
		Quelle: CH2
Flanke: Positiv		
	Level: 500mV	
	Modus: Normal	

4. Durchführung der Messung

Die zu messenden Proben stehen vorbereitet und beschriftet zur Verfügung.

4.1. Suche der exakten Resonanzstelle

Gemäß der Bedingung $\nu_L = \gamma B_0$ (siehe Abschn. 2) müssen Senderfrequenz und Magnetfeld in Resonanz gebracht werden. In unserem Versuchsaufbau wird dazu das Magnetfeld an $\nu = 20$ MHz angepasst.

1. Probenröhrchen mit Glycerin in die Probenkammer stellen.
2. Impuls 1 einschalten
→ Signal auf dem Oszilloskop zeigt ein FID-Signal.
3. Schalter „Field-Check“ am Minispec auf „EIN“
→ Ist die Resonanzbedingung nicht erfüllt, kommt es zu einer Schwebung auf dem FID-Signal
4. So lange am Zehngangpotentiometer „Magnetfeld“ drehen, bis keine Schwebung mehr zu sehen sind und FID-Signal einer glatten, halben Gauss-Glocke gleicht.
5. Schalter „Field-Check“ auf „AUS“.

4.2 Einstellen von T_W , sowie den 90° - und 180° -Impulsdauern

Gemäß Abschn. 2 werden für die Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 die Inversion-Recovery- (180° - τ - 90°) und die Spin-Echo-Methode (90° - τ - 180° - τ) eingesetzt. Zwischen jeder Impulsfolge muss eine Wiederholzeit $T_W = 5T_1$ bis $7T_1$ gewartet werden, um eine vollständige Relaxation der Kernspins zu gewährleisten.

Um eine geeignete Wiederholzeit zu finden, ohne T_1 bereits zu kennen, erhöht man in 50 ms-Schritten die Wiederholzeit am Impulsgenerator und beobachtet dabei die Integratoranzeige am Minispec-Gerät. Steigt dabei der Signalwert der Anzeige, ist die Wiederholzeit zu niedrig gewählt. Bleibt der Signalwert schließlich bei einer Erhöhung konstant, hat das System eine ausreichend lange Zeitspanne zur Relaxation zur Verfügung.

Die Wiederholzeit muss für jede Probe (auch jede einzelne der CuSO_4 -Lösungen) vor Messbeginn neu eingestellt werden. Das gilt auch für die Bestimmung der Potentiometerstellung des 90° - und des 180° -Impulses für beide Impulse 1 und 2. Hier geht man wie folgt vor:

1. Impuls 1 einschalten, Triggerwahl für Oszilloskop und Integrator auf Impuls 1 stellen.
2. Der 90° -Impuls ist gemäß des Versuchsaufbaus und Abschn. 2 der Nachweisimpuls
→ Solange an der Potentiometerschraube drehen, bis das erste Signalmaximum auf der Integratoranzeige erreicht ist.
3. Stellung der Schraube notieren (zum schnellen Wiederfinden der Position bei der Messung und zum Errechnen des effektiven Magnetfelds B_1).
4. Der 180° -Impuls besitzt gemäß Abschn. 2 keine Quermagnetisierung
→ Potentiometerschraube weiter drehen, bis das erste Minimum (typischer Wert 0,2-0,3 V) erzielt wird und abermals Stellung notieren.
5. Impuls 1 ausschalten und Impuls 2 zuschalten.
6. Die selbe Prozedur für Impuls 2 wiederholen. Dabei auch die Triggerwahl auf Impuls 2 anpassen und beide Positionen des Drehpotentiometers notieren.

Die am Zehngangpotentiometer angezeigten Werte sind kein exaktes Maß für die wahre HF-Impulsdauer. Die Position am Linksanschlag beträgt grob $1 \mu\text{s}$, Stellung „4“ ca $4 \mu\text{s}$, „5“ ca. $15 \mu\text{s}$ und „10“ ca. $30 \mu\text{s}$ (nötig für Auswertung!)

4.3 Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 von Glycerin

Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxation T_1 von Glycerin wird die Impulsfolge 180° - τ - 90° eingestellt. Dabei wird der FID in Abhängigkeit vom Impulsabstands τ gemessen. Als Wiederholzeit eignen sich 300 ms. Insgesamt sollten 12-18 unterschiedliche Messwerte aufgenommen werden.

1. Impuls 1 auf 180° -, Impuls 2 auf 90° -Position bringen.
2. Beide Triggerwahlschalter auf Impuls 2 stellen.
3. Für die Auswertung wird später die $M_z(\tau=0)$ benötigt. Daher Impuls 1 ausschalten.
Der Wert an der Integratoranzeige entspricht dann $M_z(\tau=0)$.
4. Impuls 1 wieder zuschalten.
5. Nun Impulsabstand τ startend von 3 ms in 3 ms-Schritten erhöhen und den zugehörigen Wert am Integrator ablesen.
6. Ab 20 ms in 5 ms-Schritten erhöhen.
7. Ab 50 ms in 10 ms-Schritten ablesen (bis mit 12-18 unterschiedlichen τ -Werten Messdaten aufgenommen wurden.)

ACHTUNG: Wie aus den Ergebnissen in Abschn. 2 ersichtlich, durchlaufen die M_z -Werte den Bereich von $-M_0$ bis $+M_0$, der Integrator gibt jedoch immer den Betrag ohne Vorzeichen wieder. Die Werte vor dem Nulldurchgang müssen entsprechend zur Auswertung mit negativen Vorzeichen versehen werden.

Zur Messung von T_2 wird die Spin-Echo-Folge 90° - τ - 180° - τ angewendet:

1. Impuls 1 auf 90° -, Impuls 2 auf 180° -Position bringen.
2. Beide Triggerwahlschalter auf ECHO stellen.
3. Nun erhöht man den Impulsabstand in 2 ms-Schritten, bis die Werte der Integratoranzeige auf ca. 10% des Anfangswerts abgesunken sind.

Bei der Auswertung muss beachtet werden, dass das Spin-Echo den Wert $M_y(t=2\tau)$ wiedergibt.

4.4 Relaxation der Wasserprotonen in Anwesenheit paramagnetischer Ionen

Protonen in reinem H_2O haben bei 25°C eine Relaxationszeit $T_1 \approx T_2 = 3,5 \text{ s}$. Bringt man paramagnetische Ionen wie Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Mn^{2+} in Lösung, dann ändern sich die ^1H -Relaxationszeiten T_1 und T_2 des Wassers dramatisch. Dieses Phänomen ist auf das starke magnetische Dipolmoment der solvatisierten Ionen zurückzuführen, welche aus ihren ungepaarten Elektronen resultieren. Diese magnetischen Momente erzeugen am Ort der Wassermoleküle in der Hydratsphäre starke, fluktuierende Magnetfelder, die Übergänge zwischen den ^1H -Spin Energieniveaus induzieren und so eine schnellere Reaktion der Protonen bewirkt. Durch schnellen Austausch (die Aufenthaltszeit der Wassermoleküle beträgt z.B. $3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ in der Mn^{2+} Hydratsphäre und $5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ in der Cu^{2+} Hydratsphäre) können während der Messzeit selbst bei kleinen Ionenkonzentrationen viele Wassermoleküle in die Nähe eines Ions kommen, wo ihre Protonen eine schnellere Relaxation erfahren.

Eine größere Zahl paramagnetischer Ionen in der Lösung führen zu einem größeren Anteil von Hydrathüllenplätzen mit starker Relaxation. Daher ist die gemessene totale Wasserprotonen-Relaxationsrate abhängig von der Konzentration der paramagnetischen Ionen.

In der Mn^{2+} Hydratsphäre gibt es zudem die Besonderheit, dass das ungepaarte Elektron des Ions über den Hydrat-Komplex verschmiert ist und an den Ort des Wasserstoffs kommen kann. Somit gibt es eine „skalare“ Wechselwirkung zwischen Kernspin und Elektronenspin, die sich u.a. dadurch bemerkbar macht, dass T_2 der Wasserprotonen viel kürzer als T_1 wird.

Alle T_1 -Messungen werden mit dem Inversion-Recovery-Experiment aus 4.3. durchgeführt.

WICHTIG: Die Wiederholzeit muss für jede einzelne Probe neu bestimmt werden, da sonst nicht gewährleistet ist, dass das System zu Beginn der nächsten Impulsfolge bereits vollständig relaxiert ist (siehe 4.2)!

4.4.1. T_1 und T_2 einer Mn^{2+} -haltigen Wasserprobe (0,05 m $MnCl_2$ in H_2O)

T_1 wird wie in Abschn. 4.3 über das Inversion-Recovery-Experiment bestimmt.

Zur Messung von T_2 kann die Relaxationskurve direkt am Oszilloskop abgelesen werden, da das FID-Signal einer 0,05 molaren Mn^{2+} -Lösung bereits eine deutliche exponentielle Form aufweist.

1. Impuls 2 ausschalten, da hierfür keine Impulsfolge benötigt wird.
2. Triggerwahlschalter auf Impuls 1.
3. Impuls auf 90° -Impulsdauer einstellen.
4. Um Ablesefehler am Oszilloskop klein zu halten, sollten größere Signalintensitäten gewählt werden (ca. 5 Volt).
5. Als Skalierung für das Oszilloskop für CH1 1 V/div, für die Zeitachse 50 μs /DIV.
6. Die M_y -Werte des FID-Signals sollen nun punktweise in Abständen von 50 μs abgelesen werden. Dazu kann die halbe Gauss-Kurve am Oszilloskop in x- und y-Richtung verschoben werden (Drehknöpfe von CH1 und dem Zeitkanal).

WICHTIG: Bei der Auswertung beachten, dass hier direkt die Werte von $M_y(t)$ abgelesen werden, was zu einer dem Spin-Echo verschiedenen Auftragung der Messwerte führt!

4.4.2 Messung von T_1 der Wasserprotonen in Abhängigkeit der $CuSO_4$ -Konzentration

Es stehen fünf Proben unterschiedlicher $CuSO_4$ -Konzentrationen (in der Molalität m angegeben) bereit. Von allen Proben wird T_1 gemäß des Inversion-Recovery-Experiments gemessen.

4.5. Anschauungsversuch zum Phasenübergang fest-flüssig

Lange Zeit galt es als unmöglich, erfolgreiche NMR-Spektroskopie an Festkörpern zu betreiben. Aufgrund der kurzen T₂-Relaxationszeiten erhielt man sehr breite Linien in der Frequenzdomäne, sodass kleine Unterschiede in der chemischen Verschiebung oder Aufspaltung durch Kopplung nicht mehr zu erkennen waren. Viele anisotrope Effekte, die sich in einer Flüssigkeit aufgrund der molekularen Bewegung ausmitteln, bewirken im starren Festkörper zusätzliche transversale Relaxationsmechanismen, wie z.B. direkte magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Heute gibt es ein Verfahren, um auch am Festkörper hochauflösende NMR durchzuführen (MAS, *magic angle spinning*).

Im Festkörper liegen die longitudinalen Relaxationszeiten oft im Bereich von Minuten, wohingegen die transversalen Relaxationszeiten bei etwa 10⁻⁵s liegen. Diese Änderung von T₂ um mehrere Größenordnungen kann bei einem Phasenübergang von fest zu flüssig sehr gut am Oszilloskop verfolgt werden.

Im vorliegenden Versuch wird Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einem Schmelzpunkt bei 17°C verwendet. Am Arbeitsplatz stehen zwei mit DMSO gefüllte Röhrchen zur Verfügung.

1. Eines der Röhrchen mindestens 30 min in Eisbad kühlen, um vollständiges Erstarren zu gewährleisten.
2. Das andere Röhrchen verwenden, um für T₂-Bestimmung nötigen Impuls 1 auf 90° einzuregeln (vgl. Abschn. 4.4.1.).
3. T₂-Bestimmung durch Ablesen an der Oszilloskopanzeige wie bei der Bestimmung der T₂ von Mn²⁺ in Abschn. 4.4.1. Eine sinnvolle Einstellung der Zeitachse ist 0,5 ms/DIV.
4. Röhrchen mit gefrorenem DMSO abtrocknen (da sonst anhaftendes Wasser mitgemessen wird) und wie in 3. schnell vermessen (sonst taut es während der Messwertaufnahme auf). Zeitdomäne dazu auf 10 µs/DIV einstellen, Wiederholzeit auf 5 s (aufgrund der sehr langen T₁-Zeiten). Eine grobe Bestimmung von T₂ ist dabei ausreichend.
5. Den Verlauf des Phasenübergangs am Oszilloskop verfolgen. Der Auftauprozess kann mit dem Anwärmen der Probe durch die Hand beschleunigt werden.

5. Auswertung

zu 4.2:

Rechnen Sie aus der Schalterstellung an "IMPULSDAUER 1" grob die Dauer des verwendeten 90° - und 180°-Impulses aus.

Benutzen Sie die errechnete 90°- oder 180°-Impulsdauer zur Berechnung der B₁-Feldstärke des Minispec.

$$\gamma_{1H} = 2.675 \cdot 10^8 \left[\frac{\text{rad}}{\text{s} \cdot T} \right] \hat{=} 2.675 \cdot 10^4 \left[\frac{\text{rad}}{\text{s} \cdot \text{Gau\ss}} \right]$$

$$\frac{\gamma_{1H}}{2\pi} = 4.258 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{\text{s} \cdot T} \right] = 4.258 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{Hz}}{T} \right]$$

zu 4.3:

- Geben Sie eine graphische Darstellung der Abhängigkeit $\ln(M_0 - M_z(\tau))$ von τ und bestimmen Sie daraus T₁ von Glyzerin.
- Geben Sie eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Spin-Echo-Amplitude M_{y'}(2τ) von 2τ (halblogarithmisch) und bestimmen Sie T₂ von Glyzerin.

zu 4.4:

- Bestimmen Sie graphisch wie unter 4.3 die Relaxationszeit T₁ der Wasserprotonen einer 0.05 m MnCl₂-Lösung. (Man erhält hier allerdings nur wenig Messpunkte.)
- Tragen Sie die FID-Amplitudenwerte als Funktion der Zeit halblogarithmisch auf und bestimmen Sie T₂ daraus. Rechnen Sie den T₂-Wert in die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der NMR-Linie um.

- c) Die T_1 -Werte der verschiedenen wässrigen CuSO_4 -Lösungen sind zu bestimmen und die Relaxationsrate $1/T_1$ ist als Funktion der Salzkonzentration graphisch aufzutragen. Die ^1H -Relaxationsrate in der paramagnetischen Lösung kann vereinfacht wie folgt geschrieben werden:

$$1/T_1 = (1/T_1)^0 + x^+ (1/T_1)_{\text{ion}}^+ \quad (13)$$

$(1/T_1)^0$ ist die Summe der Relaxationsraten im freien Wasser und in der Solvathülle des diamagnetischen Anions und sei hier vernachlässigbar. x^+ ist der Molenbruch der Wassermoleküle, die in der Solvatsphäre des paramagnetischen Kations sitzen, $(1/T_1)_{\text{ion}}^+$ ist die ^1H -Relaxationsrate in der Solvatsphäre des Kations. Es ist:

$$x^+ = \frac{n_h^+ \cdot m \cdot M_0}{1000} \quad (14)$$

Dabei ist:

n_h^+ die Hydratationszahl des Kations, M_0 die molare Masse des Lösungsmittels, m die Molalität.

Für Wasser ist $1000/M_0 = 55.5$ und für Cu^{2+} ist $n_h^+ = 6$ und somit:

$$x^+ = \frac{6 \cdot m}{55.5}$$

Aus der im Versuch ermittelten Konzentrationsabhängigkeit von $1/T_1$ soll die Relaxationsrate $(1/T_1)_{\text{ion}}^+$ der Wasserprotonen in der Hydratsphäre des Cu^{2+} berechnet werden.

zu 4.5:

Dies ist ein Anschauungsversuch und Sie sollen im Wesentlichen nur das beobachtete Verhalten des FID beschreiben. Geben Sie jedoch noch eine Abschätzung, um welchen Faktor sich die DMSO-Linie verschmälert, wenn das feste DMSO in die flüssige Phase übergeht. Für das flüssige DMSO bei Raumtemperatur gilt grob:

$$1/T_2 = 1/T_1 = 0.3 \text{ s}^{-1}$$

Bitte allgemein beachten:

Bei den experimentell bestimmten Relaxationszeiten sollten die experimentellen Fehlergrenzen absolut angegeben werden: z.B. $T_1 = \dots \pm \dots$ s. Geben Sie auch immer die zugehörigen Relaxationsraten $1/T_1$ bzw. $1/T_2$ mit an.

6. Was man wissen sollte

- a) Physikalische Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz
(siehe Auszug aus dem Buch von H. Friebolin).
- b) Inhalt des Kap. 2 der Versuchsanleitung.
- c) Was ist die "Chemische Verschiebung"?
- d) Fourier-Transformation (Grundlagen)
- e) Wesentliche Unterschiede der NMR in Flüssigkeiten und Festkörpern.

7. Literatur

H. Friebolin: "Ein- und zweidimensionale NMR Spektroskopie" VCH, Weinheim

H. Günther: "NMR Spektroskopie", Thieme, Stuttgart

R.K. Harris: "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman, London

P.W. Atkins: "Physikalische Chemie", VCH, Weinheim.