

Eine kurze Einführung in die Physik der NMR-Spektroskopie

Das magnetische Kernmoment. Die physikalische Grundlage der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ist die Messung der Energiedifferenz, die durch die unterschiedliche Orientierung von Kernspins relativ zu einem starken, äußeren Magnetfeld entsteht. Die beobachteten Atomkerne bestehen aus Protonen und Neutronen. Sowohl Protonen als auch Neutronen besitzen einen Spin, eine abstrakte Teilcheneigenschaft, die zur Veranschaulichung oft mit dem Eigendrehimpuls makroskopischer Körper verglichen wird. Der Spin I erzeugt am Ort des Teilchens ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$

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

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis und $\hbar = h/2\pi$ das Plancksche Wirkungsquantum sind. Das magnetische Moment lässt die Atomkerne wie winzige Magnete wirken. Durch die Addition der Protonen- und Neutronenspins entsteht der Gesamtspin des Atomkerns, wobei es auch möglich ist, dass sich die Spins der Protonen und Neutronen in ihrer Summe ausgleichen. Der entsprechende Atomkern besitzt dann keinen Kernspin und auch kein magnetisches Kernmoment, wie z.B. das Kohlenstoff-Isotop ^{12}C . Der Richtungsvektor des magnetischen Momentes kann zunächst in jede beliebige Richtung zeigen. Bringt man den Atomkern jedoch in ein äußeres Magnetfeld B , so wirkt ein Drehmoment T auf das magnetische Moment, also eine Kraft, wodurch dessen Richtungsvektor in Richtung des Magnetfeldes wandert.

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2)$$

Die Energieniveaus der Kernspinzustände. Die Energie, die der Atomkern durch die Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und seinem magnetischen Moment gewinnt, ist minimal, wenn das magnetische Moment und das Magnetfeld parallel zueinander ausgerichtet sind, und maximal, wenn das magnetische Moment und das Magnetfeld antiparallel zueinander ausgerichtet sind.

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3)$$

Aufgrund von Quanteneffekten kann das magnetische Moment nicht jede Ausrichtung gegenüber dem äußeren Magnetfeld einnehmen, sondern ist auf bestimmte Werte beschränkt, die sich im allgemeinen Fall aus der Spinquantenzahl m ergeben. Die Spinquantenzahl m kann entweder ganzzahlige oder halbzahlige Werte im Bereich zwischen I und $-I$ annehmen. Im einfachsten Fall ist der Spin eines Kerns $I = 1/2$, wie z.B. für Wasserstoff- oder Fluorkerne. Folglich ist m für diese Kerne entweder $m = -1/2$ oder $m = +1/2$, was anschaulich der parallelen oder antiparallelen Ausrichtung entspricht.

Auch die potentielle Energie kann nur einige bestimmte Werte annehmen, im allgemeinen Fall also

$$E_m = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \hbar m B_0 \quad (4)$$

(Per Konvention ist das Magnetfeld B entlang der z-Achse des dreidimensionalen xyz-Koordinatensystems ausgerichtet.) Der Übergang zwischen den Energieniveaus E_m und E_{m+1} geschieht nur, wenn die Energie $E = E_{m+1} - E_m$ aufgenommen oder abgegeben werden kann. Dies kann durch das Einstrahlen einer Frequenz ν induziert werden, wenn die eingestrahlte Frequenz die Bedingung erfüllt:

$$E = h\nu = \gamma \hbar B_0 \quad (5)$$

Die Magnetisierung einer Probe. In einer makroskopischen Probe mit sehr vielen Atomkernen können keine einzelnen magnetischen Momente mehr gemessen werden, sondern man erfasst die Gesamtmagnetisierung M der Probe, die sich aus der Vektorsumme aller $\vec{\mu}$ ergibt (normiert auf das Probenvolumen V):

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (6)$$

Im thermischen Gleichgewicht werden die Energieniveaus gemäß einer Boltzmann-Verteilung besetzt. Für jedes Energieniveau ergibt sich eine Besetzungszahl P_m

$$P_m = \frac{N}{Z} \cdot e^{\frac{\gamma \hbar m B_0}{kT}} \quad (7a)$$

mit der Gesamtbesetzungszahl über alle Zustände (wieder normiert auf das Volumen V)

$$N = \frac{1}{V} \sum_{m=-I}^I N_m \quad (7b)$$

und der Summe über die Boltzmann-Faktoren aller Zustände

$$Z = \sum_{m=-I}^I e^{\frac{\gamma \hbar m B_0}{kT}} \quad (7c)$$

Durch die Summation des Produktes aus der Besetzungszahl und dem magnetischen Moment über alle Energieniveaus erhält man die Probenmagnetisierung:

$$M_z = \sum_{m=-I}^I \vec{\mu}_m \cdot P_m = \frac{N\gamma\hbar}{Z} \sum_{m=-I}^I m \cdot e^{\frac{\gamma \hbar m B_0}{kT}} \quad (8)$$

Diese Summe lässt sich prinzipiell ermitteln, jedoch verwendet man in der Praxis in der Regel die sog. Hochtemperaturnäherung. Diese gilt für den Fall, dass die thermische Energie kT sehr viel größer ist als die Energie E_m eines magnetischen Kernspinzustands. Damit wird der Exponent der e-Funktion sehr klein, so dass man die e-Funktion als $1 + E_m/kT$ annähern kann. Man erhält so das Curie-Gesetz für die Magnetisierung einer Probe in einem Magnetfeld entlang dessen Achse:

$$M_z = N(\gamma\hbar)^2 I(I+1) \frac{B_0}{kT} \quad (9)$$

Die Magnetisierung wächst also proportional mit der Stärke des äußeren Magnetfeldes, jedoch überproportional mit dem Spin I des betrachteten Atomkerns und seinem gyromagnetischen Verhältnis.

Kernmagnetische Resonanz und Energieabsorption. Die Probenmagnetisierung M_z steht im Experiment zur Verfügung, um durch Einstrahlen von Energie manipuliert zu werden. Sofern die eingestrahlte Energie die Bedingung (5) erfüllt, tritt das Phänomen der kernmagnetischen Resonanz ein und die Energie wird von der Probe absorbiert. Die genaue Lage der Resonanzfrequenz ν eines Kerns hängt zwar maßgeblich von seinem gyromagnetischen Verhältnis und dem äußeren Magnetfeld ab (siehe Gl. 5), jedoch im Detail auch von seiner elektronischen - sprich: chemischen - Umgebung. Die Elektronen in seiner Umgebung treten nämlich genauso wie der Kern mit dem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung und erzeugen - in Analogie zur Lenzschen Regel bei der Induktion - ein kleines magnetisches Gegenfeld, durch das das äußere Feld minimal, aber messbar abgeschwächt wird.

Diese Abschirmung wirkt sich in der Regel nur im Bereich von Millionstel bis Tausendstel des äußeren Feldes aus, erlaubt es aber, die chemische Umgebung der Kerne (Bindungen, Nachbaratome etc.) anhand der genauen Resonanzfrequenz zu identifizieren.

Transversale und longitudinale Relaxationsvorgänge. Durch das Einstrahlen von Energie erfährt die Magnetisierung der Probe eine Manipulation. Zusätzliche magnetische Felder wirken auf sie ein. Man sagt auch: sie wird gestört. Die Probenmagnetisierung verlässt daher ihren Gleichgewichtszustand, den Gleichung (9) beschreibt. Nach Abschalten der äußeren Störung kehrt die Probe allmählich wieder in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Dieser Prozess wird als Relaxation bezeichnet.

Die äußere Störung führt im allgemeinen zu einer Drehung der Probenmagnetisierung. In der Gleichgewichtslage ist die Magnetisierung parallel zur z-Achse orientiert (longitudinal). Durch die Drehung verändert sich dieser longitudinale Anteil und transversale Anteile (entlang der x- und y-Achse) kommen hinzu. Bei der Relaxation der Probe unterscheidet man nun zwischen dem Abklingen der transversalen

Magnetisierungen M_x und M_y und der Rückkehr der longitudinalen Magnetisierung M_z in ihren Gleichgewichtszustand. Auf die gestörte Probenmagnetisierung wirkt durch das äußere Magnetfeld wieder ein Drehmoment T (analog Gl. 2) und man gelangt zur Differentialgleichung

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (10)$$

die die zeitliche Veränderung der Magnetisierung M beschreibt. Durch Lösen der Differentialgleichung (10) erhält man folgende Gleichungen, die den zeitlichen Verlauf der Relaxation wiedergeben:

$$M_x(t) = M_x(0) \cos \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (11a)$$

$$M_y(t) = M_y(0) \sin \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (11b)$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (11c)$$

Die transversalen Magnetisierungsanteile M_x und M_y oszillieren mit der Resonanzfrequenz ω_0 der Kerne. Diese Oszillation ist durch einen exponentiellen Faktor gedämpft und klingt mit der Zeitkonstanten T_2 ab. Der longitudinale Magnetisierungsanteil kehrt hingegen ohne Oszillation mit der Zeitkonstante T_1 in seinen Gleichgewichtszustand $M_z(0)$ zurück. Man spricht von der transversalen Relaxationszeit T_2 und der longitudinalen Relaxationszeit T_1 der Probe. In der Regel ist T_2 merklich kürzer als T_1 .