

PC III

13.05.

4. Kernmagnetische Resonanz- und Elektronenspektroskopie

4.1 NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)

Grundlagen:

Kernspin, Spinquantenzahl I

Nucleonen: Fermionen mit Spin $I = \frac{1}{2}$

Kernspin ?

Regeln:

Neutron - Proton - Anzahl

1.) gerade - gerade \Rightarrow Spins normalerweise gepaart : $I = 0$
z.B. ^4He , ^{12}C , ^{16}O

2.) gerade - ungerade } Kernspin halbzahlig : $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
ungerade - gerade } z.B. ^1H : $I = \frac{1}{2}$, ^{11}B : $I = \frac{3}{2}$, ^{15}N : $I = \frac{1}{2}$, ...

3.) ungerade - ungerade \Rightarrow Kernspin ganzzahlig : $I = 1, 2, 3, \dots$
z.B. ^2H : $I = 1$, ^{10}B : $I = 3$, ^{14}N : $I = 1$, ...

beachte: - Kernspin I

- m_I : Projektion des Spins auf Vorzugsachse

Bsp.: in Richtung des magnet. Feldes

$$\underbrace{-I, -(I-1), \dots, (I-1), I}_{(2I+1)}$$

z.B.: $I = \frac{1}{2} \rightarrow m_I = \pm \frac{1}{2}$

$I = 1 \rightarrow m_I = -1, 0, 1$

- magnet. Dipolmoment: · Kernspin mit $I \neq 0$ besitzt

magnet. Moment μ

· proportional zu Gesamtdrehimpuls

\vec{P}

$$\vec{\mu} \sim \vec{P}$$

gyromagnet. Verhältnis $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P}$

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

Kernmagneton und Kern-g-Faktor

magnet. Moment \approx Größenordnung Kernmagneton μ_K

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,051 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T} \quad [Am^2]$$

↑
Protonenmasse

mit T = Tesla $[\frac{kg}{As^2}]$

$\mu_K \approx 2000$ mal kleiner als Bohrsches Magneton μ_B

$$g = \frac{\mu_K \cdot g_I}{\hbar} \quad \text{Kern-g-Faktor}$$

Kern-g-Faktor (-6 bis 6)

z. B. 1H : 5,5854

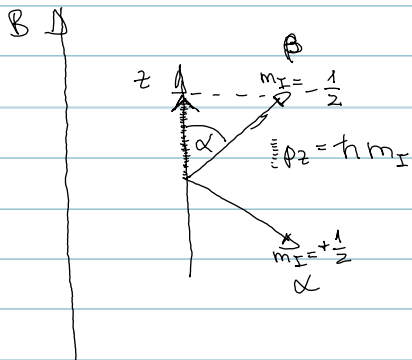
^{13}C : 1,4042

^{31}P : 2,261

2H : 0,8574

→ NMR-periodic table (www.bruker-nmr.de/guide)

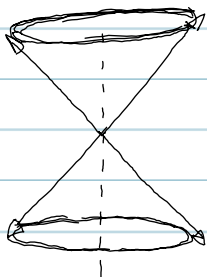
Wechselwirkung: Magnet. Moment - Magnetfeld



Drehmoment bewirkt durch Magnetfeld:

→ Präzession

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



Kernspin nicht vollständig entlang der z-Achse ausgerichtet (Heisenberg)

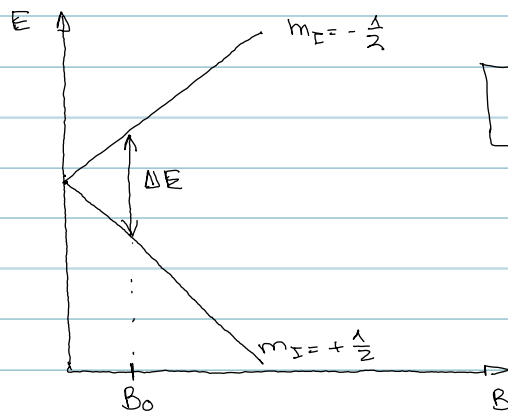
Energieaufspaltung

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hat{I}_z \vec{B}$$

↑
Kernspinooperator

$$\text{Eigenwerte: } \boxed{E_m = -\gamma \hbar m_{\pm} B}$$

z.B. ^1H : $I = 1/2$



$$\boxed{\Delta E = \gamma \hbar B = h \cdot \nu_0}$$

Resonanzbedingung

ν_0 = Larmorfrequenz

Besetzung und Relaxation

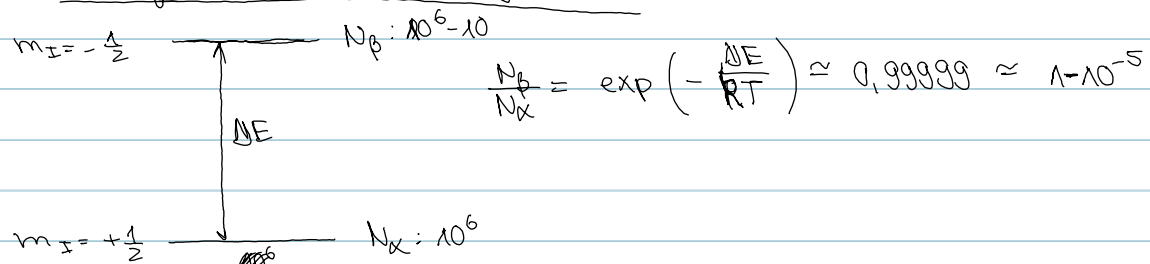
Proton im Magnetfeld mit 1.41 T (60 MHz)

$$\Delta E = h\nu_0 \approx 4 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

therm. Energie bei 300 K

$$k \cdot T \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Besetzung in therm. Gleichgewicht



Besetzungsdifferenz: $\approx 10^{-5}$ bei 300 K

↳ Einstrahlung von Resonanzfrequenz führt sofort zur Sättigung !

⇒ Relaxationsprozesse bewirken Rückkehr zu therm. Verteilung

Induzierte Übergänge

Strahlt man ν_0 ein → Übergang, wenn Magnetfeld B Resonanzbedingung erfüllt

$$h\nu_0 = \gamma h B_0$$

(oder umgekehrt)

$\nu_0 \approx 60-600 \text{ MHz}$ (Radiofrequenzen)

B = magnetische Induktion / Feldstärke

↳ 1-5 T

↳ supraleitende Magnete: 14,1 T $\hat{=} 600 \text{ MHz}$

Normales Spektrum

ν oder B werden durch Frequenz gefahren

↳ sequenzielle Messung von Resonanzen

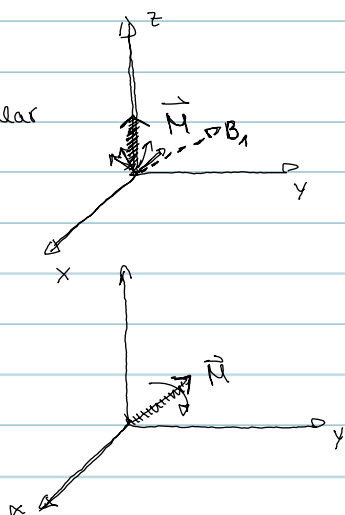
gepulste Anregung

↳ simultane Messung der Resonanzfrequenzen

10-100 mal kürzere Messzeit bei gleicher Empfindlichkeit

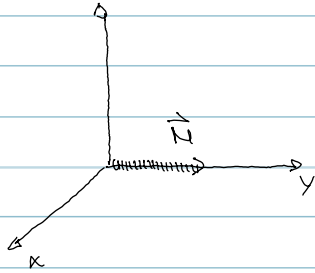
FT-NMR-Spektroskopie

B -Feld zirkular polarisiert

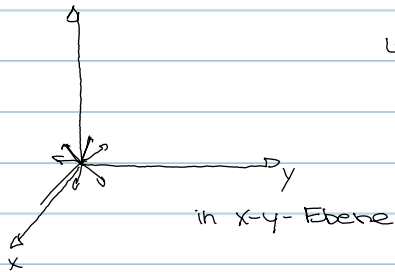


1. Makroskop. Magnetisierung \vec{M} entlang z -Richtung
(\vec{M} = Summe der magnet. Momente aller Kernspins)

2. RF-Puls bewirkt 90° -Drehung von \vec{M} :
 $\pi/2$ -Puls

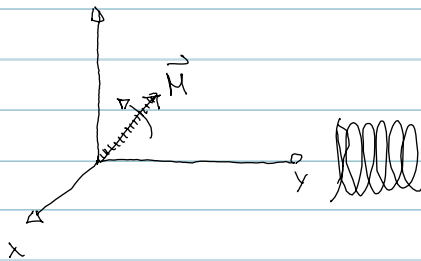


3. Kernspins sind gebündelt in xy -Ebene
(z.B. entlang y -~~Achse~~^{Richtung})



4. Kernspins bewegen sich mit unterschiedlichen Frequenzen \Rightarrow Aufächerung (Dephasierung)

im Atkins
gut erklärt



5. \vec{M} kehrt in Ursprungszustand zurück
 \hookrightarrow Messung mittels Spule:
freier Induktionzerfall
od. FID (free induction decay)

FT des Spektrums

Bsp. 1 Resonanz

