# Erweiterung des FP-Versuchs "gepulste NMR" um eine cw-Komponente

Bachelorarbeit im Studiengang Bachelor of Science im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum

von Nico Schmidt

aus Castrop-Rauxel

Bochum WS10/11

## Inhaltsverzeichnis

1	$\mathbf{Ein}$	eitung	4
	1.1	Kernmagnetische Resonanz	4
	1.2	Historie	4
<b>2</b>	Phy	sikalische Grundlagen	5
	2.1	Magnetisches Kerndipolmoment	5
	2.2	Spin	5
	2.3	Kernzeemaneffekt	6
	2.4	Larmorpräzession	7
	2.5	Resonanzbedingung	8
	2.6	Resonanzabsorption	8
	2.7	Kernmagnetisierung	9
	2.8	Bloch-Gleichungen	1
3	Rela	axation 1	4
	3.1	Spin-Spin-Relaxation	4
		3.1.1 Spin-Spin-Wechselwirkung	5
	3.2	Spin-Gitter-Relaxation	6
4	Che	mische Verschiebung 1	7
•	4 1	Definition 1	7
	4.2	Ursachen der chemischen Verschiebung	7
-	T.	- -	^
9	Exp	erimentelle Anordnungen	9
	5.1	NMR in der Praxis       1	9
	5.2	Impulsverfahren - pNMR	9
	5.3	Stationare Methode - cwNMR	U
6	Ver	suchsaufbau 2	1
	6.1	Die Proben	1
	6.2	Das TeachSpin PS2-A p/cw-NMR Spektrometer	1
	6.3	cw-Einspeisung und Signaldetektion	2
7	Ver	suchsdurchführung 2	3
	7.1	Justierung	3
	7.2	Messung	5
	7.3	Auswertung	5
		7.3.1 Bestimmung der Resonanzfrequenzen und Relaxationszeiten $T_2$ 2	5
		7.3.2 Butanol	7
		7.3.3 Glycerin	8
		7.3.4 Leichtes Mineralöl $\ldots \ldots 2$	9
		7.3.5 Schweres Mineralöl	0
		7.3.6 FC-43	1
		7.3.7 FC-70	2
		7.3.8 FC-770	4
		7.3.9 HT-110	5

	7.3.10 PFPE	36	
	7.3.11 PFS-1	38	
	7.4 Diskussion	39	
8	Zusammenfassung	40	
	8.1 Fazit	40	
	8.2 cwNMR im Fortgeschrittenenpraktikum	41	
	8.3 Ausblick	42	
Α	nhang	43	
$\mathbf{A}$	Abbildungen - Übersicht und Nachweis	43	
В	B Tabellen 4		
С	Literatur	44	
D	Danksagung	46	

## 1 Einleitung

Die Arbeit hat die Nutzbarmachung der *continuous wave*-Funktionalität des PS2-A NMR Spektrometers der Firma TEACHSPIN für das Fortgeschrittenenpraktikum an der Ruhr Universität-Bochum zum Ziel.

Dazu erfolgt zunächst eine umfassende Darstellung der zugrundeliegenden Theorie und des experimentellen Aufbaus. Es wird gezeigt, dass die cwNMR zur Bestimmung der sogenannten Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  geeignet ist und der als chemischen Verschiebung bezeichnete Versatz der Resonanzen beobachtet werden kann.

Es erfolgt eine Beschreibung des Justier- und Messprozesses und schließlich die Auswertung der Beispielmessungen. Diese schließt die Berechnung der  $T_2$ -Zeiten und Betrachtung der chemischen Verschiebung für Wasserstoff- und Fluor-Proben ein.

Die gewonnenen Daten für die Relaxationszeiten  $T_2$  der <sup>1</sup>H-Proben werden dann mit denen aus der gepulsten NMR-Spektroskpie (FP-Versuch 306) verglichen.

Da das Spektrometer bereits für die gepulste Magnetresonanz im Fortgeschrittenenpraktikum Verwendung findet, erfolgt eine Diskussion, ob das cwNMR-Experiment im Rahmen des vorhandenen Versuchs als Ergänzung durchgeführt werden kann oder als eigenständiger Versuch konzipiert werden sollte.

#### 1.1 Kernmagnetische Resonanz

Zur Polarisationsbestimmung in Festkörpermaterialien hat sich die continuous wave-NMR zu einer etablierten Methode entwickelt. Seit einiger Zeit erkundet man jedoch auch die Einsatzmöglichkeiten der gepulsten NMR in der Polarisationsmessung ([KAM09], [HER10]). Die Beschäftigung mit der cw-NMR (insbesondere während des Fortgeschrittenen-Praktikums) lohnt sich dennoch aus dem Grund, dass sie zu einem vertieften Verständnis des Phänomens der nuklearen Magnetresonanz beiträgt.

## 1.2 Historie

1952 erhielten Felix Bloch und Edward Mills Purcell gemeinsam den Nobelpreis für Physik, nachdem sie mit ihren Arbeitsgruppen 1946 unabhängig voneinander den Nachweis der magnetischen Kernresonanz erbrachten. Ihre Methode der continuous wave Nuclear Magnetic Resonance (cwNMR) wurde spätestens ab 1966 durch die pulsed NMR-Methode weitgehend abgelöst, als Richard Robert Ernst und Weston A. Anderson die höheren Auflösungs- bei gleichzeitig verbesserten Rauscheingenschaften der pNMR unter Verwendung der Fourier-Transformation zeigten.

Die NMR-Technik hielt darauf Einzug in die Chemie (Nobelpreis 1991 an R. R. Ernst und 2002 an Kurt Wüthrich) und die Biologie (Nobelpreis für Medizin 2003 an Paul Christian Lauterbur und Peter Mansfield) und etablierte sich als eines der wichtigsten Hilfsmittel auf dem Forschungsgebiet der Charakterisierung verschiedenster Materialien.

Nicht zuletzt ist die nichtinvasive medizinische Diagnostik ohne Magnetische Resonanz Tomographie (MRT) heutzutage nicht mehr vorstellbar.

## 2 Physikalische Grundlagen

Das Phänomen der Magnetresonanz wird in allen Systemen beobachtet, die sowohl ein magnetisches Moment als auch ein resultierendes Drehmoment ungleich Null besitzen. Resonanz tritt immer bei Anregung des Systems mit seiner natürlichen Frequenz auf. Im Falle der *nuklearen* Magnetresonanz handelt es sich um die gyroskopische Präzessionsfrequenz (Larmorfrequenz) des magnetischen Kerndipolmoments im externen Magnetfeld.

Es ist daher zweckmäßig, mit der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften der Nukleonen zu beginnen.

#### 2.1 Magnetisches Kerndipolmoment

Atomkerne tragen, als gekoppeltes Nukleonensystem, einen Kernspin I, sofern  $I \neq 0$  und erzeugen infolge ihrer positiven Ladung ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ . Beide Vektorgrößen sind (anti-)parallel und durch das (skalare) magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  verknüpft

$$\vec{\mu} = \gamma \mathbf{I} \tag{2.1}$$

Es zeigt sich, dass  $\gamma$  für jedes Element und dessen Isotope eine charakteristische. Kerne mit großem  $\gamma$  werden empfindlich, solche mit kleinem  $\gamma$  als unempfindlich gegenüber Nachweis im NMR-Experiment bezeichnet.<sup>1</sup>

Nun muss aber die klassische (wertkontinuierliche) Vorstellung des um seine Symmetrieachse rotierenden Atomkerns zugunsten einer quantenmechanischen Betrachtung aufgegeben werden. Der Betrag des Kernspins kann nur diskrete Werte

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar\tag{2.2}$$

mit der Kernspinquantenzahl I annehmen. Damit einhergehend erfolgt die Quantisierung des magnetischen Moments

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)\hbar} \tag{2.3}$$

#### 2.2 Spin

Die Entwicklung des Konzepts des Teilchenspins wurde durch experimentelle Befunde angestoßen.<sup>2</sup> Der Quantenmechanische Formalismus zur Beschreibung der Teilcheneigenschaft des *Spins* ähnelt dem des Drehimpulses. Daher wird zur Veranschaulichung des Spins häufig das Bild eines Eigendrehimpulses herangezogen. Es sei hier aber noch einmal darauf hingewiesen, dass dem Spin keine Rotation zugrundeliegt; beim Spin handelt es sich um eine intrinsische Teilcheneigenschaft.

Bedingt durch die Substruktur der Nuleonen, setzt sich der Protonen- und Neutronen-Gesamtspin  $1/2\hbar$  als Summe von Beiträgen der Spins und Bahndrehimpulsen der Gluonen, Valenzund Seequarks zusammen. Die gegenseitige Kopplung der Nukleonenspins und deren Bahndrehimpulsen ergibt dann den Kernspin  $\vec{I}$ . Zur Unterscheidung von den Quantenzahlen der Elektronen werden in der Kernphysik Großbuchstaben verwendet.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>[FRI06, Seite 2]

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Stern-Gerlach-Versuch u.a.

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen werden <sup>1</sup>H und <sup>19</sup>F-Kerne untersucht. Im Grundzustand liegen beide mit I = 1/2 vor. Mit der Bezeichnung Spin-1/2-Teilchen ist nicht etwa der Betrag des Spins  $\vec{I}$  gemeint. I gibt vielmehr die maximale z-Komponente des Drehimpulses an, beschränkt also die Magnetquantenzahl  $M_I$ .



Abbildung 2.1: Der Protonenspin setzt sich aus dem seiner Valenzquarks (uud), Quark-Antiquarkpaare und Gluonen zusammen.

#### 2.3 Kernzeemaneffekt

Durch Anlegen eines externen statischen Magnetfelds  $\mathbf{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$  wird eine Vorzugsrichtung definiert und die Entartung in der magnetischen (Orientierungs-)Quantenzahl  $M_I$  aufgehoben. Durch Orientierung des Kernspins im Raum, nimmt dessen z-Komponente (in Feldrichtung) ein ganz- bzw. halbzahliges Vielfaches von  $\hbar$  an

$$I_z = M_I \hbar \tag{2.4}$$

Für  $M_I$  besteht dabei die Einschränkung  $M_I \in (I, I-1, ..., -I)$ , was zu (2I+1) verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins führt.

Damit wird die z-Komponente des magnetischen Moments zu

$$\mu_z = M_I \gamma \hbar \tag{2.5}$$

Abhängig von seiner Orientierung zum äußeren Feld beträgt die potentielle Energie des Dipols

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0 \qquad (2.6)$$

was mit Gleichung (2.5) führt auf

$$E_{mag} = -M_I \gamma \hbar B_0 \tag{2.7}$$

Es kommt zur Aufspaltung nach den  $M_I$ -Zuständen in die sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus. Zwischen den Niveaus sind nur Übergänge mit  $M_I \pm 1$ , erlaubt.



Abbildung 2.2: Kernzeemaneffekt eines Zweiniveausystems

Die zur Anregung des Übergangs benötigte Energie beträgt

$$\Delta E_{mag} = \gamma \hbar B_0 \tag{2.8}$$

#### 2.4 Larmorpräzession

Im externen Magnetfeld  $B_0$  wirkt ein Drehmoment  $\vec{T}$  auf den Drehimpuls des Kerns aufgrund seines magnetischen Moments

$$\vec{T} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.9}$$

Mit Gleichung (2.1) erhält man die Bewegungsgleichung des magnetischen Moments

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}) \tag{2.10}$$

Somit beschreibt für ein Zweiniveausystem mit I = 1/2 das mit dem Drehimpuls verknüpfte Dipolmoment durch seine Präzessionsbewegung einen beidseitig offenen Doppelkegel.

Durch die Einführung eines rotierenden Koordinatensystems vereinfachen sich spätere Rechnungen. [SLI90, Seite 12]



Abbildung 2.3: Präzessionsdoppelkegel

Aufgespannt wird dieses Koordinatensystem von den Vektoren j, k und l, sodass man für eine Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  für die Einheitsvektoren die Bestimmungsgleichung

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \mathbf{\Omega} \times \mathbf{i} \tag{2.11}$$

mit  $\mathbf{i} \in [\mathbf{j}, \mathbf{k}, \mathbf{l}]$  erhält.

Die Zeitableitung einer beliebigen Vektorfunktion  $\mathbf{F} = \mathbf{j}F_j + \mathbf{k}F_k + \mathbf{l}F_l$  ist dann gegeben durch

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \mathbf{j}\frac{dF_j}{dt} + F_j\frac{d\mathbf{j}}{dt} + \mathbf{k}\frac{dF_k}{dt} + F_k\frac{d\mathbf{k}}{dt} + \mathbf{l}\frac{dF_l}{dt} + F_l\frac{d\mathbf{l}}{dt}$$
(2.12)

$$= \mathbf{j}\frac{dF_j}{dt} + \mathbf{k}\frac{dF_k}{dt} + \mathbf{l}\frac{dF_l}{dt} + \mathbf{\Omega} \times (\mathbf{j}F_j + \mathbf{k}F_k + \mathbf{l}F_l)$$
(2.13)

$$= \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \mathbf{\Omega} \times \mathbf{F}$$
(2.14)

Die durch  $\delta$  gekennzeichnete Ableitung beschreibt hierbei das Verhalten von **F** innerhalb des rotierenden Koordinatensystems. Somit lässt sich die Bewegungsgleichung (2.10) des magnetischen Moments schreiben als

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B})$$

Durch Umstellen ergibt sich

=

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{B} + \vec{\Omega}) \tag{2.15}$$

Durch Einführung eines effektiven Magnetfelds

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \frac{\mathbf{\Omega}}{\gamma} \tag{2.16}$$

lässt sich Gleichung (2.15) wieder auf Gleichung (2.10) zurückführen. Lösung ist eine Präzessionsbewegung um  $\mathbf{B}_{eff}$ .

Wählt man für das statische Magnetfeld  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{l}$  aber  $\mathbf{\Omega} = -\gamma B_0 \mathbf{l}$ , sodass  $\mathbf{B}_{eff} = 0$ , dann wird gerade  $\delta \vec{\mu} / \delta t = 0$  und das magnetische Moment verbleibt starr im rotierenden Koordinatensystem, führt im Laborsystem aber eine Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega = -\gamma B_0$  durch.

Dies ist gerade die Larmofrequenz der Präzession, sodass gilt

$$\omega_L = -\gamma B_0 \tag{2.17}$$

#### 2.5 Resonanzbedingung

Die Kernresonanzmethode basiert auf der Anregung von Niveauübergängen mittels eines zusätzlichen Magnetfeldes  $B_1$ , dessen Energie

$$\Delta E = \hbar \omega_1 \tag{2.18}$$

gerade Gleichung (2.8) genügen muss, damit es mit den Kerndipolen in Wechselwirkung treten kann.Der Vergleich

$$\Delta E = \hbar \omega_1 = \gamma \hbar B_0$$

liefert die sogenannte Resonanzbedingung

$$\omega_1 = \gamma B_0 \tag{2.19}$$

Die Frequenz der eingestrahlten Welle entspricht also gerade der Larmorfrequenz (2.17) der präzedierenden Kerne

$$\omega_1 = |\omega_L| = |\gamma| B_0 \tag{2.20}$$

Offensichtlich verschwindet die Planckkonstante bereits in Gleichung (2.19), was - neben der *quantenmechanischen* - die im Folgenden vorgenommene *klassische* Behandlung der Kernresonanz rechtfertigt.

#### 2.6 Resonanzabsorption

In der NMR werden durch ein senkrecht zu  $\vec{B}_0$  angelegtes Hochfrequenzfeld  $\vec{B}_1$  Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus angeregt. Entspricht die Anregerfrequenz dabei  $\omega = \omega_L$ , so tritt Resonanzabsorption ein.

Zur Beschreibung von  $\vec{B}_1$  setzt man ein mit der Zeit oszillierendes Feld doppelter Amplitude an und nutzt dann aus, dass dieses in zwei gegenläufig rotierende Felder zerlegt werden kann.

$$\vec{B}_{HF} = 2 \ \vec{B}_1 \ \cos(\omega t) = \vec{B}_{HF1} + \vec{B}_{HF2} = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ B_1 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ -B_1 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}$$
(2.21)



Abbildung 2.4: Zerlegung des HF-Feldes  $\vec{B}_1$ 

Es lässt sich zeigen, dass nahe der Resonanzfrequenz das Feld  $\vec{B}_{HF2}$  vernachlässigt werden kann. Dazu transformiert man beide Felder in das mit  $\omega = \omega_L$  rotierende Koordinatensystem.

$$\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & \sin(\omega t) & 0 \\ -\sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$
(2.22)

$$\vec{B}_{H\tilde{F}1} = B_1 \cdot \begin{pmatrix} \cos^2(\omega t) + \sin^2(\omega t) \\ -\sin(\omega t)\cos(\omega t) + \sin(\omega t)\cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} = B_1 \vec{e}_{\tilde{x}}$$
(2.23)

$$\vec{B}_{\tilde{HF2}} = B_1 \cdot \begin{pmatrix} \cos^2(\omega t) + \sin^2(\omega t) \\ -\sin(\omega t)\cos(\omega t) + \sin(\omega t)\cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} = B_1 \cdot \begin{pmatrix} \cos(2\omega t) \\ -\sin(2\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Offensichtlich verbleibt  $\vec{B}_{HF1}$  starr im rotierenden Koordinatensystem, während  $\vec{B}_{HF2}$  eine gegenläufige Rotation mit doppelter Winkelgeschwindigkeit durchführt. Mittels Störungsrechnung kann nachgewiesen werden, dass  $\vec{B}_{HF2}$  keinen signifikanten Einfluss mehr auf das Spinsystem ausübt und daher vernachlässigt werden kann (sogenannte rotating wave approximation).

Das Gesamtfeld ergibt sich gemäß der obigen Transformation ins RKS somit zu

$$\vec{B}_{g\tilde{e}s} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{H\tilde{F}1} = \begin{pmatrix} B_1\\0\\B_0 \end{pmatrix}$$
 (2.25)

#### 2.7 Kernmagnetisierung

Im thermischen Gleichgewicht beschreibt die Boltzmann-Statistik die Verteilung der Kerne auf die verschiedenen Energieniveaus gemäß  $M_I$ .

$$P(M_I) \propto e^{-E_{mag}(M_I)/k_B T} \tag{2.26}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der  $M_I$ -Niveaus kommt es zu einer Nettopolarisation des Kernspins, sodass eine Magnetisierung erfolgt.

$$\langle I_z \rangle = \frac{\sum_{M_I=-I}^{I} \hbar \ M_I \ e^{-E_{mag}(M_I)/k_B T}}{\sum_{M_I=-I}^{I} exp^{-E_{mag}(M_I)/k_B T}} \qquad (2.27)$$

Bei Raumtemperatur kann man wegen

 $E_{mag}(M_I) < k_B T$ 

die Exponentialfunktion entwickeln, sodass man mit Gleichung (2.7) erhält

$$\langle I_z \rangle = \frac{\sum_{M_I=-I}^{I} \hbar \ M_I \ (1 + \gamma M_I B_0 / k_B T)}{\sum_{M_I=-I}^{I} 1 + \gamma M_I B_0 / k_B T}$$
(2.28)



Abbildung 2.5: Nettomagnetisierung in Feldrichtung

Für die Kernmagnetisierung ergibt sich dann<sup>3</sup>

$$\langle I_z \rangle = \frac{\gamma \hbar^2 B_0}{k_B T} \frac{\sum M_I^2}{2I+1} = \frac{\gamma \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$$
(2.29)

Bedingt durch die Verknüpfung von Kernspin und Kerndipolmoment kommt es zu einer Magnetisierung in Feldrichtung. Deren Erwartungswert  $M_z$  lässt sich nun mithilfe der Kernspinpolarisation ausdrücken, wobei n die Kernspindichte bezeichnet.

$$M_z = \sum_{i}^{n} \frac{\mu_{z,i}}{V} = n\gamma \left\langle I_z \right\rangle \tag{2.30}$$

Einsetzen von Gleichung (2.29) liefert die Magnetisierung (in Feldrichtung) im thermischen Gleichgewicht.

$$M_0 = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$$
(2.31)

Es stellt sich noch die Frage nach dem Hüllenmagnetismus, also dem Einfluss der Elektronenspinpolarisation. Tatsächlich weisen die meisten Substanzen im elektronischen Grundzustand geringe diamagnetische Eigenschaften auf<sup>4</sup>. Dazu ist der Magnetismus der Elektronen deutlich größer als der des Kerns. Dennoch kann man ihn in der NMR vernachlässigen, da der Elektronenmagnetismus *zeitunabhängig* ist und makroskopisch betrachtet nur zu einer gerinfügigen Veränderung des Gesamtfeldes führt, was durch einen Korrekturterm berücksichtigt werden kann. [LEV08]

Mikroskopisch betrachtet macht der Elektronenspin sich jedoch sehr wohl durch den Effekt der chemischen Verschiebung (siehe Kapitel 4) bemerkbar.

 $<sup>{}^{3}\</sup>sum M_{I} = 0, \sum 1 = 2I + 1, \sum M_{I}^{2} = I(I+1)(2I+1)/3$ 

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Analog zu NMR-Experimenten lassen sich mit diamagnetischen Materialien *electron spin resonance* (ESR) Experimente durchführen, wohingegen (anti-)ferromagnetische Substanzen ein weiteres Feld für NMR-Experimente bilden.

#### 2.8 Bloch-Gleichungen

Die (freie) Bewegungsgleichung (2.10) des magnetischen Moments kann nun auf die Gesamtmagnetisierung übertragen werden [SWD10, Seite 114]

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \tag{2.32}$$

Wie oben gezeigt, bildet sich im externen Magnetfeld eine Nettomagnetisierung  $M_z = M_0$  in Feldrichtung aus und für die Transversalkomponenten gilt  $M_x = M_y = 0$ . Für die Relaxation aus davon abweichenden Zuständen zurück ins thermische Gleichgewicht wählte Bloch den Ansatz:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \frac{0 - M_x(t)}{T_2} = -\frac{M_x(t)}{T_2}$$
(2.33)

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \frac{0 - M_y(t)}{T_2} = -\frac{M_y(t)}{T_2}$$
(2.34)

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}$$
(2.35)

Die hier eingeführten charakteristischen Zeitkonstanten sind die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und die transversale bzw. Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ .

Erstere trägt dem Fakt Rechnung, dass sich die Nettomagnetisierung erst nach einer charakteristischen Zeit einstellt, wenn man eine Probe in das externe Magnetfeld einbringt. Integration von Gleichung (2.35) liefert den Anstieg der Magnetisierung bis zum Gleichgewichtszustand  $M_0$ , wenn die Anfangsmagnetisierung 0 beträgt

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}})$$
(2.36)

Der Zerfall der Quermagnetisierung, bedingt durch den Verlust der konstanten Phasenbeziehung der einzelnen Momente untereinander, wird durch die Zeitkonstante  $T_2$  widergegeben. Kombiniert man nun die Bewegungsgleichung (2.32) mit den obigen Relaxationstermen, so erhält man die Bloch-Gleichungen im Laborsystem

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} 
= \gamma (M_y B_z - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_2}$$
(2.37)

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} 
= \gamma (M_z B_x - M_x B_z) - \frac{M_y}{T_2}$$
(2.38)

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \\
= \gamma(M_x B_y - M_y B_x) + \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}$$
(2.39)

Setzt man  $\vec{B}_{g\tilde{e}s}$  (2.25) in Gleichung (2.16), des effektiv im RKS wirkenden Feldes ein, so ergibt dies

$$\vec{B}_{g\tilde{e}s} = (B_0 + \frac{\omega}{\gamma})\vec{e}_z + B_1\vec{e}_{\tilde{x}}$$
(2.40)

Im rotierenden Koordinatensystem verschwindet also die Zeitabhängigkeit im  $B_1$ -Feld und die wirksame z-Komponente des externen Feldes  $\vec{B}_0$  wird um  $B_\omega = \omega/\gamma$  verringert. Bei Hochfrequenzeinstrahlung mit  $\omega = \omega_L = -\gamma B_0$  ist  $\vec{B}_{g\tilde{e}s}$  identisch mit  $\vec{B}_1$  und man erkennt durch Einsetzen in (2.32), dass die Magnetisierung eine Präzessionsbewegung um  $\vec{B}_1$  durchführt.



Abbildung 2.6: Effektives Magnetfeld im RKS und Präzession der Magnetisierung

Durch das Einsetzen des Gesamtfeldes (2.40) in die Blochgleichungen (2.37)-(2.39) und mit den Abkürzungen  $\omega_{L,1} = -\gamma B_1$  und  $\omega_{L,0} = -\gamma B_0$  kann der Übergang in das rotierende Koordinatensystem vollzogen werden.

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = (\omega - \omega_{L,0})\tilde{M}_y - \frac{\tilde{M}_x}{T_2}$$
(2.41)

$$\frac{d\tilde{M}_y}{dt} = -(\omega - \omega_{L,0})\tilde{M}_x - \omega_{L,1}\tilde{M}_z - \frac{\tilde{M}_x}{T_2}$$
(2.42)

$$\frac{d\tilde{M}_z}{dt} = \omega_{L,1}\tilde{M}_y + \frac{M_0 - \tilde{M}_z}{T_1}$$
(2.43)

Die drei gekoppelten Differentialgleichungen können unter Annahme einer *slow passage*, einem langsamen Resonanzdurchgang unter Wahrung des thermischen Gleichgewichts, gelöst werden, denn dann gilt:

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{d\tilde{M}_z}{dt} = 0$$
(2.44)

Dieser Ansatz führt auf ein algebraisches Gleichungssystem mit der Lösung:

$$\tilde{M}_x = \frac{(\omega - \omega_{L,0})\gamma B_1 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2} M_0$$
(2.45)

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2} M_0$$
(2.46)

$$\tilde{M}_z = \frac{1 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega - \omega_{L,0})^2 T_2^2} M_0$$
(2.47)

Man erhält die Gleichgewichtswerte  $\tilde{M}_x = \tilde{M}_y = 0$ ,  $\tilde{M}_z = M_0$ , wenn  $B_1 = 0$  oder wenn  $(\omega - \omega_{L,0})$  groß gegenüber den anderen Termen ist, also Anregung mit einer Frequenz weit ab der Resonanzfrequenz.

Im Falle der Resonanz existiert eine Quermagnetisierung, die in einer ortsfesten Spule eine Wechselspannung der Frequenz des rotierenden Systems induziert und damit messbar ist. Phasenempfindliche Detektionselektronik lässt die Unterscheidung zwischen  $\tilde{M}_x$  und  $\tilde{M}_y$  zu. Mit der Linienbreite

$$\Gamma = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \tag{2.48}$$

erkennt man leicht, dass sich  $\tilde{M}_x$  wie eine Dispersionskurve und  $\tilde{M}_y$  wie eine Absorptionskurve verhält.

$$\tilde{M}_x = \gamma B_1 M_0 \frac{\omega - \omega_{L,0}}{(\omega - \omega_{L,0})^2 + \Gamma^2/4}$$
(2.49)

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma B_1 M_0}{T_2} \frac{1}{(\omega - \omega_{L,0})^2 + \Gamma^2/4}$$
(2.50)



Abbildung 2.7: Dispersions- und Absorptionssignal von  $\tilde{M}_x$  und  $\tilde{M}_y$ 

Dabei gilt für ein schwaches Hochfrequenzfeld, d.h.  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ 

$$\Delta\omega = \Gamma = 2/T_2 \tag{2.51}$$

und für ein starkes Hochfrequenzfeld, d.h.  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ 

$$\Delta\omega = \Gamma = 2\gamma B_1 \sqrt{T_1/T_2} \tag{2.52}$$

 $\Gamma$  hängt hier also auch vom (manuell wählbaren)  $B_1$  ab, was zum sogenannten *power broade*ning führt.

## 3 Relaxation

#### 3.1 Spin-Spin-Relaxation

Klassisch betrachtet resultiert die Quermagnetisierung  $\tilde{M}_{xy}$  aus einer gemeinsamen (*phasen-kohärenten*) Präzession eines Teils der Kerndipolmomente auf dem Mantel des Doppelkegels. Abbildung 3.1 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Summiert man beispielsweise über die  $\tilde{y}$ -Komponenten aller Einzelspins, so erhält man die Magnetisierung  $\tilde{M}_y$ . Für deren

zeitliche Entwicklung gilt die Blochgleichung (2.35), die das Verschwinden der Quermagnetisierung beschreibt. Bleibt man im klassischen Bild, so fächert das Dipolbündel also unter Verlust seiner Phasenkohärenz mit der Zeitkonstante  $T_2$  auf. Verursacht wird die Spin-Spin-Relaxation zum einen durch Tausch des Energieniveaus zweier Kerne, was zum Verlust der Phasenbeziehung fürt. Einen noch viel größeren Beitrag liefert jedoch die Inhomogenität des externen Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  über das (endliche) Volumen der Probe. Auf ungleiche Kerne wirkt ein um  $\Delta B_0$  verschiedenes Magnetfeld, weswegen selbst chemisch äquivalente Kerne mit unterschiedlicher Larmorfrequenz präzessieren.

Man kann sich weiter überlegen, dass die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_z = M_0$  nur erreicht werden kann, wenn zuvor jegliche transversalen Komponenten abgebaut sind, weswegen  $T_1 \ge T_2$ gelten muss.



Abbildung 3.1: Quermagnetisierung

Die praktische Bedeutung der  $T_2$ -Zeiten liegt vor

allem in ihrer Beziehung zur Linienbreite der beobachteten NMR-Signale. [FRI06]

Das Absorptionssignal von  $\tilde{M}_y$  gemäß Gleichung (2.50) stellt eine Lorentz-Kurve dar, aus deren Halbwertsbreite  $\Gamma$  die Zeit  $T_2$  berechnet werden kann. Tatsächlich erhält man aber eine Zeit  $T_2^*$ , die - wie oben gezeigt - hauptächlich durch die Feldinhomogenität  $\Delta B_0$  bestimmt ist, sodass gilt

$$\Gamma_{\omega} = \frac{2}{T_2^*} \tag{3.1}$$

Die natürliche Relaxationszeit  $T_2$  ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Inhomogenität mit Hilfe von

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} - \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \tag{3.2}$$

#### 3.1.1 Spin-Spin-Wechselwirkung

Neben der transversalen Relaxation bewirkt die Wechselwirkung der Spins ein weiteres Phänomen - die Aufspaltung der Resonanzen im Spektrum. Sie sei hier anhand der <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-Spin-Kopplung erläutert. Abbildung 3.2 zeigt die Aufspaltung der beiden Protonen (a) in ein Dublett und des Protons (b) in ein Triplett.



Abbildung 3.2: Multiplettaufspaltung des Trichlorethans. Die Abbildung nimmt die ppm-Skala vorweg (vergleiche Abschnitt 4.1), die von rechts nach links zunimmt. Das magnetische Feld nimmt hingegen von links nach rechts zu.



Abbildung 3.3: Bestimmung der Multiplettasubildung

Die Multiplettausbildung ergibt sich aus der Spin-Spin-Kopplung zwischen den Protonen, die zu verschiedenen lokalen Magnetfeldern in (a) und (b) führt. Betrachtet man das Proton in (b), so hängt das lokale Feld von der Orientierung der Kernmomente der beiden Protonen (a') und (a") ab. Die möglichen Orientierungen finden sich in Abbildung 3.3 und führen zu drei verschiedenen lokalen Feldern, denen das Proton in (b) ausgesetzt ist und daher in ein Triplett aufspaltet. Man erhält das gleiche Aufspaltungsmuster, wenn man annimmt, dass das Signal von (b) zunächst aufgrund des Einflusses von (a') in ein Dublett aufspaltet und beide Komponenten unter dem Einfluss des Kernmoments (a") erneut aufspalten. Beide Dubletts überlappen sich zu einem Triplett, da die Wechselwirkung von (b) mit (a') und (a") äquivalent ist. Die sogenannte Kopp-

lungskonstante J zwischen den Protonen (b) und (a') (oder äquivalent dazu (b) und (a")) ergibt sich aus dem Linienabstand im Triplett. Im Falle des abgebildteten Trichlorethans beträgt J = 6Hz. Man beachte, dass bei dieser Näherung erster Ordnung<sup>5</sup> implizit angenommen

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Die Verschiebung  $\delta_{ab}$  ist groß gegen  $J_{ab}$ 

wird, dass die chemisch äquivalenten Protonen in (a) untereinander selbst nicht koppeln. Die Spin-Kopplung wird über die Elektronen der Bindungen vermittelt. Die räumliche Nähe zweier Kerne führt daher nicht zwangsläufig zu der mit der Spin-Wechselwirkung verbundenen Multiplettausbildung.

Die Kopplungskonstante J ist *unabhängig* vom angelegten Feld und die Beobachtung von Multipletts daher unverkennbar nützlich bei der Zuordnung von Resonanzsignalen zu Kernpositionen in der chemischen Struktur.

#### 3.2 Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation beschreibt den stetigen (exponentiell verlaufenden) Aufbau bzw. die Regeneration der durch die Boltzmann-Verteilung gegebenen Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  im statischen externen Magnetfeld  $B_0$  gemäß Gleichung (2.35). Als Gitter wird hierbei die molekulare Umgebung des beobachteten Kerns bezeichnet. Letzendlich geht die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Besetzungsniveaus durch verschiedene Relaxationsmechanismen in thermische Energie über. Der Prozess ist daher nicht energieerhaltend.

Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  kommt im Allgemeinen das sogenannte *inversion recovery experiment* aus der pNMR-Spektroskopie zum Einsatz. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei [WIE09].

## 4 Chemische Verschiebung

#### 4.1 Definition

Bisher wurde ausschließlich eine direkte Wechselwirkung zwischen den Kerndipolen und den angelegten Magnetfeldern angenommen. Dies entspricht jedoch nicht vollständig den Tatsachen. Aufgrund magnetischer Abschirmungseffekte wirkt am Kernort ein Magnetfeld, das entsprechend einer Abschwächungskonstante  $\sigma$  verringert ist.

$$B_{wirk} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0 \tag{4.1}$$

Damit verändert sich aber auch die Resonanzbedingung aus (2.19) und ergibt sich zu

$$\omega_1 = \gamma (1 - \sigma) B_0 = \gamma B_{wirk} \tag{4.2}$$

was dazu führt, dass Kerne aufgrund ihrer unterschiedlichen Abschirmung getrennte Resonanzsignale im Spektrum zeigen.

Dies wird als chemische Verschiebung  $\delta$  bezeichnet und relativ zu einer Referenzsubstanz angegeben, da die Resonanzfrequenz wie oben gezeigt mit dem externen Magnetfeld variiert.

$$\delta_{Substanz} = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Reverenz}}}{\nu_{\text{Reverenz}}}$$
(4.3)

Man gibt die chemische Verschiebung zweckmäßiger Weise in parts per million an.

$$\delta_{\text{Substanz}}[\text{ppm}] = \frac{\Delta\nu}{\nu_{\text{Referenz}}} \frac{[\text{Hz}]}{[\text{MHz}]}$$
(4.4)

#### 4.2 Ursachen der chemischen Verschiebung



Abbildung 4.1: Zur magnetischen Anisotropie

Eine maßgebliche Rolle bei der magnetischen Abschirmung in Molekülen spielt die Elektronendichteverteilung. Substituenten beeinflussen dabei ebenso die chemische Verschiebung wie die magnetische Anisotropie (Carbonylgruppe, C,C-Doppel- und Dreifachbindung) und die Elektronegativität von Nachbarn beobachteter Kerne. Es sind weiterhin intermolekulare Wechselwirkungen an der Abschirmung beteiligt.

Zur Bestimmung des Einflusses der Elektronendichteverteilung nimmt man an, dass das externe Feld  $B_0$  in der Elektronenhülle einen Strom induziert, dessen Gegenfeld zur Abschwächung des externen führt. Für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen gelingt die theoretische Vorhersage des diamagnetischen Abschirmungsterms  $\sigma_{dia}$  gut, versagt aber schon bei schweren Atomen und ist für Moleküle nutzlos. Man bedient sich dabei eines Korrekturterms  $\sigma_{para}$ , der paramagnetischen Abschirmungskonsante. Ihr Vorzeichen ist dem der diamagnetischen Abschirmung entgegengesetzt. Den-

$$\sigma_{\rm dia} > \sigma_{\rm para} \tag{4.5}$$

sodass die Gesamtabschirmung immer positiv bleibt.

noch gilt

Daneben müssen jedoch weitere Größen zur Bestimmung der Abschirmungskonstante  $\sigma$  berücksichtigt werden:

- magnetische Anisotropie von Nachbargruppen  $\sigma_N$
- Ringstromeffekt bei Aromaten  $\sigma_R$
- elektrischer Effekt  $\sigma_e$
- intermolekulare Wechselwirkung  $\sigma_i$  (z.B. Wasserstoffbrücken)

Damit ergibt sich die Abschirmungskonstante als Summe der Einzelbeiträge zu

$$\sigma = \sigma_{\rm dia} + \sigma_{\rm para} + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_i \tag{4.6}$$

Wegen ihrer Bedeutung für die unten beschriebenen Messungen soll hier näher auf die magnetische Anisotropie  $\sigma_N$  und auf den Ringstromeffekt  $\sigma_R$  eingegangen werden.

Die magnetische Anistropie vieler Moleküle führt zu unterschiedlichen Suszeptibilitäten in den drei Raumrichtungen. Daraus folgen unterschiedliche induzierte magnetische Momente und die Kernabschirmung hängt von seiner Orientierung zum Restmolekül ab. Der Effekt ist in Abbildung 4.1 für die C,O-Doppelbindung und die C,C-Einfachbindung dargestellt, gilt aber auch für die C,C-Doppelbindung. Die Abschirmung ist in den mit + gekennzeichneten Bereichen stärker, in den mit - gekennzeichneten Bereichen schwächer. Bei der C,C-Dreifachbindung sind hingegen die Bereiche für Abschwächung bzw. Verstärkung des Magnetfelds vertauscht. Der Ringstromeffekt wird von delokalisierten  $\pi$ -Elektronen in aromatischen Verbindungen



Abbildung 4.2: Abschirmung durch den Ringstromeffekt. Senkrecht zur Ringebene ist die Abschirmung stärker (+), in der Ebene ist sie schwächer (-).

getragen und ist offensichtlich abhängig vom Winkel des Aromatrings zum Magnetfeld. Die Abbildung 4.2 zeigt, wie die Abschirmung senkrecht zum Ring größer, in der Ringebene aber schwächer ist. Da Moleküle in Lösungen in Bewegung sind, misst man im Experiment einen Mittelwert.

In den unten beschriebenen Messungen werden auch die chemischen Verschiebungen von Kohlenwasserstoffverbindungen (CH<sub>n</sub>) untersucht. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Substitution von <sup>12</sup>C durch <sup>13</sup>C nur eine kleine Verschiebung der <sup>1</sup>H-Resonanzen bewirkt. [FRI06]

Die Interpretation der Resonanzspektren ist eine nichttriviale Aufgabe und erfordert Erfahrung. Es existiert allerdings eine umfangreiche Fachliteratur mit tabellierten chemischen Verschiebungen, die zur Hilfe herangezogen werden kann.

## 5 Experimentelle Anordnungen

#### 5.1 NMR in der Praxis

Die nukleare Magnetresonanz-Methode bedient sich der Manipulation der Kerndipolmomente. Aus diesem Grund kommen alle stabilen Kerne mit Kernspin  $I \ge 1/2$  für NMR-Untersuchungen in Frage. Kernelement eines jeden NMR-Aufbaus ist der Magnet zur Erzeugung des stati-



Abbildung 5.1: Kernelement des NMR-Versuchs ist der Magnet mit eingelassenem Probenkopf

onären Feldes und der darin eingelassene Probenkopf. Letzterer besteht aus einer Spule, in der die zu untersuchende Probe platziert wird. Die Spule erfüllt dabei zwei Aufgaben. Zum einen wird mittels ihrer Hilfe das Hochfrequenzwechselfeld in die Probe eingestrahlt, zum anderen dient sie der Detektion der späteren Probensignale. Dieses Verfahren wird als Purcell-Methode bezeichnet im Gegensatz zur Bloch-Methode, bei der Sender- und Empfängerspule getrennte Bauteile sind. Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene NMR-Techniken.

#### 5.2 Impulsverfahren - pNMR

Beim Impulsverfahren wird nur für eine kurze Zeit das Hochfrequenzfeld mit der Larmorfrequenz eingestrahlt (tatsächlich handelt es sich um ein schmales Frequenzband mit einer Breite proportional zum Inversen der Pulsdauer  $t_p$ ), sodass  $B_{eff} = B_1$ . Dann präzediert die Magnetisierung um  $B_1$  und der Präzessionswinkel (auch Impulswinkel genannt) ergibt sich mit Einstrahlzeit  $t_p$  zu

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \tag{5.1}$$

Die dadurch erzeugte Quermagnetisierung  $M_{xy}$  induziert in der Spule eine (Signal-)Spannung, das sogenannte FID<sup>6</sup>-Signal.

Das aus dem FID mittels (Fast-) Fourier-Transformation gewonnene Signal ermöglicht aufschlussreiche Untersuchungen des Probenmaterials. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf die Ausführungen bei [WIE09] verwiesen.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Free Induction Decay

#### 5.3 Stationäre Methode - cwNMR

Bei dieser Methode wird kontinuierlich ein Hochfrequenzfeld mit kleiner Amplitude eingestrahlt. Die durch die Gleichung (2.19) bestimmten Resonanzen werden dann entweder durch Variation eines zusätzlich zu  $B_0$  zugeschalteteten Magnetfelds (continuous wave, field-sweep) oder durch Veränderung der Frequenz von  $B_1$  (continuous field, frequency-sweep) durchfahren.



Abbildung

Brücke

Im Resonanzfall verändert sich die Magnetisierung der Probe und damit die Induktivität der Spule. Daraus resultiert eine Leistungsänderung des aus Spule und Kapazitäten bestehenden Schwingkreises, die bei der sogenannten *Q-Meter-Technik* als Messsignal dient.

Es ist andererseits möglich, durch Verwendung einer Purcell-Brücke die Senderspannung zu kompensieren und eine Signalspannung  $U_r$  proportional zur Induktion zu messen. Die Quermagnetisierung induziert in der Spule eine Spannung, die leicht zu berechnen ist [SCH10].

5.2: Purcell- Im Probenvolumen entsteht aufgrund der Magnetisierung  $\overline{M}$  des Probenmaterials das Magnetfeld

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{M} \tag{5.2}$$

wodurch in der Spule ein magnetischer Fluss  $\Phi$  erzeugt wird.

$$\Phi = C\eta B_x \tag{5.3}$$

Die Konstante C fasst Windungszahl und Spulenfläche zusammen, mit  $\eta$  wird der Füllfaktor bezeichnet. Er gibt das Verhältnis von Probenvolumen zu Spulenvolumen an. Im Laborsystem ist die x-Komponente der Magnetisierung gegeben durch

$$M_x(t) = \tilde{M}_x \cos(\omega t) - \tilde{M}_y \sin(\omega t)$$
(5.4)

Die Induktionsspannung lässt sich durch die drei obigen Formeln ausdrücken

$$U_i = -\frac{d\Phi}{dt} = C\eta\mu_0\omega(\tilde{M}_x\sin(\omega t) + \tilde{M}_y\cos(\omega t))$$
(5.5)

Mittels Lock-In-Verfahren (vgl. FP 102 [HER09]) kann durch Wahl der Phase zwischen dispersivem  $\tilde{x}$ - und absorptivem  $\tilde{y}$ -Anteil gewählt werden.

Ein prinzipielles Schaltbild einer cwNMR-Apparatur ist in Abbildung 5.3 widergegeben. Der Hochfrequenz-Generator versorgt über die Purcell-Brücke die Spule. Dessen Referenzsignal dient dem nachgeschalteten HF Lock-In-Verstärker zur Auswahl der Quadraturkomponenten, sodass am Ausgang eine Gleichspannung proportional zu  $\tilde{M}_x$  bzw  $\tilde{M}_x$  anliegt.

Man erkennt im Schaltplan einen Niederfrequenz-Lock-In-Verstärker. Dieser dient einer weiteren Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Mit einer gegen die NMR-Linie kleinen Oszillationsamplitude wird das externe Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  moduliert. Das entsprechende Referenzsignal sorgt anschließend dafür, dass den NF Lock-in nur Signale mit passender Phase und Frequenz passieren.



Abbildung 5.3: Schaltungsskizze eines cwNMR-Aufbaus

## 6 Versuchsaufbau

#### 6.1 Die Proben

Als Proben stehen flüssige Wasserstoff- und Fluorverbindungen zur Verfügung. Beide Kernsorten, <sup>1</sup>H und <sup>19</sup>F, besitzen im Grundzustand einen Spin 1/2 und ihre Larmorfrequenzen weichen um nur wenige Prozent voneinander ab.

Beide Elemente gehen ähnlich viele Verbindungen ein und liefern somit viele Vergleichsdaten für die Strukturaufklärung. Die Spektren von <sup>19</sup>F sind mit wenigen Ausnahmen jedoch wesentlich einfacher zu interpretieren als die von <sup>1</sup>H. Dies liegt darin begründet, dass für Fluor sowohl Ringstromeffekte als auch magnetische Anisotropie wesentlich geringeren Einfluss ausüben. Zusätzlich ist der Bereich der chemischen Verschiebung deutlich größer als in der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, sodass die Trennung einzelner Signalgruppen schärfer ist. Während in der

	Kernspin I / $\hbar$	Häufigkeit	$\gamma/\mathrm{radT^{-1}s^{-1}}$
$^{1}\mathrm{H}$	1/2	99,9885%	2,675222099(70)
$^{19}$ F	1/2	100%	2,516847907(66)

Tabelle 6.1: Eigenschaften der untersuchten Kerne

<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie im Allgemeinen die Substanz Tetramethylsilan (TMS, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Si) als Referenz ( $\delta = 0$ ) der Probe hinzugefügt wird, verwendet man in der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie in der Regel flüssiges Chlortrifluormethan (CFC-13) als externen Standard.

#### 6.2 Das TeachSpin PS2-A p/cw-NMR Spektrometer

Der Versuch besteht aus drei Bauteilen, dem *Permanentmagneten* mit eingebautem Hochfrequenzschwingkreis, dem *PS2 Controller* mit Temperatur- und Feldgradientensteuerung, sowie dem *Mainframe*, der wiederum vier Funktionsmodule und die Stromversorgung enthält. Die Messwerte können schließlich an einem Oszilloskop dargestellt werden, wobei jedoch auch die softwaregestützte Auswertung durch Anschluss eines PCs möglich ist.

#### 6.3 cw-Einspeisung und Signaldetektion

Abbildung 6.1 zeigt den *Receiver* im Betriebsmodus für die continuous wave-Spektroskopie. Alle ungenutzten Verbindungen (z.B. am Pulseprogrammer) müssen gelöst sein, insbesondere muss das Kabel für den RF-Puls entfernt werden und es sollten keine Kabel nur einseitig angeschlossen sein, da sonst störende Reflexionen an den offenen Enden auftreten können. Am *Pulse Programmer* sollten beide Pulse ausgeschaltet sein.



Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Receivers

In der cwNMR wird das Blanking nicht benötigt und wegen der geringen Signalamplituden können beide gekreuzten Dioden als sperrend betrachtet werden.

Herzstück der cw-Einspeisung ist der 20dB-Richtkoppler (in der Abbildung erkennbar durch die Kennzeichnung seiner als Tore A, B, C und D bezeichneten Ein-/Ausgänge). Es handelt sich dabei um ein Bauteil aus der Hochfrequenztechnik, dass die Signaleamplitude in Abhängig von ihrem Eingangstor auf die anderen Tore aufteilt.

Im *Receiver* wird der Richtkoppler als sogenannter *Reflektor* betrieben. Gerade 1% der Energie des Hochfrequenzsignals erreicht über Tor A die Probenspule. Tor C ist mit dem charakteristischen Widerstand der Koaxialkabel (50  $\Omega$ ) abgeschlossen, sodass keine Signalreflektion auftritt, und absorbiert 99% der Hochfrequenzenergie.

Ist der Schwingkreis bei eingesetzter Probe so justiert (vergleiche Abschnitt 7.1), dass sein Widerstand gerade dem Eingangswiderstand des Tores A entspricht, findet dort keine Reflektion statt und entsprechend liegt kein Signal an Tor B an, über das die Detektoren angeschlossen sind.

Während eines field-sweeps ändert sich dagegen die Magnetisierung der Probe und damit verknüpft schließlich die Impedanz des Schwingkreises (es sei hier auf die Ausführungen bei [BER10, Abschnitt 4.3.1] verwiesen). Nun tritt Reflektion an Tor A auf und ein Signal wird an Ausgang B ausgekoppelt und kann anschließend von der Messelektronik aufgezeichnet werden.

## 7 Versuchsdurchführung

#### 7.1 Justierung

#### 1. Optimierung der Feldhomogenität des Magneten

Um optimale Messergebnisse zu erhalten, muss mithilfe der Feldgradienten die Homogenität des Magnetfelds  $B_0$  optimiert werden. Dies wird mit der bei [WIE09] beschriebenen Methode erreicht.

Zuerst müssen die Module mit Koaxialkabeln untereinander verbunden werden:

- Blanking In (Receiver) Blanking Out (Pulse Programmer)
   Zur Aktivierung des Blankings muss der Kippschalter auf On gestellt werden. Der zugehörige Drehregler sollte auf etwa 75% eingestellt werden.
- Ref In (Receiver) Rev Out (Synthesizer)
- I und Env Out (Receiver) Oszilloskop (Channel 1 und 2)
- Pulse In I und Q (Synthesizer) Pulse Out I und Q (Pulse Programmer)
- Pulsed RF In (Receiver) Pulsed RF Out (Synthesizer)
- am Ausgang *Sync Out (Pulse Programmer)* liegt das entsprechende Trigger-Signal für das Oszilloskop an

Am Synthesizer wird eine Frequenz von Fc = 21,6MHz eingestellt, der Bandpassfilter am *Receiver* auf p und die Verstärkung des VGA<sup>7</sup> per Drehknopf (*Gain*) auf 75% eingestellt. Am Pulse Programmer wird dann ein Puls der Länge A\_LEN = 2,50 $\mu$ s mit der Periode 0, 1–1s erzeugt und mit Hilfe der *Pickup Probe* der Schwingkreis durch Abstimmung der Kapazitäten justiert. Auf dem Oszilloskop (1 $\mu$ s / div) ist bei korrekter Justierung ein Signal mit einer Spitze-Spitze-Spannung von 40V zu sehen.

Fc	21,6 MHz
$A_{-}LEN$	$3,2~\mu{ m s}$
Р	$1 \mathrm{s}$
x	-6,49
у	+2,48
Z	+0,29
$z^2$	-2,01

Tabelle 7.1: Apparatureinstellungen zur Optimierung der Feldhomogenität. Temperaturbedingt können davon abweichende Werte gefunden werden.



Abbildung 7.1: Maximiertes Signal des leichten Mineralöls

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Variable Gain Amplifier

Jetzt wird die Temperaturkontrolle des PS2-Controllers eingestellt und die Regelkreise werden geschlossen. Danach wird die Pickup Probe durch eine Probe leichtes Mineralöl getauscht und dessen Einhüllende (Env) auf dem Oszilloskop beobachtet. Jetzt werden die Feldgradienten so eingestellt, dass ein maximales FID erreicht wird. Die Feldhomogenität ist nun optimiert.

#### 2. Justierung des Schwingkreises

Für die cwNMR müssen die Verbindungen der Module untereinander verändert werden.

- cw In (Receiver) cw Out (Synthesizer) und Einstrahlung des HF-Feldes mit darüberliegendem Kippschalter aktivieren
- Ref In (Receiver) Rev Out (Synthesizer)
- I bzw Q Out (Receiver) Oszilloskop (Channel 1 bzw 2)
- sweep In (Synthesizer) Swp I/O (Lock-In/Sweep-Module)
- Trig I/O (Lock-In/Sweep-Module) Oszilloskop (Ext. Trig. oder Channel 3/4)

Je nach Probenart wird am *Synthesizer* die entsprechende Frequenz Fc für Protonen bzw. Fluorkerne gesetzt, Cw PwR wird auf einen Wert zwischen -25 und -22 dBm eingestellt. Es wird nun ein frequency-sweep mit eingesetzter Probe (!) durchgeführt. Dazu sind die Parameter SwEEP am *Synthesizer* auf 1kHz/V und SwP MD am *Lock-In/Sweep-Module* auf RS 1Hz einzustellen.

Auf dem Oszilloskop werden nun die beiden Kanäle 1 und 2 (d.h. I und Q-Ausgang des *Receivers*) im x-y-Modus dargestellt (synchronisiert über das Signal des *Trig I/O*-Ausgangs).



Abbildung 7.2: Abgeschlossene Justierung für <sup>1</sup>H-Kerne. Das Resonanzsignal liegt in der x-Ebene.



Abbildung 7.3: Justierug für <sup>19</sup>F-Kerne. Durch die Option REF PHASE des *Synthesizers* kann die Figur noch auf der x-Achse platziert werden.

Nun wird wiederholt die Frequenz hochgeregelt und die Kondensatoren werden so justiert, dass sich auf dem Oszilloskop eine geschlossene Schleife ergibt, die möglichst nah am Nullpunkt liegt. Die Resonanz ist als kleine Ausbuchtung an der Schleife erkennbar (bei entsprechender Wahl der Option VOLTS / DIV am Oszilloskop) und sollte symmetrisch platziert

werden. Kann die Resonanz nicht gefunden werden, muss in die andere Richtung der ursprünglich eingestellten Frequenz Fc gesucht werden (also Fc heruntergeregelt werden und die Prozedur gleichermaßen durchgeführt werden).

#### 7.2 Messung

Beim Messprozess wird ein *field-sweep* durchgeführt. Dazu wird am *Synthesizer* die Option SWEEP auf 0kHz/V eingestellt. Am *Synthesizer* wird SWP MD auf Auto gestellt. Die Modulation des Magnetfelds wird mit MOD AMP geregelt (zwischen 0 und 2,5 mG). Das zu durchfahrene Magnetfeld kann mit SWP AMP festgelegt werden. Dabei können mit 0,313G in einem Sweep mit der Dauer von 100s (DURATION) alle Resonanzen der Proben mit guter Auflösung erfasst werden.

Das schwache Signal des Q-Ausgangs (*Receiver*) wird auf einen der Lock-Ins des *Lock-In/Sweep*-Modules gelegt und kann so mit den Parametern REF PHASE und GAIN des *Lock-In-Moduls* bearbeitet werden.

Der Ausgang des Lock-Ins wird dann auf das Oszilloskop gelegt und als x-y-Anzeige gegen das Signal des Sweep I/O-Ausgangs dargestellt.



Abbildung 7.4: Dispersionssignal des leichten Mineralöls



Abbildung 7.5: Absorptionssignal von Butanol

Die Menüoption H des *Lock-In/Sweep-Moduls* erlaubt es, durch die Erzeugung eines zusätzlichen Magnetfeldes der angegebenen Stärke, das Resonanzsignal im gesweepten Feldbereich zu verschieben bzw. es überhaupt in diesen Feldbereich hineinzubewegen. Durch Veränderung der REF PHASE kann nun das Absorptionssignal ausgewählt und vermessen werden.

#### 7.3 Auswertung

#### 7.3.1 Bestimmung der Resonanzfrequenzen und Relaxationszeiten T<sub>2</sub>

Bei der Messung erhält man einen Graphen mit der Signalspannung in Abhängigkeit von der Zeit. Zu jedem Zeitpunkt t<br/> des field-sweeps kann nun die entsprechende Feldstärke des Felde<br/>s $B_{\rm sweep}$ aus den Daten für DURATION D und AMPLITUDE A berechnet werden.

$$B_{\text{sweep}} = \frac{A}{D} \cdot t \tag{7.1}$$

Durch Fitten einer Lorentzkurve erhält man dann die Halbwertsbreite  $\Gamma_G$  in Einheiten von Gauss. Im Nulldurchgang des sweeps herrscht nur das äußere Magnetfeld  $B_0$  und die Kerne präzedieren mit ihrer Larmorfrequenz. Zu jeder Feldstärke  $B_{\text{sweep}}$  kann dann die entsprechende Resonanzfrequenz, relativ zur eingestrahlten Hochfrequenz, gefunden werden durch

$$\nu_0 = \frac{Fc}{B_0 + H} \cdot B_{\text{sweep}} \tag{7.2}$$

wobei Fc die Synthesizerfrequenz (Frequenz der Kernpräzession),  $B_0$  das externe und H das Zusatzmagnetfeld sind. Die Umrechnung der Halbwertsbreite  $\Gamma_G$  in eine Frequenzbreite erfolgt durch

$$\Gamma_{\nu} = \Gamma_G \cdot \frac{Fc}{B_0 + H} \tag{7.3}$$

Die Stärke des im Versuch verwendeten Magneten kann aus der auf dem Spektrometer angegebenen<sup>8</sup> Resonanzfrequenz für Protonen bestimmt werden zu

$$B_0 = 21, 6 \text{MHz} \cdot \frac{2\pi}{\gamma_P} = 5072 \text{G}$$
 (7.4)

Wie oben gezeigt, kann die Relaxationszeit  $T_2^*$  nach Formel (2.51) berechnet werden.

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Gamma_\nu} \tag{7.5}$$

Der Fehler ist gegeben durch

$$\Delta T_2^* = \frac{1}{\pi \Gamma_\nu^2} \cdot \Delta \Gamma_\nu \tag{7.6}$$

Der so gefundene Wert  $T_2^*$  muss dann noch um den Verbreiterungseffekt der Inhomogenität des externen Magnetfelds  $B_0$  korrigiert werden. Gemäß Gleichung (3.2) erhält man die natürliche Relaxationszeit durch

$$T_2 = \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{\gamma \Delta B_0}{2}\right)^{-1} = \frac{2T_2^*}{2 - \gamma \Delta B_0 T_2^*}$$
(7.7)

mit Fehler

$$\Delta T_2 = \sqrt{\left(\frac{2 + \gamma \Delta B_0 T_2}{2 - \gamma \Delta B_0 T_2^*} \cdot \Delta T_2^*\right)^2 + \left(\frac{2T_2^{*2} \Delta B_0}{(2 - \gamma \Delta B_0 T_2^*)^2} \cdot \Delta \gamma\right)^2}$$
(7.8)

Das gyromagnetische Verhältnis beträgt für Protonen

$$\gamma_P = 2,675222099(70) \cdot 10^8 s^{-1} T^{-1} \tag{7.9}$$

Für Fluorkerne ist das gyromagnetische Verhältnis gegeben durch [WIE09]

$$\gamma_F = 0,9408 \cdot \gamma_P = 2,516847907(66) \cdot 10^8 s^{-1} T^{-1}$$
(7.10)

Die Inhomogenität  $\Delta B_0$  des NMR-Magneten beträgt über das Probenvolumen laut Manual 0,5 mT. Durch Justierung der Feldgradienten und Einsatz der eingebauten Temperaturkontrolle (*PS2-Controller*) kann die Feldhomogenität jedoch enorm verbessert werden. TEACH-SPIN gibt eine erreichbare Inhomogenität von  $\Delta B_0 = \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{mT} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{T}$  über einen Messzeitraum von 15 Minuten an, nach dem eine erneute Justierung nötig wird.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>herstellungsbedingt weichen die Feldstärken der Magneten in verschiedenen Chargen voneinander ab, sodass die Firma TEACHSPIN für jeden Magneten die Protonenresonanzfrequenz angibt

## 7.3.2 Butanol

Synthesizer		
FREQUENZ	$21,66200 \mathrm{MHz}$	
PHASE	$-173^{\circ}$	
AMPLITUDE	-20dBm	
Lock-In/Sweep-Module		
GAIN	160V/V	
PHASE	$97^{\circ}$	
MAGNITUDE	$1,25 \mathrm{mG}$	
H-Field	0,04G	
AMPLITUDE	0,078G	
DURATION	10s	

Fit-Güte $R^2$	0,997	
Signalbreite I	7 / G	
$2,01\cdot 10^{-2}$ :	$\pm 0,28 \cdot 10^{-2}$	
Relaxationsze	eit $T_2 / ms$	
$7,4\pm0,0$		
Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz		
$-63,3\pm0,0$		

Tabelle 7.3: Ergebnisse für Butanol H H H H H-C-C-C-C-O-H H H H H

Tabelle 7.2: Apparatureinstellungen für Butanol

Abbildung 7.6: Struktur des Butanols

Der verwendeten Probe Butanol  $C_4H_9OH$  ist das Radikal TEMPO  $C_9H_{18}NO$  zugesetzt. Dieses sorgt für einen deutlich beschleunigten Abbau der Quermagnetisierung. Insbesondere wird durch Abbildung (7.7) ersichtlich, dass durch den Zusatz des Badikals die

Insbesondere wird durch Abbildung (7.7) ersichtlich, dass durch den Zusatz des Radikals die chemische Verschiebung unterdrückt wird.



Abbildung 7.7: Resonanzsignal des Butanols

## 7.3.3 Glycerin

Synthesizer		
FREQUENZ	$21,66400 \mathrm{MHz}$	
PHASE	$-173^{\circ}$	
AMPLITUDE	-22dBm	
Lock-In/Sweep-Module		
GAIN	160V/V	
PHASE	$97^{\circ}$	
MAGNITUDE	$2,50\mathrm{mG}$	
H-Field	0,44G	
AMPLITUDE	0,078G	
DURATION	10s	

Tabelle 7.4: Apparatureinstellungen für Glycerin



Fit-Güte $\mathbb{R}^2$	0,952		
1. Signalbreit	е Г / G		
$1,23 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,03 \cdot 10^{-2}$		
2. Signalbreit	е Г / G		
$1,46 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,08 \cdot 10^{-2}$		
1. Relaxation	szeit $T_2 / ms$		
$31,4\pm0,1$			
1. Resonanzfrequenz / Hz			
$-39,3\pm0,0$			
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms			
$16,1\pm3,0$			
2. Resonanzfrequenz / Hz			
$51, 7 \pm 1, 0$			

Tabelle 7.5: Ergebnisse für Glycerin

Abbildung 7.8: Struktur des Glycerins

Die Resonanzkurve des Glycerins  $C_3H_5(OH)_3$  zeigt zwei ausgeprägte Peaks. Da sich zum einen die Signale der CH- und CH<sub>2</sub>-Protonen kaum voneinander unterscheiden und die größere Elektronegativität des Sauerstoffs zu einer weiteren Abschächung der Abschirmung der kohlenstoffgebundenen Protons führt, kann leicht eine Zuordnung erfolgen.

Damit folgt, dass das rechte Signal von den an den Sauerstoff gebundenen Protonen stammt, während das linke Signal von den an den Kohlenstoff gebundenen Protonen herrührt.



Abbildung 7.9: Resonanzsignal des Glycerins

Synthesizer		
FREQUENZ	$21,66400 \mathrm{MHz}$	
PHASE	$-173^{\circ}$	
AMPLITUDE	-22dBm	
Lock-In/Sweep-Module		
GAIN	160V/V	
PHASE	120°	
MAGNITUDE	$2,50\mathrm{mG}$	
H-Field	0,18G	
AMPLITUDE	0,078G	
DURATION	10s	

#### 7.3.4 Leichtes Mineralöl

Tabelle 7.6: Apparatureinstellungen für leichtes Mineralöl

Fit-Güte $R^2$	0,997		
1. Signalbreite $\Gamma$ / G			
$1,04\cdot 10^{-2}$ :	$\pm 0,02 \cdot 10^{-2}$		
2. Signalbreite	е Г / G		
$1,66\cdot 10^{-2}$ :	$\pm 0,07 \cdot 10^{-2}$		
1. Relaxations	szeit $T_2 / ms$		
1	$87,9 \pm 108,3$		
1. Resonanzfr	1. Resonanzfrequenz / Hz		
$6,6\pm0,3$			
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms			
$11,2\pm1,2$			
2. Resonanzfrequenz / Hz			
$63, 6 \pm 1, 0$			

Tabelle 7.7: Ergebnisse für leichtes Mineralöl

Bei Mineralölen handelt es sich um Gemische aus hauptsächlich paraffinischen (gesättigte kettenförmige Kohlenwasserstoffe) und naphthenischen (gesättigte ringförmige Kohlenwasserstoffe) Bestandteilen mit variablem Verhältnis.

Als *leicht* bezeichnete Öle besitzen eine niedrigere Zündtemperatur als *schwere*, was auf einen höheren Anteil an Alkanen im Vergleich zu schweren Ölen zurückzuführen ist. Schwere Öle dagegen zeichnen sich durch ihren hohen Anteil an Cycloalkanen aus, deren Zündtemperatur grundsätzlich höher als die ihrer vergleichbaren n-Alkane ist.

Eine Analyse der chemischen Verschiebung lässt sich am besten durch Vergleich mit den Resonanzsignalen des schweren Mineralöls durchführen (siehe unten).



Abbildung 7.10: Resonanzsignal des leichtes Mineralöls

Synthesizer		
FREQUENZ	$21,66245\mathrm{MHz}$	
PHASE	$-103^{\circ}$	
AMPLITUDE	-22dBm	
Lock-In/Sweep-Module		
GAIN	160V/V	
PHASE	143°	
MAGNITUDE	$2,50\mathrm{mG}$	
H-Field	0,18G	
AMPLITUDE	0,156G	
DURATION	10s	

#### 7.3.5 Schweres Mineralöl

Tabelle 7.8: Apparatureinstellungen für schweres Mineralöl

Fit-Güte $R^2$	0,981		
1. Signalbreit	1. Signalbreite $\Gamma$ / G		
$1,83 \cdot 10^{-1}$	$1,83\cdot 10^{-2}\pm 0,11\cdot 10^{-2}$		
2. Signalbreit	e Γ / G		
$2,76 \cdot 10^{-1}$	$^{-2} \pm 0,15 \cdot 10^{-2}$		
1. Relaxation	szeit $T_2 / ms$		
	$8,9\pm1,2$		
1. Resonanzfr	equenz $\nu_0$ / Hz		
	$-134,6\pm1,5$		
2. Relaxation	szeit $T_2 / ms$		
	$4,2\pm0,4$		
2. Resonanzfr	equenz $\nu_0$ / Hz		
	$-36, 6 \pm 2, 1$		

Tabelle 7.9: Ergebnisse für schweres Mineralöl

Für Alkane und Cycloalkane lauten die chemischen Verschiebungen der Protonen  $CH_3 = 0, 8 - 1, 2$  ppm und  $CH_2 = CH = 1, 1 - 1, 8$  ppm. [PBB10, Seite 49] Damit können für beiden Proben dem linken Peak die  $CH_2$ - und  $CH_2$ -Protonen, dem rechten Peak die stärker abgeschirmten  $CH_3$ -Protonen zugeordnet werden. Auch die Verschiebung durch Substituenten kann hier eine Rolle spielen. Dazu können hier aber keine näheren Aussagen gemacht werden, da die genaue Zusammensetzung der Öle unbekannt ist.

Es fällt auf, dass beim schweren Mineralöl beide Signalanteile relativ zueinander etwa die gleiche Größe haben, während dies beim leichten Mineralöl nicht der Fall ist. Es bleibt auch zu diskutieren, ob es sich im Spektrum 7.11 um ein tatsächliches Signal bei einer Feldstärke zwischen 0,05 - 0,06G handelt oder um Rauschen.



Abbildung 7.11: Resonanzsignal des schweres Mineralöls

#### 7.3.6 FC-43

Synthesizer	
FREQUENZ	$20,35600 \mathrm{MHz}$
PHASE	$-102^{\circ}$
AMPLITUDE	-22dBm
Lock-In/Sweep-Module	
GAIN	640V/V
PHASE	122°
MAGNITUDE	$1,25 \mathrm{mG}$
H-Field	0,36G
AMPLITUDE	0,156G
DURATION	100s

Tabelle 7.10: Apparatureinstellungen für FC-43



Abbildung 7.12: Struktur des FC-43 mit chemischer Verschiebung  $\delta$  in ppm

1. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$20,8\pm0,6$
1. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-228, 3 \pm 0, 6$
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$7,9\pm0,5$
2. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-184, 0 \pm 2, 3$
3. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$15,0 \pm 1,4$
3. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$135, 3\pm1, 8$
4. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$14, 1 \pm 5, 1$
4. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$191,9\pm4,8$
5. Relaxationszeit $T_2$ / ms
a
5. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$225,9\pm1,2$
6. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$22,9\pm3,2$
6. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz

Tabelle 7.11: Ergebnisse für FC-43

<sup>a</sup>negativer Wert

Bei der verwendeten Probe Fluorinert<sup>TM</sup>FC-43 (Perfluorotributylamine,  $(CF_3(CF_2)_3)_3N$ ) handelt es sich um eine klare, farblose Flüssigkeit, die vorwiegend in der Elektronikindustrie Verwendung findet.

Abbildung (7.12) zeigt den Strukturaufbau des Fluids und nennt für die Fluorkerne zugehörige chemische Verschiebungen. Demnach sind zwei deutlich voneinander getrennte Signalgruppen zu erwarten, eine bei niedrigem Feld und eine stärker abgeschirmte bei hohem Feld.

Tatsächlich beobachtet man (vgl. Abbildung (7.14) auf der folgenden Seite) bei niedriegem Feld zwei Resonanzen, die den Fluorkernen mit Verschiebungen -129 und -120 zugeordnet werden können. Bei hohem Feld erkennt man vier Resonanzen. Eine Erklärung könnte durch die Annahme einer Überlagerung einer Triplettaufspaltung des  $CF_3$  (-84) und einer Quartettaufspaltung des  $CF_2$  (-86) durch die jeweils andere Gruppe gegeben werden.



Abbildung 7.13: Resonanzsignal des FC-43

#### 7.3.7 FC-70

Auch bei dem untersuchten Fluorinert<sup>TM</sup>FC-70 (Perfluorotripentylamine,  $(CF_3(CF_2)_4)_3N$ ) handelt es sich um eine klare, farblose Flüssigkeit, die vorwiegend in der Elektronikindustrie Verwendung findet. Sie unterscheidet sich von FC-43 durch eine zusätzliche CF<sub>2</sub>-Struktur in jedem "Arm", für die nach Abbildung (7.12) ebenfalls eine Verschiebung von  $\delta \approx 120$ , also hin zu niedrieger Feldstärke, angenommen werden kann.



Abbildung 7.14: Resonanzsignal des FC-70

Synthesizer	
FREQUENZ	$20,35300 \mathrm{MHz}$
PHASE	$23^{\circ}$
AMPLITUDE	-25dBm
Lock-In/Sweep-Module	
GAIN	640 V/V
PHASE	$-123^{\circ}$
MAGNITUDE	$2,50\mathrm{mG}$
H-Field	$0,30\mathrm{G}$
AMPLITUDE	0,313G
DURATION	100s

Tabelle 7.12: Apparature<br/>instellungen für FC-70



Abbildung 7.15: Struktur des FC-70

1. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$11,7 \pm 1,8$
1. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-253,9\pm 11,7$
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$1069, 8 \pm 3, 6$
2. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-213, 2 \pm 4, 3$
3. Relaxationszeit $T_2$ / ms
3. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-152, 3 \pm 1, 4$
4. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$15,7\pm 0,5$
4. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$-115,9\pm 2,7$
5. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$7,0 \pm 1,0$
5. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$209, 3 \pm 9, 9$
6. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$26,5 \pm 1,7$
6. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$269, 4 \pm 2, 7$
7. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$1,2\pm 0,0$
7. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$312,0\pm 2,0$
8. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$616, 0 \pm 1, 6$
8. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$346, 6 \pm 3, 2$

Tabelle 7.13: Ergebnisse für FC-70

<sup>a</sup>negativer Wert

Analog zu FC-43 enthält das Spektrum vier Peaks bei hohem Feld, für die ebenfalls die Erklärung durch Überlagerung eines Dubletts und eines Quartetts herangezogen werden kann. Bei niedriegerem Feld sind hingegen auch vier Peaks statt der erwarteten drei zu erkennen. Nach dem vorigen Erklärungsversuch wäre hier also die Überlagerung von Tripletts anzunehmen. Die Linienverbeiterung durch die Feldinhomogenität macht eine eindeutige Identifikation jedoch schwierig.

## 7.3.8 FC-770

Synthesizer	
FREQUENZ	$20,36100 \mathrm{MHz}$
PHASE	$-66^{\circ}$
AMPLITUDE	-22dBm
Lock-In/Sweep-Module	
GAIN	640V/V
PHASE	$-175^{\circ}$
MAGNITUDE	$1,25\mathrm{mG}$
H-Field	0,20G
AMPLITUDE	0,313G
DURATION	100s

Tabelle 7.14: Apparatureinstellungen für FC-770

Auch FC-770 ist ein klares, farbloses Fluid, das hauptsächlich als Kühlmittel Verwendung findet.

Leider liegen keine verlässlichen Daten zur chemischen Struktur vor, sodass keine Zuordnung der Resonanzsignale erfolgen kann.

1. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$256, 2 \pm 34, 6$
1. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-311, 0 \pm 2, 1$
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$80,7 \pm 47,7$
2. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$-276, 6 \pm 4, 6$
3. Relaxationszeit $T_2$ / ms
3. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$-238,0\pm 2,4$
4. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$15, 6 \pm 1, 5$
4. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$-204, 6 \pm 5, 0$
5. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$17,0\pm0,6$
5. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$207, 6 \pm 0, 5$
6. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$3,0\pm0,3$
6. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$540, 0 \pm 0, 5$
· · · · ·

Tabelle 7.15: Ergebnisse für FC-770

 $^{a}$ negativer Wert



Abbildung 7.16: Resonanzsignal des FC-770

#### 7.3.9 HT-110

Synthesizer	
FREQUENZ	$20,35600 \mathrm{MHz}$
PHASE	$-102^{\circ}$
AMPLITUDE	-25dBm
Lock-In/Sweep-Module	
GAIN	640V/V
PHASE	122°
MAGNITUDE	$2,50\mathrm{mG}$
H-Field	0,24G
AMPLITUDE	0,313G
DURATION	100s

Tabelle 7.16: Apparature<br/>instellungen für HT-110

CF<sub>3</sub>-[(O-CF-CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(O-CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>]-O-CF<sub>3</sub>

Abbildung 7.17: Struktur des HT-110

1. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$8,7\pm0,8$
1. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-395,3\pm2,0$
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$9,4\pm0,2$
2. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-136, 4 \pm 0, 5$
3. Relaxationszeit $T_2$ / ms
a
3. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-69,0\pm0,8$
4. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$19,3\pm 6,4$
4. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$365, 1\pm5, 1$
5. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$8,7\pm0,8$
5 Decementationa 11 / Ha
5. Resonanzirequenz $\nu_0$ / fiz

Tabelle 7.17: Ergebnisse für HT-110

<sup>a</sup>negativer Wert

Bei der Fluorverbindung HT-110 handelt es sich um ein Kühlmittel, das vorwiegend in der Halbleiter- und Elektronikindustrie Verwendung findet.

Nach [PBB10] sind die Fluor-Kerne der  $-O - CF_3$ -Gruppe am stärksten abgeschirmt ( $\delta = -57$ ), sodass man ihr den Peak bei 0,13G zuordnen kann (siehe Spektrum 7.18 auf der nächsten Seite). Die OCF-Gruppe weist dagegen in der Umgebung von CF<sub>3</sub> eine besonders große chemische Verschiebung hin zu niedrigem Feld ( $\delta \approx -130$ ). Dem um -0,03G zentrierten Doppelpeak wird man die Gruppen CF<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub> zuordnen können. Schließlich kann der am zweitstärksten abgeschirmten Gruppe OCF<sub>2</sub> das Resonanzsignal bei 0,09G zugeordnet werden.



Abbildung 7.18: Resonanzsignal des HT-110

## 7.3.10 PFPE

Synthesizer	
FREQUENZ	$20,35600 \mathrm{MHz}$
PHASE	$-102^{\circ}$
AMPLITUDE	-25dBm
Lock-In/Sweep-Module	
GAIN	640 V/V
PHASE	102°
MAGNITUDE	$2,50\mathrm{mG}$
H-Field	0, 14G
AMPLITUDE	0,313G
DURATION	100s

Tabelle 7.18: Apparature<br/>instellungen für PFPE

1. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$16, 3 \pm 1, 9$
1. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-369, 4 \pm 2, 1$
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$20,8\pm 0,5$
2. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-105, 5 \pm 0, 4$
3. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$11, 4 \pm 0, 5$
3. Resonanzfrequenz $\nu_0$ / Hz
$-40,7\pm 1,0$
4. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$10,5\pm 6,5$
4. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$392, 6 \pm 10, 8$
5. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$13,6\pm1,9$
5. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz

Tabelle 7.19: Ergebnisse für PFPE

PFPE bezeichnet einen Perfluoropolyether mit einer chemischen Struktur der Form  $CF_3 - O - (CF_2 - O - CF_2CF_2 - O)_n - CF_3$ . Es lassen sich dieselben Strukturgruppen wie schon bei HT-110 finden und auch die Spektren sind nahezu identisch.

Eine Schwierigkeit tritt auf, da PFPE die Gruppe OCF fehlt, diese aber zuvor für die Resonanz bei -0, 1G verantwortlich gemacht wurde. Die Angaben bei [PBB10] zeigen jedoch auch die Möglichkeit einer sehr schwachen Abschirmung der  $C\mathbf{F}_2$ -Protonen in der Gruppe  $-O - CF_2 - CF_2 - auf$ .



Abbildung 7.19: Resonanzsignal des PFPE

## 7.3.11 PFS-1

Synthesizer	
FREQUENZ	$20,35300 \mathrm{MHz}$
PHASE	23°
AMPLITUDE	-22dBm
Lock-In/Sweep-Module	
GAIN	640V/V
PHASE	-110°
MAGNITUDE	$1,25\mathrm{mG}$
H-Field	0,58G
AMPLITUDE	0,313G
DURATION	100s

Tabelle 7.20: Apparatureinstellungen für PFS-1

Auch PFS-1 gehört zur Gruppe der Perfluoropolyether. Es konnte, wie im Falle des FC-770, leider keine zuverlässige Strukturangabe ermittelt werden.

1. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$10,9\pm1,1$
1. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-372,8\pm$
2. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$12,7\pm0,3$
2. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-106, 5 \pm 0, 5$
3. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$16,7\pm1,0$
3. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$-39,3\pm1,12$
4. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$7,3\pm2,7$
4. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$390,4\pm7,3$
5. Relaxationszeit $T_2$ / ms
$13,9 \pm 2,0$
5. Resonanz frequenz $\nu_0$ / Hz
$545,1\pm2,6$

Tabelle 7.21: Ergebnisse für PFS-1

Das Spektrum gleicht dem der beiden Stoffe HT-110 und PFPE und lässt daher vermuten, dass dieselben Funktional- bzw. Signalgruppen wie in den genannten Substanzen vorliegen. Die Argumentation bezüglich der Resonanzzuordnung zu den Kernpositionen kann daher übernommen werden - und wird an dieser Stelle nicht wiederholt.



Abbildung 7.20: Resonanzsignal des PFS-1

#### 7.4 Diskussion

Es fällt zunächst auf, dass die Spin-Spin-Relaxation nicht mehr nur durch eine Relaxationszeit  $T_2$  beschrieben werden kann. Stattdessen ist sie für jeden Kern von den Eigenschaften seiner molekularen Umgebung abhängig.

Die sogenannte Meiboom-Gill-Methode<sup>9</sup> erlaubt eine Bestimmung der  $T_2$ -Relaxationszeiten von <sup>1</sup>H-Kernen mittels gepulster NMR. Der Vergleich mit den hier ermittelten Werten zeigt zum Teil erhebliche Abweichungen. Diese liegen darin begründet, dass mit der cw-Methode der Relaxationsprozess eines jeden Kerns untersucht werden kann, während bei der MG-Methode die Quermagnetisierung  $M_{\tilde{xy}}$  der gesamten Probe gemessen wird.

	$T_2 / ms$	
	cw-Methode	MG-Methode
Butanol	$7,4\pm0,0$	$78,0\pm6,7$
Glycerin	$31,4\pm0,1$	$19,5\pm1,1$
	$16,1\pm3,0$	_
leichtes Mineralöl	$187,9\pm108,3$	$59,6\pm1,6$
	$11,2\pm1,2$	—
schweres Mineralöl	$8,9\pm1,2$	$26,5\pm0,7$
	$4,2\pm0,4$	_

Tabelle 7.22: Relaxationszeiten der <sup>1</sup>H-Proben

Die Berechnung der Relaxationszeiten nach Gleichung (7.7) lieferte für FC-43, FC-70 und FC-770 jeweils einmal negative Werte für  $T_2$  (in den Tabellen mit a gekennzeichnet), was heißt, dass in diesen Fällen der Korrekturterm  $\gamma \Delta B_0/2$  größer als  $1/T_2^*$  ist. Unter der Annahme, dass  $T_2^*$  korrekt bestimmt wurde, muss daraus gefolgert werden, dass die Annahme einer Magnetfeldinhomogenität von  $\Delta B_0 \approx 1 \cdot 10-6$ T zu pessimistisch ist.

Die von TEACHSPIN beworbene Feldinhomogenität von  $\Delta B_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ T kann also als realistischer Wert angesehen werden.

Offensichtlich handelt es sich bei dem in Kapitel 7.3 beschriebenen Verfahren um eine Fourier-Transformation, die das zeitabhängige Resonanzspektrum in den Frequenzraum überführt.

Aus den beiden Abbildungen (7.21) und (7.22) wird ersichtlich, dass continuous wave- und FFT-NMR-Spektren wenn nicht identsich, so doch in höchstem Maße vergleichbar sind. Während das cwSpektrum 1256Hz abdeckt, finden sich auch alle Peaks des FFT-Spektrum innerhalb eines Frequenzbereichs von etwa 1250Hz.

Der wesentliche Unterschied besteht in der Messzeit. Die gepulste NMR kann im Allgemeinen in einem Bruchteil des Zeitraums einer cwMessung die gleichen Ergebnisse liefern (siehe Abschnitt 8.2).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>kurz MG-Methode



Abbildung 7.21: cwSpektrum von FC-43



Abbildung 7.22: FID (rot) von FC-43 und dessen FFT (blau)

## 8 Zusammenfassung

#### 8.1 Fazit

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden die Möglichkeiten der *continuous wave*-Funktionalität des PS2-A NMR Spektrometers der Firma TEACHSPIN geprüft. Für vier <sup>1</sup>H-Proben und sechs <sup>19</sup>F-Proben konnten dabei die Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$  bestimmt werden. Dabei musste insbesondere der Einfluss der Inhomogenität des externen Magnetfelds  $B_0$ berücksichtigt und aus den Daten eliminiert werden.

Desweiteren konnte die chemische Verschiebung  $\delta$  sichtbar gemacht werden. Parallel zu dieser qualitativen Betrachtung wurden quantitative Angaben (ausgedrückt als Frequenzversatz zur Synthesizerfrequenz Fc) gemacht. Dieses Verfahren entspricht allerdings nicht der experimentellen Praxis (Angabe von  $\delta$  in ppm, bezogen auf das NRM-Signal einer Referenzsubstanz). Ohne Referenz mit  $\delta = 0$  konnte aber auch die Identifikation und Zuordnung der Resonanzsignale zu den einzelnen chemischen Kernpositionen im Molekül nicht vollkommen zufriedenstellend gelöst werden.

Der Versuchsaufbau sieht keine Möglichkeit zur Messung mit externer Referenz vor, wie dies im Falle der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie nötig wäre (vgl. Abschnitt 6.1), um mit der Fachliteratur vergleichbare Daten zu generieren. Auch wenn TEACHSPIN im Manual des Spektrometers die Strukturanalyse ohne Referenzsubstanz als mögliche Aufgabenstellung anführt, fehlt den so erzielten Ergebnissen doch immer die wünschenswerte quantitative Natur. Es sollte auch nicht übersehen werden, dass die zur Strukturaufklärung so nützliche Multiplettaufspaltung der Resonanzsignale aufgrund der Apparaturspezifikationen (geringe Feldstärke bei ebenfalls geringer Feldhomogenität) nicht sichtbar ist und die Analyse dadurch ebenfalls erschwert wird.

#### 8.2 cwNMR im Fortgeschrittenenpraktikum

Im Rahmen eines cwNMR-Experiments können im Fortgeschrittenenpraktikum die folgenden drei Aufgaben gestellt werden

- Bestimmung der Spin-Spin-Relxationszeit  $T_2$
- Qualitative und quantitative Betrachtung der chemischen Verschiebung  $\delta$
- Zuordnung der verschobenen Resonanzen zu den chemischen Kernpositionen im Molekül

Wie oben gezeigt ist eine wissenschaftlich, vor allem aber methodisch, zufriedenstellende Analyse der chemischen Verschiebung jedoch nicht möglich.

An dieser Stelle lautet die Empfehlung, die cwNMR-Spektroskopie von wenigstens zwei Proben in den vorhandenen Versuch aufzunehmen.

Es lassen sich die gewonnenen <sup>1</sup>H- $T_2$ -Zeiten mit denen des pNMR-Teilversuchs vergleichen, wobei klar wird, dass es nicht *die* Relaxationszeit für eine Probe gibt, sondern die Relaxation einzelner Kerne maßgeblich von ihrem Bindungsort und ihrer chemischen Nachbarschaft abhängt. Dieser Befund leitet direkt zum Effekt der chemischen Verschiebung über, der qualitativ und in gewissem Maße quantitativ untersucht werden kann.

Insbesondere der Vergleich zwischen cwNMR- und FFT<sup>10</sup>-NMR-Spektroskopie lässt die Versuchsteilnehmer die Vorteile der gepulsten NMR erfahren.

So ist die monochromatische Anregung durch die cw-Methode in erster Linie zeitaufwendig. Während eines 100s-sweeps wird bei den oben beschriebenen Messungen ein Frequenzbereich von etwa 1000Hz abgefahren. Durch einen endlichen Rechteckpuls kann in der gepulsten NMR dagegen innerhalb von nur 2,  $5\mu$ s dieser Frequenzbereich angeregt werden und im Zeitraum eines sweeps eine erheblich größere Anzahl von Einzelmessungen durchgeführt werden. Diese Spektrenakkumulation führt zudem zu einem deutlich verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis. Die FFT wird anschließend von einem Rechner in weniger als einer Sekunde durchgeführt.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Fast Fourier Transformation

### 8.3 Ausblick

Es ist denkbar, als SOWAS<sup>11</sup>-Praktikum zu prüfen, inwiefern sich die Ergebnisse, und insbesondere deren Vergleichbarkeit mit der Fachliteratur, der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch Verwendung der Referenzsubstanz TMS verbessern lassen. Unter Umständen trifft dies auch auf die <sup>19</sup>F-Proben zu, für die sich durch Einsatz des TMS oder anderer Referenzsubstanzen als interner Standard eine feldunabhängige Quantifizierung der chemischen Verschiebung ermöglichen könnte.

Ein Erfolg in dieser Richtung würde auch zur Aufwertung der FFT-NMR-Spektroskopie im pNMR-Versuch führen.

Mit dem TEACHSPIN-Spektrometer kann ebenfalls die Resonanz von <sup>13</sup>C untersucht werden. Aus dem gyromagnetische Verhältnis des <sup>13</sup>C ergibt sich eine Resonanzfrequenz von 10,7 MHz / T. Ein solches Signal kann den Bandpassfilter des *Receivers* (dieser ist für die Resonanzfrequenz von Protonen und Fluorkernen optimiert) jedoch nicht passieren. Aus der Gleichung (2.17) der Larmorfrequenz folgt, dass ein 21,6 MHz/10,7 MHz/T  $\approx$  2T starkes Magnetfeld nötig ist, um die benötigte Signalfrequenz von 21,6MHz zu erzielen. Ein solcher Magnet steht im Labor der Arbeitsgruppe *Polarisiertes Target* zur Verfügung, sodass der Versuchsaufbau ohne Einschränkung zur <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie verwendet werden kann.

 $<sup>^{11}{\</sup>bf S}$ elbstorganisiertes wissenschaftliches Arbeteiten im Studium; Angebot der Fakultät für Physik und Astronomie an der Ruhr-Universität Bochum

# A Abbildungen - Übersicht und Nachweis

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Zusammensetzung des Protonspins www.bnl.gov	6
2.2	Kernzeemaneffekt eines Zweiniveausystems [FRI06]	6
2.3	Präzessionsdoppelkegel eines Zweiniveausystems [FRI06]	7
2.4	Zerlegung des HF-Feldes $\vec{B}_1$ [HER10]	9
2.5	Nettomagnetisierung in Feldrichtung [HER10]	0
2.6	Effektives Magnetfeld im RKS und Präzession der Magnetisierung [HER10] . 1	2
2.7	Dispersions- und Absorptionssignal von $\tilde{M}_x$ und $\tilde{M}_y$ [SWD10]	3
3.1	Quermagnetisierung [FRI06]	4
3.2	Multiplettaufspaltung des Trichlorethans [WIF85]	5
3.3	Bestimmung der Multiplettausbildung [WIF85] 1	5
4.1	Zur magnetischen Anisotropie [FRI06]	7
4.2	Abschirmung durch den Ringstromeffekt [FRI06]	8
5.1	Prinzipskizze: Magnet mit eingelassenem Probenkopf [KAM09] 1	9
5.2	Purcell-Brücke [SCH10]	0
5.3	Schaltungsskizze cwNMR [SCH10] 2	1
6.1	Schematische Darstellung des Receivers [TIC09]	2
7.1	Maximiertes Signal des leichten Mineralöls	3
7.2	Abgeschlossene Justierung für <sup>1</sup> H-Kerne $\dots \dots \dots$	4
7.3	Justierug für <sup>19</sup> F-Kerne $\ldots$ 2	4
7.4	Dispersionssignal des leichten Mineralöls	5
7.5	Absorptionssignal von Butanol	5
7.6	Struktur des Butanols	7
7.7	Resonanzsignal des Butanols 2	7
7.8	Struktur des Glycerins	8
7.9	Resonanzsignal des Glycerins	8
7.10	Resonanzsignal des leichtes Mineralöls	9
7.11	Resonanzsignal des schweres Mineralöls 3	0
7.12	Struktur des FC-43 mit chemischer Verschiebung [PBB10]	1
7.13	Resonanzsignal des FC-43	2
7.14	Resonanzsignal des FC-70	2
7.15	Struktur des FC-70	3
7.16	Resonanzsignal des FC-770	4
7.17	Struktur des HT-110	5
7.18	Resonanzsignal des HT-110	6
7.19	Resonanzsignal des PFPE	7
7.20	Resonanzsignal des PFS-1	8
7.21	cwSpektrum von FC-43 4	0:
7.22	FID (rot) von FC-43 und dessen FFT (blau) 4	0

## B Tabellen

## Tabellenverzeichnis

6.1	Eigenschaften der untersuchten Kerne 21
7.1	Apparatureinstellungen zur Optimierung der Feldhomogenität
7.2	Apparatureinstellungen für Butanol 27
7.3	Ergebnisse für Butanol
7.4	Apparatureinstellungen für Glycerin
7.5	Ergebnisse für Glycerin
7.6	Apparatureinstellungen für leichtes Mineralöl 29
7.7	Ergebnisse für leichtes Mineralöl
7.8	Apparatureinstellungen für schweres Mineralöl 30
7.9	Ergebnisse für schweres Mineralöl
7.10	Apparatureinstellungen für FC-43
7.11	Ergebnisse für FC-43
7.12	Apparatureinstellungen für FC-70
7.13	Ergebnisse für FC-70
7.14	Apparatureinstellungen für FC-770
7.15	Ergebnisse für FC-770 34
7.16	Apparatureinstellungen für HT-110
7.17	Ergebnisse für HT-110
7.18	Apparatureinstellungen für PFPE 36
7.19	Ergebnisse für PFPE
7.20	Apparatureinstellungen für PFS-1 38
7.21	Ergebnisse für PFS-1
7.22	Relaxationszeiten der <sup>1</sup> H-Proben $\dots \dots \dots$

## C Literatur

## Literatur

- [BER10] Alexander Berlin, Spindiffusionsmessungen in polarisierten Festkörpermaterialien Dipolomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 2010
- [DUD88] H. Duddeck, W. Dietrich, Strukturaufklärung mit moderner NMR-Spektroskopie Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1988
- [EHH90] E. Breitmaier, Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen B.G. Teubner, Stuttgart, 1990
- [FRI06] Horst Friebolin, Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie Wiley-VCH, 2006
- [HER10] Jonas Herick, Kalibrierung eines gepulsten NMR-Systems zur Polarisationsbestimmung von Festkörpertargets Masterarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 2010

- [HER09] Jonas Herick, Der Lock-In-Verstärker Anleitung für das Fortgeschrittenenpraktikum an der Ruhr-Universität Bochum, 2007
- [HES05] Christian Heß, Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets Diplomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 2005
- [HES10] Christian Heß, Messung elektronischer Relaxationszeiten in dynamisch polarisierten Festkörpertargets mittels gepulster NMR Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, 2009
- [KAM09] Daniel Kammer, Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets Masterarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 2009
- [LEV08] Malcolm H. Levitt, Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2008
- [PBB10] Ernö Pretsch, Philippe Bühlmann, Martin Badertscher, Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [PHI08] Jens J. Philipp, Entwicklung einer CW-NMR Apparatur zur Bestimmung der Polarisation in Festkörpertargets Diplomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 2008
- [SWD10] Günter Schatz, Alois Weidinger, Manfred Deicher, Nukleare Festkörperphysik

Viewig+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2010

- [SCH10] Sebastian Schrauf, Aufbau eines cw-NMR-Moduls f
  ür die Polarisationsmessung in Festkörpertargets Diplomarbeit an der Ruhr-Universit
  ät Bochum, 2010
- [SLI90] Charles P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990
- [SUT03] **Dieter Suter**, Magnetische Resonanz Vorlesungsskript, Universität Dortmund, 2003
- [TIC09] Teach Spin Inc., Instructor's manual Buffalo, USA, 2009
- [WIE09] **David Wiesche**, Aufbau eines Versuches zur gepulsten und cw-NMR Spektroskopie Bachelorarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 2009
- [WIF85] Dudley H. Williams, Ian Fleming, Strukturaufklärung in der organischen Chemie Coorn Thieres Verlag, Stuttgart New York, 1985.

Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1985

## D Danksagung

Ich danke Hernn Prof. Dr. W. Meyer für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit und Hernn Professor Dr. U. Wiedner für die Übernahme des Zweitgutachtens. Weiterhin gebührt Dr. Gerhard Reicherz und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Polarisiertes Target* mein Dank für ihre Hilfe und Unterstützung.