

Versuch D 18: Kernspinresonanz

1. Literatur: Gerthsen/Kneser/Vogel, Physik
Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik,
Bd. IV,1: Aufbau der Materie
Kittel, Einführung in die Festkörperphysik
Schatz/Weidinger, Nukleare Festkörperphysik

Stichworte: Magnetisches Kerndipolmoment, Kernmagnetisierung, Kern-Zeeman-Aufspaltung; magnetische Kernresonanz (NMR); Anwendungen der NMR, Wechselwirkungen magnetischer Kernmomente mit ihrer Umgebung

2. Grundlagen

2.1 Einleitung

Etwa zur gleichen Zeit der Entdeckung der Elektronenspinresonanz (ESR) durch E.K. Zavoisky (1945) haben E.F. Purcell und F. Bloch mit Mitarbeitern die ersten Spinresonanzexperimente an Atomkernen in Flüssigkeiten und Festkörpern durchgeführt. Die Methode der Nuklearen Magnetischen Resonanz (NMR) hat sich ähnlich erfolgreich wie die der ESR (s. Versuch D17: *Elektronenspinresonanz*) zu einer wichtigen Methode zur Untersuchung von komplexen Molekülstrukturen, von chemischen Bindungen und Bewegungen von Atomkernen (Diffusion) sowie anderen Problemstellungen in Physik, Chemie und Medizin entwickelt.

Zu erwähnen sind insbesondere die in neuerer Zeit für die Medizin entwickelten Verfahren der orts aufgelösten NMR an Protonen, welche es erlauben, in situ von innerem, lebenden Zellgewebe sog. *NMR-Tomogramme* zu erstellen. Dabei werden Schnittbilder mit auf der NMR beruhenden Kontrastparametern erzeugt, ohne das Gewebe zu schädigen.

Das Verfahren der NMR beruht auf der Absorption hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung durch paramagnetische Atomkerne in einem äußeren Magnetfeld, in welchem die Kernspinzustände energetisch aufspalten. Dabei finden Übergänge zwischen den Spinzuständen statt, wenn ihre Energiedifferenz ΔE der Photonenenergie $h\nu$ der hochfrequenten Strahlung entspricht.

Die NMR ist an Atomkernen möglich, welche einen von Null verschiedenen Kernspin I und ein entsprechendes magnetisches Moment $\underline{\mu}_I$ besitzen. Während

bei der ESR nur Elemente bzw. Systeme mit ungepaarten Elektronen in Frage kommen, gibt es für fast jedes Nuklid NMR-fähige stabile Isotope. Dies macht die NMR zu einer vielseitig einsetzbaren Methode.

2.2 Kernspin und magnetisches Kernmoment

Die *Spinquantenzahl* I ($I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$) beschreibt den Spin oder - in formaler Analogie zum Bahndrehimpuls - den *Eigendrehimpuls* I des Atomkerns vom Betrag

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

Die z-Komponente I_z des Kernspins bezüglich einer z.B. durch ein äußeres Magnetfeld vorgegebenen Richtung ist durch die *magnetische Spinquantenzahl* M festgelegt:

$$I_z = M \hbar, \quad M = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (2)$$

Mit dem Spin des Atomkerns ist ein entsprechendes magnetisches Dipolmoment $\underline{\mu}_I$ verknüpft:

$$\underline{\mu}_I = \gamma_I I = \frac{g \mu_N}{\hbar} I, \quad \mu_{Iz} = \gamma_I I_z = g \mu_N M \quad (3)$$

Unter dem magnetischen Moment μ eines Atomkerns mit Spin I versteht man das maximale Moment μ_{Iz} , also:

$$\mu = g \mu_N I \quad (4)$$

Das Verhältnis $\gamma_I = g \mu_N / \hbar$ nennt man *gyromagnetisches Verhältnis* des Kerns, g ist der sog. nukleare *g-Faktor*, $\mu_N = e \hbar / 2 m_p = 5,05 \times 10^{-27} \text{ A m}^2$ ist das *Kernmagneton*, die Einheit für das nukleare magnetische Moment, m_p die Protonenmasse. (Vergl. μ_N mit der atomaren Einheit μ_B , *Bohrsches Magneton*).

2.3 Addition von nuklearen Drehimpulsen

Betrachtet man die Nukleonen Proton und Neutron als klassische Partikel mit Bahndrehimpuls L , erwartet man - bezogen auf das jeweilige magnetische Moment

- für das elektr. geladene Proton den g-Faktor $g_L = 1$ und für das elektr. neutrale Neutron $g_L = 0$. Betrachtet man Proton und Neutron als reine Dirac-Teilchen (wie z.B. das Elektron), so würde man für das Proton mit Spin S den g-Faktor $g_S = 2$ und für das Neutron $g_S = 0$ erwarten. Der experimentelle g-Faktor eines freien Protons ist jedoch: $g_S = 5,59$; der eines freien Neutrons: $g_S = -3,83$.

Diese starke Abweichung von Theorie und Experiment deutet darauf hin, dass beide Nukleonen nicht elementare sondern zusammengesetzte Teilchen sind. In der Quark-Theorie sind Proton und Neutron aus je drei Quarks zusammengesetzt.

Für Mehrelektronensysteme, wie z.B. nichtabgeschlossene Elektronenschalen der Atomhülle bestimmter Elemente des Periodensystems sind Modelle entwickelt worden, den elektronischen g-Faktor zu berechnen (Landé-Formel, vergl. Versuch D17). Mithilfe einer verallgemeinerten Landé-Formel können analog im Quark-Modell die g-Faktoren der Nuklide angenähert richtig berechnet werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind die experimentellen Daten einiger NMR-Nuklide aufgeführt.

Nuklid	natürliche Häufigkeit (%)	Kernspin I	μ (μ_N)	NMR-Frequenz (MHz/Tesla)
^1H	99,985	1/2	2,793	42,576
^2H	0,0148	1	0,857	6,532
^7Li	92,5	3/2	3,256	16,545
^{13}C	1,11	1/2	0,702	10,701
^{19}F	100	1/2	2,692	40,076
^{27}Al	100	5/2	3,642	11,104
^{31}P	100	1/2	1,132	17,256
^{35}Cl	75,77	3/2	0,822	4,177
^{63}Cu	69,2	3/2	2,223	11,296
^{105}Pd	22,2	5/2	-0,642	1,957

Tabelle 1: Experimentelle Daten einiger NMR-Nuklide

2.4 Energie der Atomkerne im Magnetfeld, magnetische Dipolübergänge

Ein magnetischer Dipol $\underline{\mu}$ hat in einem Magnetfeld \underline{B} die potentielle Energie $E = -\underline{\mu} \cdot \underline{B}$. Die potentielle Energie E_M eines Atomkerns mit magnetischem Moment $\underline{\mu}$ ist mit Gl. (3) damit:

$$E_M = -g M \mu_N B \quad (5)$$

Die Energie E_M hat also - entsprechend den Einstellmöglichkeiten des magnetischen Moments im B-Feld - $2I + 1$ diskrete, durch M festgelegte Werte, die sich jeweils um $\Delta E = g \mu_N B$ unterscheiden. Im Feld $B = 0$ sind alle Energiezustände E_M entartet, im endlichen Feld B sind sie proportional zu B aufgespalten. Man spricht auch von einer *Kern-Zeeman-Aufspaltung* der Energieniveaus (s. Versuch D15: *Zeeman-Effekt*).

Anders jedoch als beim Zeeman-Effekt, bei dem energetische Übergänge atomarer elektrischer Dipole unter Emission elektrischer Dipolstrahlung in einem äußeren Magnetfeld betrachtet werden, sind hier (wie bei der ESR) die energetischen Übergänge magnetischer Dipolmomente unter Absorption magnetischer Dipolstrahlung Gegenstand der Untersuchungen. Laut der (quantenmechanischen) Auswahlregel für die beim Übergang absorbierte bzw. emittierte magnetische Dipolstrahlung sind nur Übergänge zwischen jeweils energetisch benachbarten Kern-Zeeman-Niveaus erlaubt, also zwischen solchen, bei denen $\Delta M = \pm 1$ ist.

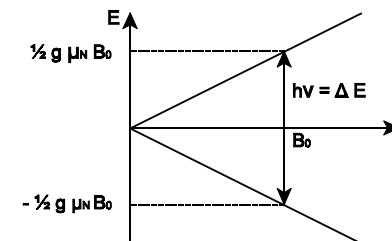


Abb. 1: Zeeman-Aufspaltung der Energie eines Atomkerns mit Spin $I = 1/2$ und magnetischem Spinmoment $\mu = g \mu_N I$ im Magnetfeld B mit Resonanzübergang bei B_0 durch Absorption der Photonenenergie $h\nu = g\mu_N B_0$

Mit Gl. (5) folgt damit

$$\Delta E_M = g \mu_N B \quad (6)$$

Abb.1 zeigt das Energieschema der Zeeman-Aufspaltung eines Kerns mit Spin $I = 1/2$ und magnetischem Moment $\mu = g \mu_N I$ im Magnetfeld B . Für einen Übergang aus dem energetisch tieferen in den höheren Energiezustand ist im Feld B_0 die Aufnahme der Energie $\Delta E = g \mu_N B_0$ nötig. Diese wird durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν bzw. Photonenenergie $h\nu = \Delta E$ ermöglicht. Es gilt also die Resonanzbedingung

$$h\nu = \Delta E_M = g \mu_N B \quad (7)$$

2.5 Resonanzabsorption, Kernspinresonanz

Um qualitativ die Resonanzabsorption sowie die experimentelle Anordnung des vorliegenden Experiments (s.u.) zu veranschaulichen, wird das Modell eines klassischen Magnetkreisels mit Drehimpuls und gekoppeltem magnetischem Moment betrachtet.

Abb. 2a illustriert die *Larmor-Präzession* eines klassischen Magnetkreisels im B -Feld. Fasst man den Kernspin \underline{I} und das parallel zu \underline{I} liegende Moment $\underline{\mu}_I = \gamma \underline{I}$ als solchen Magnetkreisel auf, so erfahren $\underline{\mu}_I$ und \underline{I} infolge \underline{B} ein Drehmoment \underline{M} , demzufolge sich die Richtung von \underline{I} und $\underline{\mu}_I$ durch ihre Präzession um \underline{B} mit der *Larmor-Kreisfrequenz* ω_L ändert.

$$\underline{M} = \underline{\mu}_I \times \underline{B} = \frac{d\underline{I}}{dt} = \underline{\omega}_L \times \underline{I}, \quad \omega_L = |\gamma_I| B = \frac{g \mu_N}{\hbar} B \quad (8)$$

Für die Larmor-Frequenz $\nu_L = \omega_L / 2\pi$ des freien Protonenspins ergibt sich:

$$\nu_L / B \approx 42,6 \text{ MHz / T.}$$

Besteht, wie in Abb. 2b angedeutet, neben dem in z-Richtung weisenden statischen Feld B_0 ein in x-Richtung weisendes hochfrequentes Magnetfeld B_1 der Kreisfrequenz ω_L , also

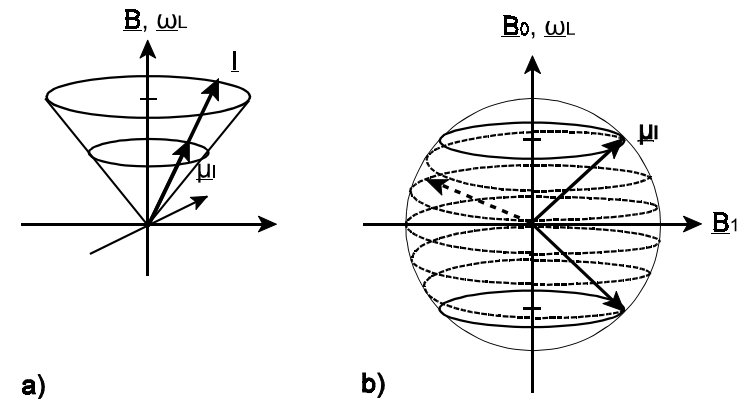


Abb.2: a) Larmor-Präzession von Spin \underline{I} und Moment $\underline{\mu}_I$ mit der Kreisfrequenz ω_L um die Feldrichtung \underline{B} ; b) Resonanzübergang des Moments $\underline{\mu}_I$ im Gleichfeld B_0 und Hochfrequenzfeld B_1

$$B_1 = B_{10} \sin(\omega_L t + \alpha), \quad (9)$$

so wirkt (bei geeignetem Phasenwinkel α) ein weiteres Drehmoment M_1 senkrecht zu M , welches den Winkel zwischen \underline{B}_0 und $\underline{\mu}_I$ ändert. Die Spitze des Vektors $\underline{\mu}_I$ bewegt sich, wie in Abb. 2b angedeutet, auf einer Kugeloberfläche längs einer Spirale. Unter Energieaufnahme aus dem hochfrequenten Magnetfeld B_1 erhöht sich die potentielle (Einstell-) Energie des Moments $\underline{\mu}_I$ im Magnetfeld B_0 stetig. Aufgrund der Quantennatur des Kernspins, d.h. der Richtungsquantelung von \underline{I} und $\underline{\mu}_I$ ist der Übergang jedoch nicht wie im klassischen Bild stetig, sondern erfolgt diskontinuierlich, abrupt.

Wären in einer makroskopischen Probe mit vielen Spins die in Abb.1 skizzierten Energieniveaus mit gleicher Anzahl von Protonen besetzt, würde ein hochfrequentes Magnetfeld geeigneter Frequenz keine Resonanzabsorption bewirken, da aufgrund der verschiedenen Phasenwinkel zum HF-Feld gleich viele Protonen Energie an das HF-Feld abgeben wie von ihm aufnehmen.

Da sich die Probe jedoch im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung der Protonen bei endlicher Temperatur T befindet, besteht ein von eins verschiedenes Verhältnis der Besetzungszahlen N_1 zu N_2 von angeregtem Zustand zum Grundzustand entsprechend dem Energieunterschied ΔE dieser Zustände:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (10)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Bei Raumtemperatur und einem B-Feld von ca. 0,5 T, wie es im vorliegenden Versuch verwendet wird, ist $\Delta E/k_B T \approx 3,4 \times 10^{-6}$. N_1/N_2 ist nahezu 1, daher $\Delta N/N \approx 3,4 \times 10^{-6}$. Gleichwohl reicht dieser geringe Besetzungsunterschied aus, um die Energieabsorption aus dem HF-Feld nachzuweisen.

Misst man die aus dem HF-Feld absorbierte Energie bei fester Frequenz ν_0 als Funktion des Magnetfeldes B, so zeigt, wie in Abb. 3 skizziert, die Signalspannung U (s. Versuchsschaltung unten) beim Resonanzfeld B_0 keine beliebige scharfe Absorptionlinie sondern eine *Absorptionskurve* (Lorentz-Kurve, s. u.a. Versuch C3: *Analyse akustischer und elektrischer Schwingungen*) mit einer bestimmten *Halbwertsbreite* δB_0 .

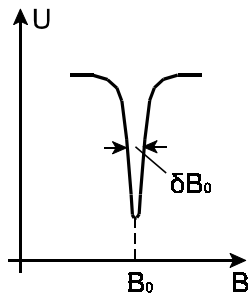


Abb. 3:
Absorptionskurve der Signalspannung U(B) beim Feld B_0 mit Halbwertsbreite δB_0

Diese Halbwertsbreite δB_0 ist im einfachsten Fall für ein homogenes Magnetfeld Ausdruck der Energieunschärfe δE des angeregten Zustandes. Aufgrund der *Heisenbergschen Unschärferelation*

$$\delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad (11)$$

ist mit der *Lebensdauer* τ des angeregten Zustandes auch die Energiedifferenz ΔE zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand über Gl. (11) mit der Unschärfe

$$\delta E = g \mu_N \delta B_0 \quad (12)$$

behaftet. Damit ist

$$\delta B_0 = \frac{\hbar}{2 g \mu_N \tau} \quad (13)$$

für diesen Fall unabhängig von der Resonanzfrequenz ν_0 .

Messungen der NMR an einer Probe ermöglichen es, bei vorgegebener Frequenz ν_0 einerseits die Lage (B_0) und andererseits die Breite (δB_0) der Resonanzkurve zu bestimmen. Aus der Lage kann mit Gl. (7) der g-Faktor bestimmt werden. Messergebnisse ergeben, dass der Wert des g-Faktors oft nicht genau dem des betrachteten freien Kernspins entspricht, sondern geringfügig verschoben ist. Diese Verschiebung hat ihre Ursache in der paramagnetischen Verstärkung bzw. diamagnetischen Abschwächung des angelegten Magnetfeldes am Kernort infolge der den Kern umgebenden Elektronen. Genaue Messungen des g-Faktors erlauben daher Rückschlüsse auf die Umgebung eines Atomkerns z. B. in einem Festkörper.

Aus der Linienbreite der Resonanz können andererseits Aussagen über dynamische Eigenschaften gewonnen werden. Wird eine NMR-Probe einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, bedarf es einer gewissen Zeit, bis sich die magnetischen Kernmomente entsprechend ausgerichtet haben bzw. die Besetzungszahlen N_1 und N_2 dem thermischen Gleichgewicht entsprechen. Dieses Gleichgewicht stellt sich durch (strahlungslosen) Energieaustausch mit der Umgebung der Kerne ein. Auch im Falle der Resonanz bewirkt dieser Energieaustausch eine (stetig) geringe Differenz der Besetzungszahlen N_i .

Die Linienbreite der Resonanz wird durch verschiedene *Relaxationsprozesse* bestimmt, die der Ausrichtung der magnetischen Momente entgegenwirken. Als *Spin-Spin-Relaxation* bezeichnet man die Wechselwirkung der magnetischen Kernmomente untereinander, als *Spin-Gitter-Relaxation* die Wechselwirkung der Kernmomente mit fluktuierenden magnetischen Feldern z.B. aufgrund der Gitterschwingungen in Festkörpern oder thermischen Bewegungen von Atomen in Flüssigkeiten. Aus der Messung der NMR-Linienbreiten bzw. der Relaxationszeiten erhält man also Information über mikroskopische Eigenschaften der untersuchten Probe.

Bei der Durchführung von NMR-Experimenten sind prinzipiell zwei verschiedene Anordnungen zu unterscheiden: a) die stationäre Methode, bei der ständig ein Hochfrequenzfeld geringer Stärke ($B \approx 10^{-7}$ T) einwirkt, b) die gepulste Kernresonanz, bei der zunächst durch einen starken ($B \approx 10^{-3}$ T) Puls die Magnetisierung aus der z-Richtung herausgedreht wird. Nach Abschalten der

Hochfrequenz wird die freie Präzession und Relaxation in einer speziellen Empfängerspule beobachtet.

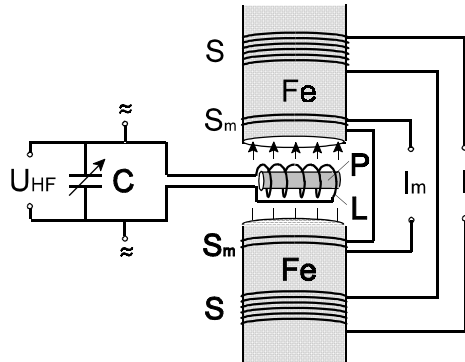


Abb. 4: Prinzipschaltbild (vereinfacht) zum Nachweis der NMR: Details siehe Text

Im vorliegenden Versuch wird die stationäre Methode benutzt. Die Messanordnung skizziert Abb. 4 schematisch. Die zylindrische Probe P wird transversal zur Probenachse einem statischen Magnetfeld (0,1 - 0,5 T) sowie einem überlagertem niedrigfrequenten magnetischen Wechselfeld ausgesetzt. Die Felder werden im Spalt eines Eisenkerns erzeugt, den zwei Spulen S mit konstantem Spulenstrom I sowie zwei Modulationsspulen S_m mit einem Wechselstrom I_m variabler Amplitude und Frequenz erregen (ca. 30 Hz fast sweep oder ca. 0,5 Hz slow sweep). Das Magnetfeld B am Ort der Probe setzt sich also aus einem Gleichfeld und einem mit ca. 30 Hz oder ca. 0,5 Hz modulierten Wechselfeld variabler Stärke zusammen.

Ein Schwingkreis L - C hoher Güte (s. z.B. Versuch C8/9: *Wechselstromwiderstände und Reihenresonanz*), in dessen Spule L sich die Probe befindet, wird durch Verändern der Kapazität C des Kondensators bei variabler Frequenz ν betrieben. Bei geeignet eingestelltem Strom $I + I_m$ bzw. geeignet eingestellter Frequenz ν wird die Resonanzbedingung, Gl. (7), mit der doppelten Periode des Stroms I_m erfüllt. Das achsial zur Probe liegende hochfrequente Feld wird bei jedem Resonanzdurchgang infolge der Energieabsorption durch die Probe gedämpft, so dass sich die Güte des Schwingkreises und die über L bzw. C bestehende Spannung U_{HF} verringert. Diese Spannung wird gleichgerichtet und verstärkt als Funktion des Magnetfeldes (bzw. der Modulationsspannung U_m) registriert.

3. Aufgabenstellung

- 1. Aufgabe:** Bestimmen Sie für zwei verschiedene Magnetfelder B_0 die NMR-Frequenz ν_0 der Protonen in einer Glycerinprobe. Bestimmen Sie die Halbwertsbreite δB_0 der Resonanzkurven.
- 2. Aufgabe:** Bestimmen Sie analog zur 1. Aufgabe die NMR der Protonen in Wasser.
- 3. Aufgabe:** Bestimmen Sie analog zur 1. Aufgabe die NMR von Fluor in Teflon (PTFE).

4. Versuchsaufbau

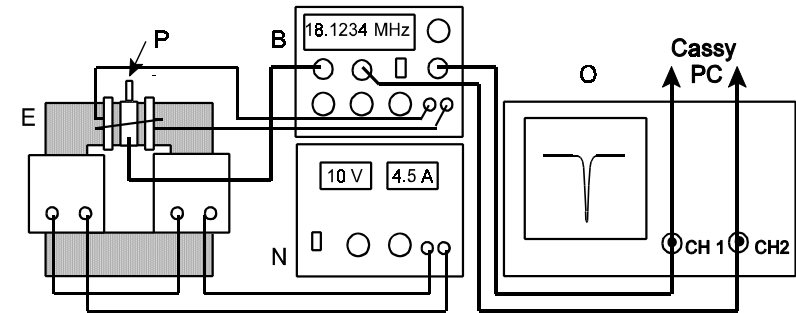


Abb. 5: NMR-Versuchsaufbau: Eisenkern E mit Spulen und Probe P, NMR-Betriebsgerät B, Gleichstrom-Netzgerät N, Oszilloskop O

Den Versuchsaufbau zeigt Abb. 5 schematisch. Links der Eisenkern E mit großen Spulen zur Erzeugung des Gleichfeldes. Den Gleichstrom hierfür liefert das Netzgerät N. Oben mittig im Eisenkern befindet sich der umkapselte Spalt mit Probe P, daneben die beiden Modulationsspulen. Eine Hallsonde (nicht gezeigt) gestattet die Messung des B-Feldes im Spalt. Die HF-Spule (nicht sichtbar) ist an das NMR-Betriebsgerät B angeschlossen, welches auch die Wechselspannung für die Modulationsspulen liefert sowie die Frequenz des variablen HF-Oszillators anzeigt. Zwei Signalausgänge liefern die gleichgerichtete und verstärkte HF-Spannung *NMR-Signal* sowie eine zur Modulation des Magnetfeldes proportionale Spannung ΔB -Signal. Die Ausgänge sind zur Aufzeichnung an ein Oszilloskop O

(Eingänge Ch 2 und 1) und über das Interface Cassy an einen PC angeschlossen.. Das NMR-Betriebsgerät erlaubt neben der Variation der HF-Frequenz die Einstellung der HF-Amplitude, der Modulationsamplitude sowie der Phasendifferenz zwischen den Signalspannungen. Ein Schalter gestattet zudem die Umschaltung der Modulationsfrequenz (fast-slow).

5. Versuchsdurchführung

zu Aufgabe 1

Stellen Sie sicher, dass die Geräte gem. Abb.5 zusammengeschaltet sind. Achten Sie darauf, dass insbesondere die Spulen richtig gepolt mit dem Netz- und Betriebsgerät verbunden sind, so dass sie den Kern im gleichen Sinn erregen. Schalten sie alle elektrischen Geräte (einschl. Hallsonde) ein. Die Geräte sollten mindestens eine viertel Stunde vor der ersten Messwertaufnahme zur Stabilisierung warmlaufen.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren sind zunächst folgende Einstellungen vorzunehmen:

NMR-Betriebsgerät: Die HF-Amplitude ist möglichst klein aber so groß zu wählen, dass die Frequenz angezeigt wird; die HF-Frequenz auf ca. 18 MHz; Sweep auf *fast*, die Modulation auf den Minimalwert einzustellen.

Oszilloskop: ΔB -Signal, Kanal 1 (CH1) DC: Empfindlichkeit 0,2 V/DIV (= 0,2V/cm) cal. (roter Drehknopf am rechten Anschlag); NMR-Signal, Kanal 2 (Ch2) DC: Empfindlichkeit 0,2 - 0,5 V/DIV cal.; X-Y-Darstellung.

Netzgerät: Spannung auf ca. 12 V (so hoch, dass stets die Stromeinstellung regelt), Strom auf zunächst ca. 3,90 A. Achten Sie beim Einstellen des Stroms darauf, dass der angestrebte Wert stets von kleineren Werten kommend erreicht wird. Infolge der Hysterese der B(I)-Kurve (vergl. Versuch C 6: *Magnetische Hysterese*) ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, zur erneuten Einstellung eines Stromwertes stets vom Stromwert Null auszugehen.

Führen Sie die Glycerinprobe (zugeschmolzenes Glasröhrchen) in die vorgesehene Öffnung im Magnetspalt ein. **Dies sollte behutsam geschehen, um die HF-Spule nicht zu beschädigen.** Suchen Sie durch Variation der HF-Frequenz auf dem Bildschirm des Oszilloskops die Resonanz. Gegebenenfalls ist mit der Änderung der HF-Frequenz gleichzeitig die HF-Amplitude zu variieren, da diese auch von der Frequenz abhängt. Die Resonanz wird durch einen Kurvenverlauf des NMR-Signals über dem ΔB -Signal, ähnlich wie dem in Abb. 6 wiedergegebenen, angezeigt.

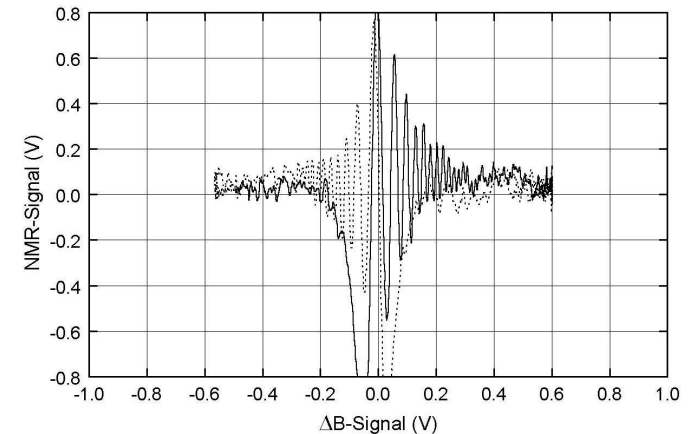


Abb. 6: NMR- Signal von Protonen in Glycerin im fast sweep-Modus: durchgezogene Kurve: bei sinusförmig ansteigender Modulationsspannung; gestrichelte Kurve: bei entsprechend abfallender Modulationsspannung

Wie Abb.6 zeigt, erreicht das NMR-Signal mit ansteigendem B-Feld (ΔB -Signal) hier bei ca. -0,03 V ein Resonanzminimum (in Abb. 6 außerhalb des Signal-Bereichs), um bei steigendem Feld zunächst stark, dann abnehmend zu oszillieren und schließlich den Signalwert nahe 0 V außerhalb der Resonanz anzunehmen. Die in Abb. 6 gestrichelt gezeichnete Kurve zeigt die (nahezu spiegelsymmetrische) Signalspannung bei entsprechend abnehmender Modulationsspannung (B-Feld).

Die Oszillation des NMR-Signals hat ihre Ursache in der zur Feld-Sweep-Rate vergleichsweise langsamen Relaxation der Kernspins. Dem ansteigenden B-Feld und der damit ansteigenden Larmor-Frequenz ν , s. Gl. (8), überlagert sich das Induktionssignal der mit der Resonanzfrequenz ν_0 angeregten frei präzedierenden Kernspins. Diese be- bzw. entdämpfen das HF-Feld der Frequenz ν entsprechend ihrer Phasenlage zum Feld. Man beobachtet mit steigender Modulationsspannung ein oszillierendes NMR-Interferenzsignal der Differenzfrequenz $\nu - \nu_0$ und einer Amplitude, die abhängig von der Modulationsfrequenz und -amplitude sowie der Lebensdauer der angeregten Kernspins abnimmt.

Bringen Sie durch Verändern der Phaseneinstellung am NMR-Betriebsgerät die beiden Minima der NMR-Signale auf dem Oszilloskop zur Deckung und diese

durch Verändern der HF-Frequenz möglichst genau in zentrische Lage (ΔB -Signal = 0). Schalten Sie danach den Sweep-Schalter auf die Position *slow* um.. Auf dem Oszilloskop sollte nun für die Glycerinprobe der Elektronenstrahl etwa in der Mitte des Bildschirms ein relativ scharfes Resonanzminimum aufzeichnen. Diese Signalkurve ist mit dem über das Cassy-Interface angeschlossenen PC aufzuzeichnen und nachfolgend auszuwerten.

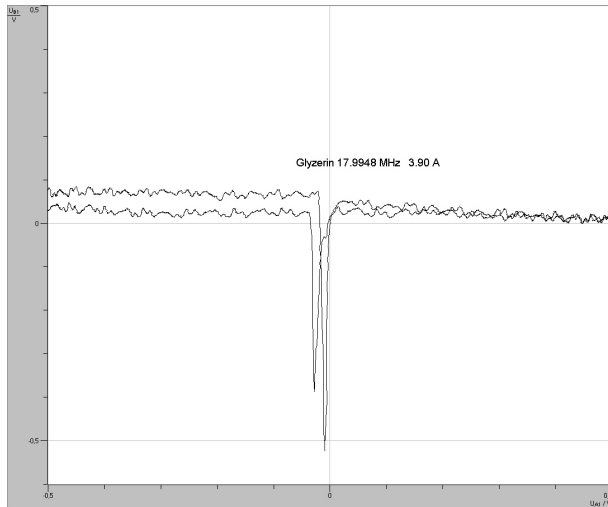


Abb. 7:
CassyLab-Messbeispiel: NMR-Kurve der Glycerinprobe

Abb. 7 zeigt ein Messbeispiel zur NMR an der Glycerinprobe. Zur Aufzeichnung ist im PC, Ordner *Praktikum*, das Programm *CassyLab* zu laden. Dieses allgemeine Mess- und Auswertungs-Programm wird bereits im Praktikum bei den Versuchen *Pohlshes Drehpendel* und *Schallgeschwindigkeit* eingesetzt und wird daher hier als im wesentlich bekannt vorausgesetzt.

Laden Sie aus dem Ordner *Eigene Dateien\NMR* die Datei *NMR.lab*.

Nach Drücken des *Werkzeug-Symbols* werden die Messeinstellungen angezeigt:

Nach Drücken auf *Cassy:U_{A1}* (ΔB -Signal) der Messbereich ± 1 V

Cassy:U_{B1} (NMR-Signal) der Messbereich ± 1 oder ± 3 V

Messparameter: Intervall $200 \mu s \times 8000 = 1600$ ms Messzeit;

automatische Aufnahme, wiederholende Messung.

Nach Drücken des Stoppuhr-Symbols startet die wiederholende Aufzeichnung des Messsignals. Durch erneutes Drücken des Stoppuhr-Symbols kann die Messung

angehalten und die letzte Messreihe gegebenenfalls gespeichert werden. Wählen Sie eine optimale Messreihe, d.h. eine mit zwei möglichst scharfen Resonanzminima zur Speicherung aus. Er kann vorkommen, dass nicht nur jeweils ein scharfes Minimum erscheint sondern zugleich mehrere verschiedener Größe nebeneinander bzw. ein sehr breites Minimum. Dies hat wahrscheinlich seine Ursache in nicht kontrollierbaren Regel-Schwankungen ΔI des Magnet-Gleichstroms (der Größenordnung $\Delta I/I \approx 10^{-4}$). Es sei hier bemerkt, dass umgekehrt die Protonenresonanz zur genauen absoluten Messung eines Magnetfeldes (z.B. bei der ESR) Anwendung findet.

Ist eine optimale Messreihe ausgewählt, werden die Skalierungen optimiert, U_{A1} (ΔB -Signal) auf $\pm 0,5$ V. Dann wird der Graph mit der rechten Maustaste *Markierung setzen: Text* mit dem Label *Probe, Frequenz, Magnetstrom* versehen und die Messreihe unter geeignetem Namen in einem Unterordner von *NMR* mit Namen *Gruppennummer* abgespeichert.

Die Messung und Aufzeichnung ist bei gleichem Magnetstrom jedoch bei leicht veränderter HF-Frequenz zweimal zu wiederholen, einmal bei einer etwas geringeren Frequenz, so dass das Resonanz-Signal links von der Mitte des Bildschirms liegt, und einmal bei einer etwas höheren Frequenz mit entsprechend nach rechts verschobener Lage der Resonanz. Auf diese Weise kann in der Auswertung der (lineare) Zusammenhang zwischen dem ΔB -Modulationssignal (x-Achse) und der Feldänderung ΔB ermittelt werden.

Anschließend ist das DC-Magnetfeld am Ort der Probe mit der Hallsonde zu bestimmen. Lesen Sie zunächst für die vom Magneten entfernt aufgestellte Sonde die vom mV-Meter (200mV-Bereich DC) angezeigte Offsetspannung U_0 ab. Entfernen Sie dann die Probe aus dem Spalt und schieben Sie die Sonde **senkrecht** von oben **vorsichtig** bis zum Anschlag der Sondenhülle in die Öffnung. Drehen Sie gegebenenfalls die (Transversal-)Sonde geringfügig so, dass sie mit der breiten Seite der Hülle quer zum Magnetfeld steht Die vom mV-Meter abgelesene Spannung U ist zu notieren und nach Abzug der Offsetspannung U_0 in die magnetische Induktion B umzurechnen ($1 \text{ mV} \triangleq 100 \text{ mT}$).

Im Anschluss ist die NMR-Messung an Glycerin und die anschließende Feldmessung bei einem etwas größeren Magnetfeld (Spulenstrom I ca. 4,10 A) analog zur vorherigen Messung durchzuführen und aufzuzeichnen.

zu Aufgabe 2

Benutzen Sie für die Messung der Protonenresonanz in Wasser ein Glasröhrchen mit einer etwa 5 bis 10 mm hohen Wassersäule. Führen Sie die NMR-Messungen wie für Glycerin durch. Es genügt bei unveränderter minimaler Modulation des

Magnetfeldes die (dreifache) Messung bei nur einem Magnetfeld entsprechend einem Spulenstrom I von ca. 3,90 A. Führen Sie wie in Aufgabe 1 im Anschluss der NMR-Messung die Feldmessung mit der Hallsonde durch.

zu Aufgabe 3

Stellen Sie für die Messung an der Teflonprobe den Magnetstrom auf ca. 4,00 A ein. Suchen Sie mit dem Oszilloskop die relativ schwache und breite Resonanz des Fluor ^{19}F -Kerns in Teflon. Sie können sich entsprechend der in der Tabelle der Anleitung angegebenen Daten ausrechnen, bei welcher Frequenz für ein jeweils vorgegebenes Magnetfeld die Resonanz zu erwarten ist. Zeichnen Sie das Resonanzsignal nach möglichst genauer Zentrierung durch Feinabgleich der HF-Frequenz und Phasenabgleich auf dem Bildschirm sowie nach Optimierung durch die Reduktion der HF-Amplitude im Bereich der Modulationsspannung von $\pm 0,5$ V auf und bestimmen Sie im Anschluss das B-Feld mit der Hallsonde.

6. Versuchsauswertung

Laden Sie zur Auswertung alle im Versuch gespeicherten Dateien nacheinander erneut ins Messprogramm. Bestimmen Sie die Lagen der Resonanzminima durch Anklicken der Messkurven mit dem Cursor, entsprechendem (up-down) Scrollen und Ablesen des in der Tabelle links vom eingerahmten Wert U_{B1} angezeigten Wertes U_{A1} . Notieren Sie die Resonanzwerte U_{A1} sowie das aus dem jeweiligen Magnetstrom ermittelte Magnetfeld B mit dem Text-Tool auf dem Graphen, speichern Sie die Dateien erneut ab und drucken Sie die Graphen für das Protokoll aus.

In der weiteren Auswertung sind für jedes eingestellte Magnetfeld B_0 die NMR-Frequenzen über der Modulationsspannung U_{A1} aufzutragen. Zeichnen Sie durch die Messpunkte eine Ausgleichsgerade und bestimmen Sie die NMR-Frequenz ν_0 für die Modulationsspannung Null. Schätzen Sie aus dem Fehler der Ausgleichsgeraden den Fehler von ν_0 ab und aus der Ungenauigkeit der Feldmessung mit der Hallsonde den Fehler von B_0 . Ermitteln Sie das Verhältnis ν_0/B_0 und den aus den Einzelfehlern resultierenden Gesamtfehler für die untersuchten Proben. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den Literaturdaten (Tabelle) für Protonen bzw. für Fluorkerne.

Ermitteln Sie aus den Halbwertsbreiten δU_{A1} der Spektren über die Graphen $\nu(U_{A1})$ jeweils $\delta \nu$ und daraus schließlich die den Halbwertsbreiten entsprechenden Felder δB_0 .

7. Fragen zur Selbstkontrolle

- 1) Wie groß ist das paramagnetische Kernmoment eines freien Protons?
- 2) Warum besitzt das elektrisch neutrale Neutron ein magnetisches Moment?
- 3) Wie groß ist das Kernmagneton μ_N , wie groß das Bohrsche Magneton μ_B ?
- 4) Welche Einstellmöglichkeiten hat ein Kernspin $I = 3/2$ im Magnetfeld?
- 5) Welche Werte E_M kann die potentielle Energie eines magnetischen Kernmoments im Magnetfeld B annehmen?
- 6) Wie lautet die Resonanzbedingung für die NMR?
- 7) Welche Größe wird aus dem Verhältnis Resonanzfrequenz zu Resonanzfeld bestimmt? Welche physikalische Information lässt sich daraus gewinnen?
- 8) Warum hat eine NMR-Resonanzkurve eine endliche Halbwertsbreite? Welche Information kann aus der Breite gewonnen werden?
- 9) Welche Substanzen sind für die Messung der NMR geeignet?
- 10) Wie groß ist etwa die Resonanzfrequenz der Protonen für $B = 1$ T?