Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

David Rohr, Timur Bircok

30.10.2007

1 Magnetisches Moment im Magnetfeld

Energie des magnetischen Moments im Feld

$$E = -\vec{\mu}\vec{B}$$

Hamilton Operator

$$\hat{H} = -\frac{h}{2\pi}\gamma_I I_Z B_Z$$

Identisch mit Drehimpulsoperator

$$\longrightarrow E_m = -\hbar\gamma_I B_Z m$$

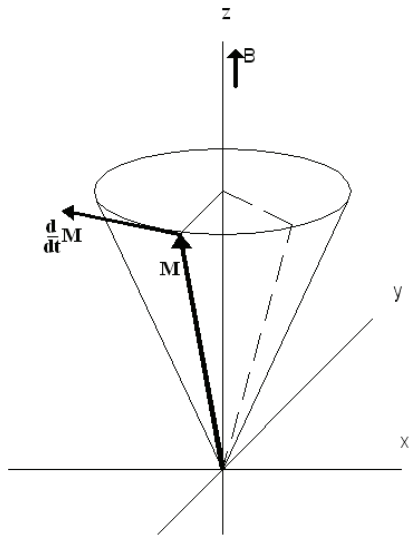
$$\triangle E = \hbar\omega \quad (\omega = \gamma_I B_Z)$$

2 Rotation der Magnetisierung

$$\vec{D} = \vec{M} \times \vec{B}$$

$$\vec{D} = \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_I \ \vec{M} \times \vec{B}$$

$$\omega_L = \gamma_I B_0$$



3 Effektives Magnetfeld

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{3} M_i(t)\ \vec{e}_i(t)$$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \sum_{i=1}^{3} (\frac{\partial M_i}{\partial t}(t))\ \vec{e}_i + \sum_{i=1}^{3} M_i(t)\ (\frac{\partial \vec{e}_i}{\partial t})$$

Mit

$$\frac{\partial \vec{e}_i}{\partial t} = \vec{\omega} \times \vec{e}_i$$

erhalten wir:

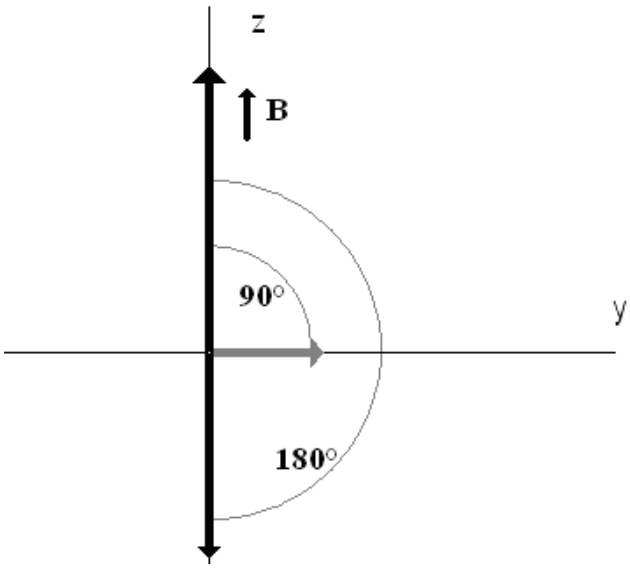
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \sum_{i=1}^{3} (\frac{\partial M_i}{\partial t}(t))\ \vec{e}_i + \sum_{i=1}^{3} M_i(t)\ (\vec{\omega} \times \vec{e}_i) = (\frac{\partial \vec{M}}{\partial t})_{rot} + \vec{\omega} \times \vec{M}$$

$$\Longrightarrow (\frac{\partial \vec{M}}{\partial t})_{rot} = \gamma_I \vec{M} \times (\vec{B}_r + \frac{\vec{\omega}}{\gamma_I})$$

Wir definieren $\vec{B}_{eff} := \vec{B}_r + \vec{\omega}/\gamma_I$ als effektives Magnetfeld.

4 $90°/180°$ Impuls

$$\vec{B}_L = \{B_1\ cos(\omega_L t),\ B_1\ sin(\omega_L t),\ B_0\} \quad \Longrightarrow \quad \vec{B}_r = \{B_1, 0, B_0\}$$
$$\Longrightarrow \vec{B}_{eff} = \{B_1,\ 0,\ 0\}$$



$$\textbf{90° Impuls}: \ \textbf{1.44}\ \mu\textbf{s} \quad (Erstes\ Maximum)$$
$$\textbf{180° Impuls}: \ \textbf{2.9}\ \mu\textbf{s} \quad (Erstes\ Minimum)$$

5 Messen der Magnetisierung

$$FID(t) = A(t)\ cos(\omega_L t)\ (Projektion\ des\ Induktionssignals\ auf\ eine\ Achse)$$

Problematisch: Sehr hohe Frequenz
$\longrightarrow$ Mixer

$$M(t) = C\ cos(\omega t) \quad (\omega \approx \omega_L)$$

Mixer Ausgang:

$$S(t) = FID(t)\ M(t) = C\ A(t)\ cos(\omega_L t)\ cos(\omega t)$$

$$S(t) = \frac{CA(t)}{2}\Big(cos((\omega_L - \omega)\ t)) + cos((\omega_L + \omega)\ t)\Big)$$

Nach Filterung des hochfrequenten Anteils:

$$s(t) \sim A(t)\ cos((\omega_L - \omega)t)$$

Offenbar proportional zur Amplitude

6 Vollständiger Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{HF}(t) + \hat{H}_D + \hat{H}_C + \hat{H}_J$$

- $\hat{H}_Z$: Zeeman Wechselwirkung mit dem statischen Magnetfeld
- $\hat{H}_{HF}(t)$: Wechselwirkung mit Hochfrequenzfeld
- $\hat{H}_D$: Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen allen magnetischen Momenten
- $\hat{H}_C$: Chemische Verschiebung
- $\hat{H}_J$: Indirekte Kopplung

7 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Klassiche Energiebechnung:

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_I^2 \hbar^2}{4\pi r^3} \left(\vec{I}_1 \vec{I}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{I}_1 \vec{r})(\vec{I}_2 \vec{r}) \right) \quad with\ \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

Tensorschreibweise aufgrund der Bilinearität

$$\hat{H}_D = C\ \vec{I}_1 \tilde{D} \vec{I}_2$$

mit

$$\tilde{D} = \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} r^2 - 3x^2 & -3xy & -3xz \\ -3xy & r^2 - 3y^2 & -3yz \\ -3xz & -3yz & r^2 - 3z^2 \end{pmatrix} \quad und \quad C = \frac{\mu_0 {\gamma_I}^2 \hbar^2}{4\pi}$$

Transformation ins Hauptachsensystem

$$\tilde{D}_{pa} = \tilde{S} \tilde{D} \tilde{S}^T \longrightarrow \tilde{D}_{pa} = \frac{1}{r^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

$$\triangle v = \frac{3C}{2h} \tilde{D}_{pa\ \ z,z}$$

8 Chemische Verschiebung

Die Elektronenhülle erzeugt ein entgegengesetztes Magnetfeld: $\delta B = -\sigma B_0$

$$E = -(1-\sigma)\ \vec{\mu}\vec{B}_0$$

$$\hat{H}_C = \hbar\gamma_I I_Z \sigma B_0$$

$$E_m = -\hbar\omega_0(1-\sigma)m$$

9 Indirekte Kopplung

Wechselwirkung über Bindungselektronen
Betrachte nur den skalaren Anteil

$$\hat{H}_J = J_{12}\ \vec{I}_1\vec{I}_2$$

Eigenbasis für Spin $\frac{1}{2}$ bzgl: $\hat{H}_Z + \hat{H}_C = -\hbar(\omega_1 I_{1z} + \omega_2 I_{2z})$

$$\tilde{\psi}_1 = |++\rangle, \quad \tilde{\psi}_2 = |+-\rangle, \quad \tilde{\psi}_3 = |-+\rangle, \quad \tilde{\psi}_4 = |--\rangle$$

Gesucht: Eigenfunktionen ψ_1 - ψ_4 zu $\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_C + \hat{H}_J$.
$\tilde{\psi}_1$ and $\tilde{\psi}_4$ bereits Eigenfunktionen zu H_J.
Setze:

$$\psi_1 = \tilde{\psi}_1, \quad \psi_4 = \tilde{\psi}_4$$

$$\psi_2 = cos(\alpha)\ \tilde{\psi}_2 + sin(\alpha)\ \tilde{\psi}_3$$

$$\psi_3 = -sin(\alpha)\ \tilde{\psi}_2 + cos(\alpha)\ \tilde{\psi}_3$$

$\longrightarrow |\psi_i| = 1, \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{i,j}$, reelle Eigenwerte.
Aus $\langle\psi_2|\hat{H}|\psi_3\rangle = 0$ folgt

$$tan(2\alpha) = \frac{J_{12}}{\hbar(\omega_1 - \omega_2)}$$

9.1 Zwei Spezialfälle

1. Zwei Wasserstoffkerne: $\omega_1 = \omega_2$
   $\longrightarrow \alpha = 45$
   $$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{\psi}_2 + \tilde{\psi}_3) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{\psi}_2 - \tilde{\psi}_3)$$
   Keine Aufspaltung da nur Übergänge zwischen symmetrischen Wellenfunktionen erlaubt sind

2. Zwei verschiedene Kerne γ_I (z.N. Wasserstoff und Fluor-19)
   Annahme: $J_{12} \ll \hbar(\omega_1 - \omega_2) \quad \Rightarrow \alpha = 0$
   $$\longrightarrow \psi_2 = \tilde{\psi}_2, \quad \psi_3 = \tilde{\psi}_3$$
   Energieeigenwerte: (mit $\triangle\omega = \omega_1 - \omega_2$):
   $$E_2 = \langle\psi_2|\hat{H}|\psi_2\rangle = -\frac{1}{2}\hbar\ \triangle\omega - \frac{J_{12}}{4}$$
   $$E_3 = \langle\psi_3|\hat{H}|\psi_3\rangle = +\frac{1}{2}\hbar\ \triangle\omega - \frac{J_{12}}{4}$$
   Also:
   $$\triangle\nu = \frac{J_{12}}{\hbar}$$
   $$\nu = \nu_0 \pm \frac{J_{12}}{2}$$

10 Gleichgewichtszustand und Relaxation

$$Curie - Gesetz: \quad \vec{M}_0 = \frac{N\hbar^2 {\gamma_I}^2 I(I+1)}{3kT}\vec{B}_0$$

Auslenkung aus dem Gleichgewicht muss durch rücktreibende Kraft kompensiert werden. Diese ist in erster Näherung linear. Wir haben mit 2 Konstanten zu arbeiten aufgrund des zylindersymmetrischen Feldes.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_I(\vec{M} \times \vec{B}) - W_{i,j}(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

$\vec{M}_0$ Gleichgewichtsmagnetisierung, $W_{i,j} = \delta_{i,j} W_i$ Materialkonstanten.

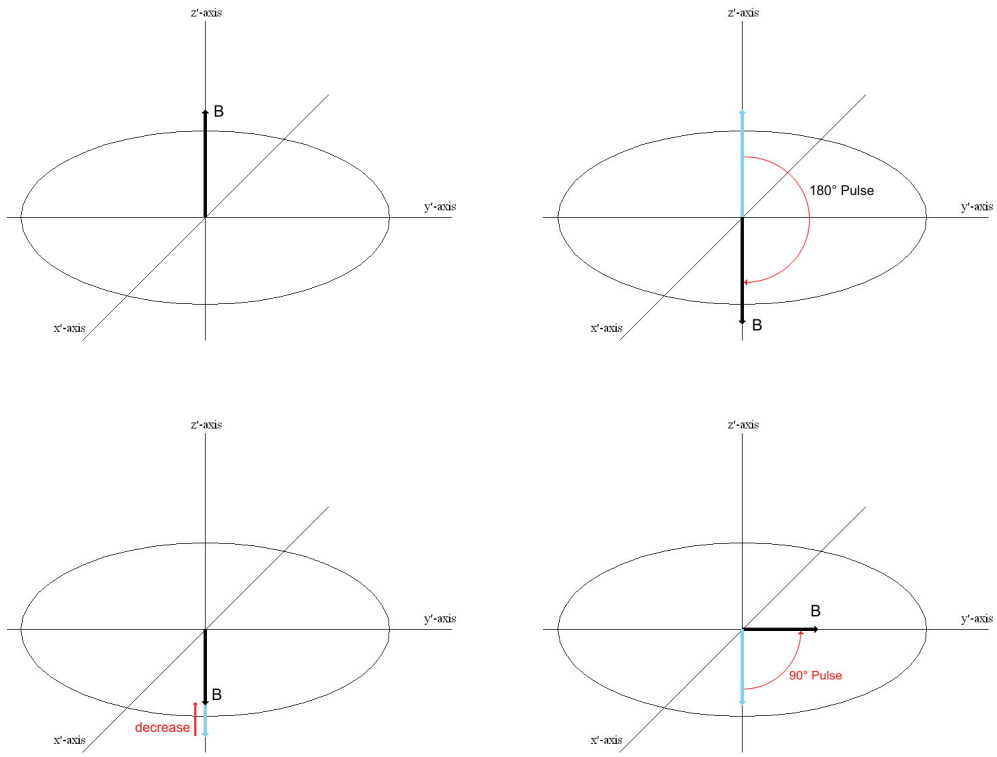
10.1 Longitudinale Relaxation

Magnetisierung in z-Richtung ändert sich. Die Energiedifferenz muss vom Gitter absorbiert oder emittiert werden.
Deshalb auch Spin-Gitter-Relaxation genannt.
Zeitkonstante: T_1.

10.2 Transversale Relaxation

Keine Energieänderung. Statistische Verteilung der Spins in der x-y-Ebene. Die Gesammtmagnetisierung wird verschwinden.
Auch Spin-Spin-Relaxation genannt.
Zeitkonstante: T_2.

11 Messung von T_1



11.1 Bestimmung von T_1

$$\frac{dM_Z}{dt} = \gamma_I(\vec{M} \times \vec{B})_Z - W_1(M_z - M_0)$$
$$\Longrightarrow M_Z(t) = M_0\left(1 - \frac{M_0 - M_Z(0)}{M_0}e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

Nach dem 180°$Impuls$ gilt ($M_Z(0) = -M_0$):

$$M_Z(t) = M_0\left(1 - \frac{M_0 - (-M_0)}{M_0}e^{-\frac{t}{T_1}}\right) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}})$$

Bestimmung der Konstanten durch einen Fit der Funktion an Messwerte mit unterschiedlichem Delay

11.2 Messung von T_1 für 2 Proben:

1. Wässrige $CuSO_4$-Lösug
2. Stark verdünnte $CuSO_4$-Lösung

11.3 Probe 1

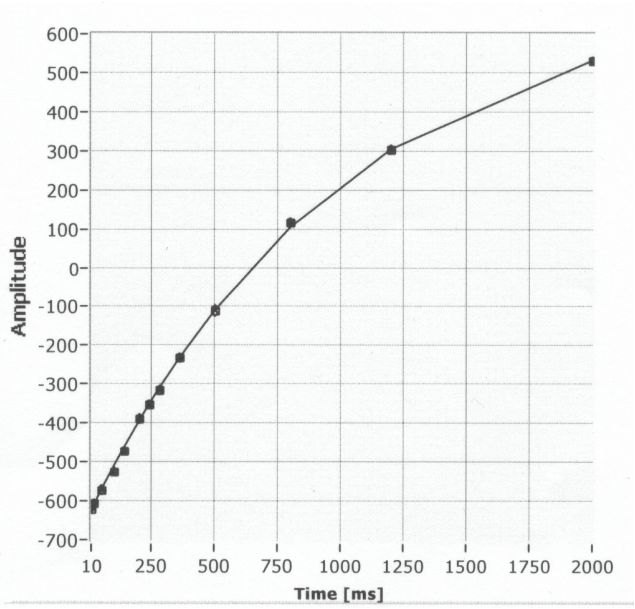
Delay [ms]	10	20	30	40	50	60	70
Amplitude	775.0	607.2	432.2	281.6	148.8	≈ 0	90.0
$\sigma_{Amplitude}$	2.5	8.5	3.6	7.2	9.1	-	3.1
Delay [ms]	80	90	100	120	140	160	180
Amplitude	182.0	263.4	338.8	471.2	571.4	654.4	570.8
$\sigma_{Amplitude}$	4.2	4.8	8.3	4.4	3.0	6.2	7.4

11.4 Probe 2

Delay [ms]	10	20	50	100	140	200	240
Amplitude	620.6	605.8	571.8	524.8	471.6	388.4	351.8
$\sigma_{Amplitude}$	1.9	3.4	8.2	5.9	6.5	8.4	5.7
Delay [ms]	280	360	500	800	1200	1600	2000
Amplitude	314.6	230.6	109.8	116.6	303.6	434.8	531.2
$\sigma_{Amplitude}$	7.7	6.8	12.9	6.1	6.3	9.4	3.6

11.5 Fit

$$M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}})$$



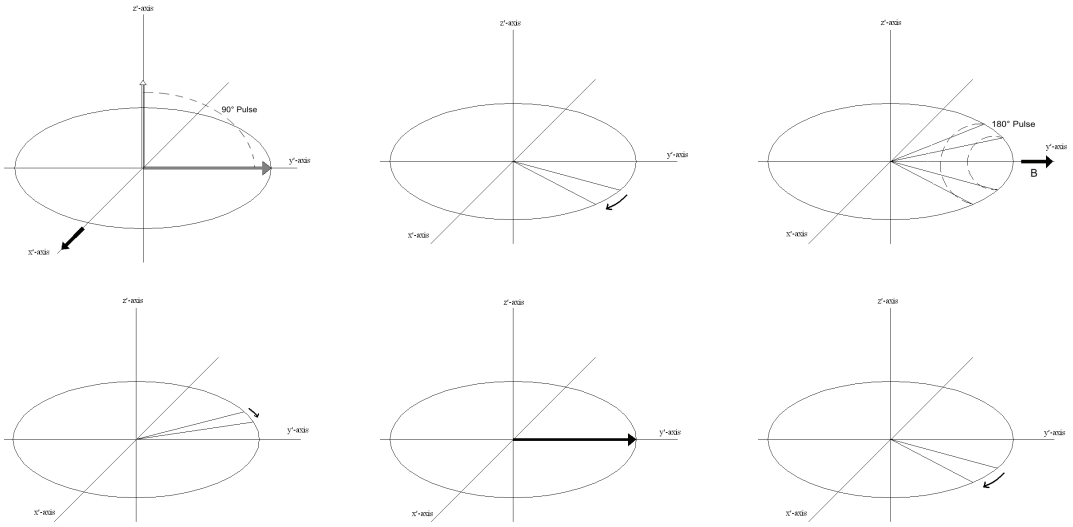
(Fit für Probe 2)

Ergebnis:

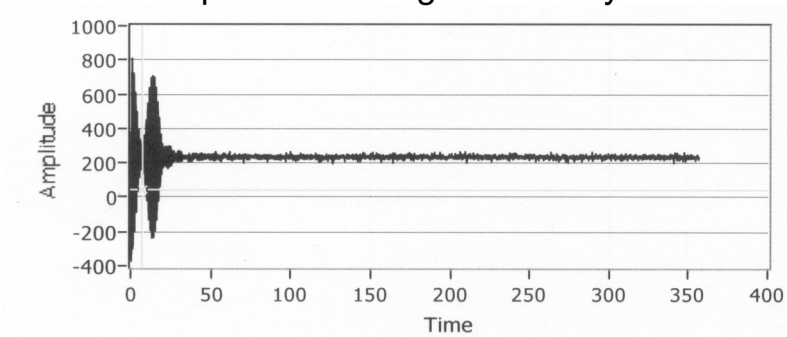
Probe 1	**115.4ms**	**± 1.6ms**
Probe 2	**1017.6ms**	**± 16.9ms**

Kürzere Relaxationszeit bei Probe 1 (mehr Kupfer)

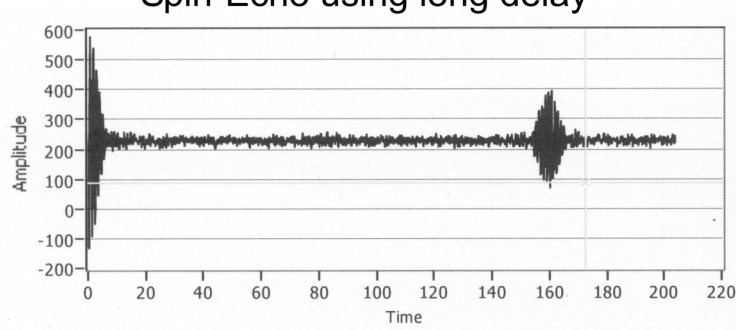
12 Messung von T_2

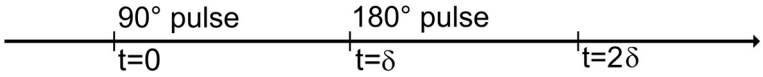


Spin-Echo using short delay

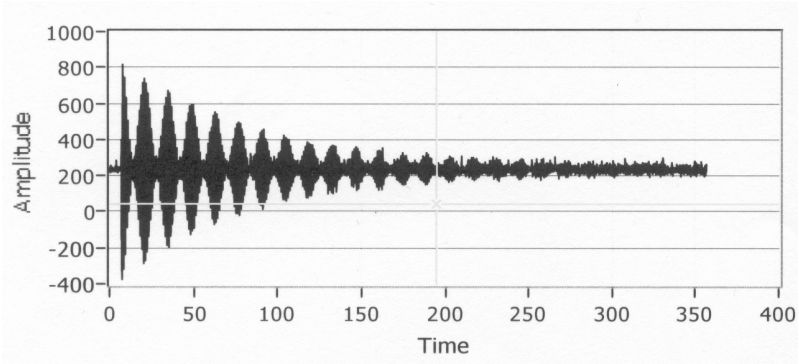


Spin-Echo using long delay





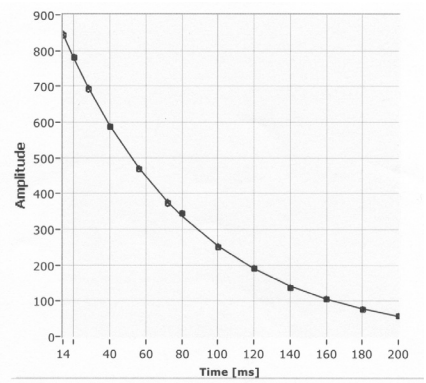
Weiterer Verlust der Magnetisierung durch molekulare Diffusion.
$\longrightarrow$ Carr-Purcell Folge (Kurzes Delay, weitere 180° Impulse mit doppeltem delay.



$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -W_2 M_{y'} = -\frac{M_{y'}}{T2}$$
$$M_{y'}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}}$$

12.1 Spin-Echo Methode: Probe 1

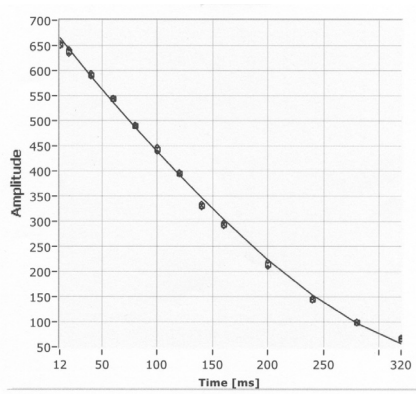
Delay [ms]	7	10	14	20	28	36	40
Amplitude	844.4	781.6	693.2	588.2	469.6	374.2	345.0
$\sigma_{Amplitude}$	9.1	6.2	9.1	3.2	6.2	9.4	5.1
Delay [ms]	50	60	70	80	90	100	
Amplitude	231.4	191.8	138.2	106.2	77.4	58.8	
$\sigma_{Amplitude}$	5.9	3.9	4.3	3.4	3.8	3.0	



Fit für T_2: (72.4 ± 1.1) ms

12.2 Spin-Echo Methode: Probe 2

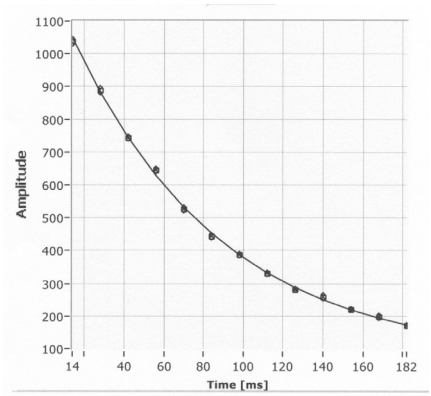
Delay [ms]	6	10	20	30	40	50	60
Amplitude	652.0	638.2	591.8	544.4	490.4	443.2	395.8
$\sigma_{Amplitude}$	8.1	11.3	8.6	5.0	5.0	10.9	6.2
Delay [ms]	70	80	100	120	140	160	
Amplitude	331.4	294.0	214.8	145.2	99.4	67.2	
$\sigma_{Amplitude}$	8.8	8.3	11.4	6.4	5.1	5.4	



Fit für T_2: (229.7 ± 8.1) ms

12.3 Carr-Purcell Methode: Probe 1

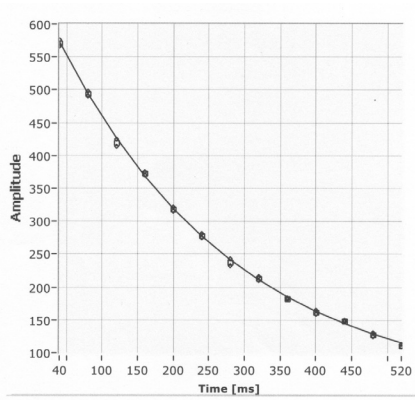
Zeit [ms]	0	14	28	42	56	70	84
Amplitude	1038.4	888.8	743.6	645.4	527.0	444.0	388.2
$\sigma_{Amplitude}$	17.7	17.3	8.4	11.2	12.6	11.4	7.4
Zeit [ms]	98	112	126	140	154	168	
Amplitude	331.2	282.2	259.4	221.2	198.6	172.0	
$\sigma_{Amplitude}$	7.8	7.0	13.7	4.6	10.6	6.0	



Fit für T_2: (80.7 ± 2.0) ms

12.4 Carr-Purcell Methode: Probe 2

Time [ms]	0	40	80	120	160	200	240
Amplitude	571.4	494.2	419.4	372.8	318.4	274.2	237.8
$\sigma_{Amplitude}$	9.2	7.2	11.0	4.7	6.1	6.3	10.4
Time [ms]	280	320	360	400	440	480	
Amplitude	213.4	182.6	162.2	149.0	128.0	111.6	
$\sigma_{Amplitude}$	5.9	2.1	5.8	2.1	5.8	3.6	



Fit für T_2: (269.0 ± 6.9) ms

12.5 Zusammenfassung

Probe	Methode	T_2 [ms]	σ_{T_2} [ms]
Probe 1	Spin-Echo	72.4	1.1
Probe 2	Spin-Echo	229.7	8.1
Probe 1	Carr-Purcell	80.7	2.0
Probe 2	Carr-Purcell	269.0	6.9

13 Fourieranalyse

$$\tilde{f}(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

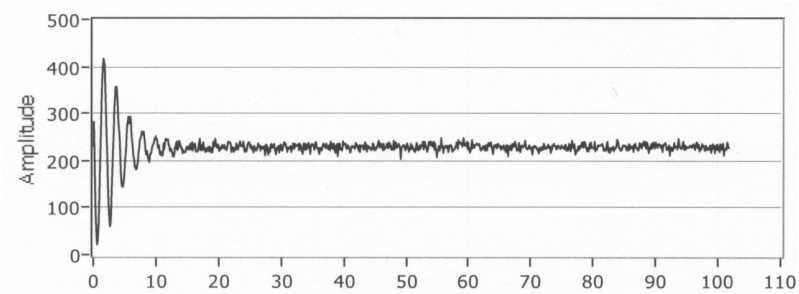
In unserem Fall diskrete Fouriertransformation

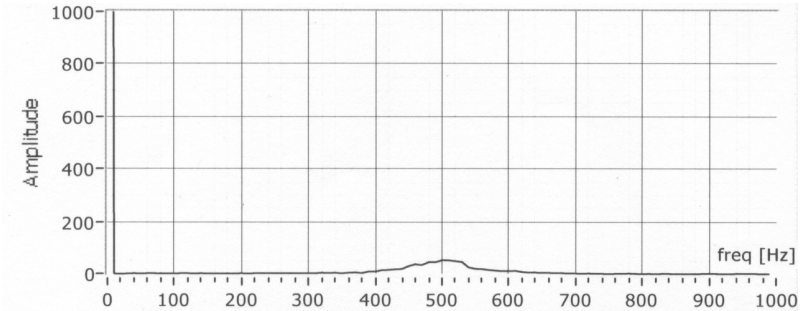
14 Identifizierung von Proben durch Fourieranalyse

Toluol	CH_3
p-Xylol	CH_3 CH_3
Acetic acid	$CH_3 — COOH$
Fluoraceton	$FCH_2 — CO — CH_3$
Fluoracetonnitril	$FCH_2 — CN$

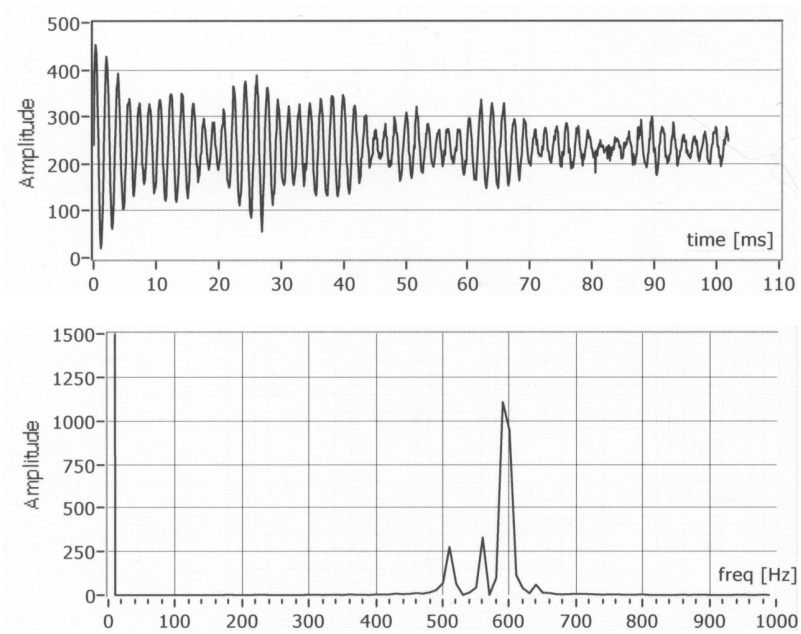
14.1 Magnetische Inhomogenitäten

Probe in Ruhe:

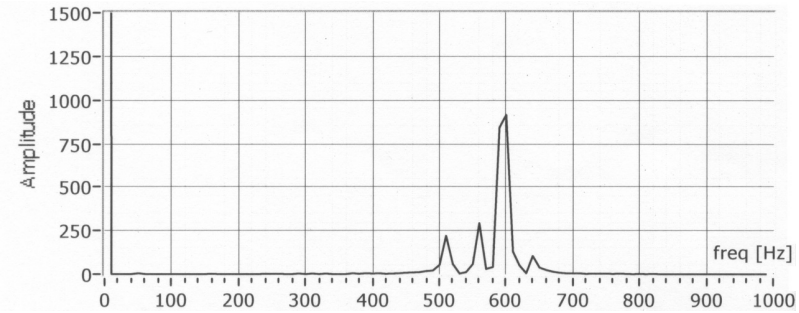




Probe in Rotation:



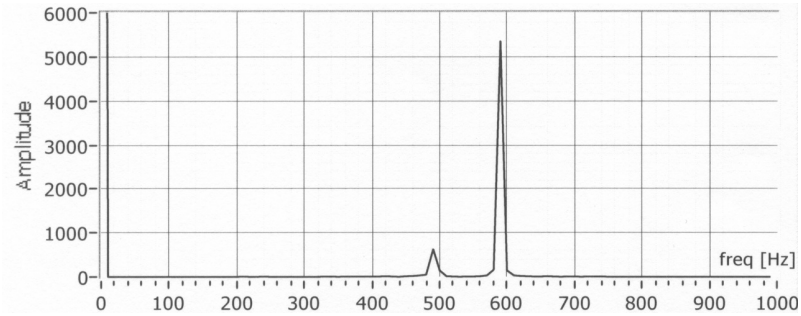
14.2 Probe A



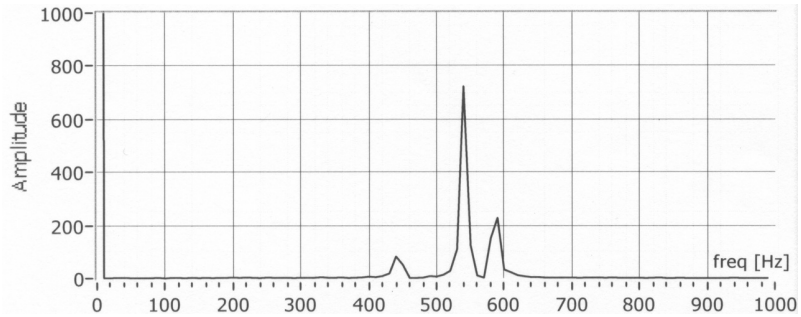
Frequenz [Hz]	Chemische Verschiebung [ppm]
510.2	6.6
559.2	4.2
600.0	2.1
642.2	0.0

14.3 Probe B

Fourier Spektrum (Probe B)



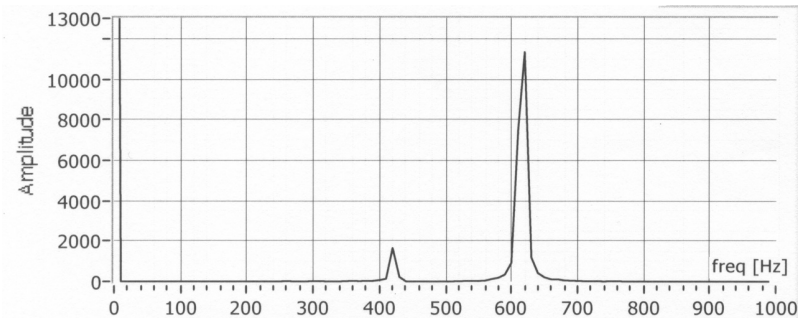
Fourier Spektrum (Probe B+)



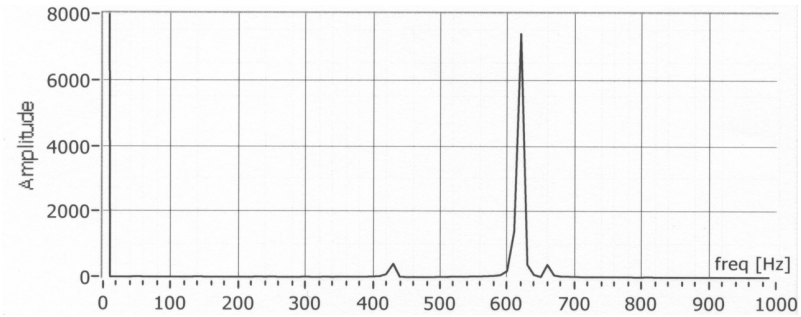
Frequenz [Hz]	**Chemische Verschiebung** [ppm]
442.5	7.3
540.2	2.3
586.9	0.0

14.4 Probe C

Fourier Spektrum (Probe C)



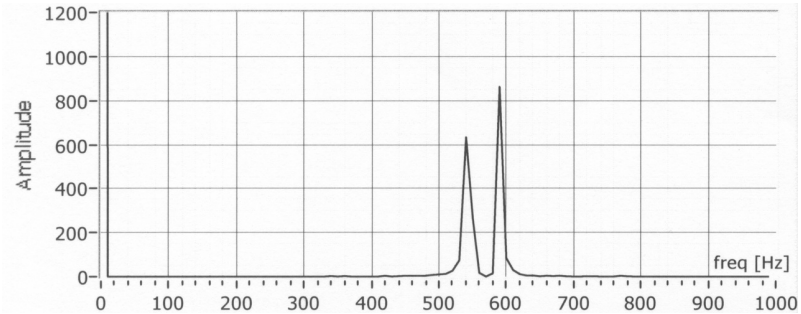
Fourier Spektrum (Probe C+)



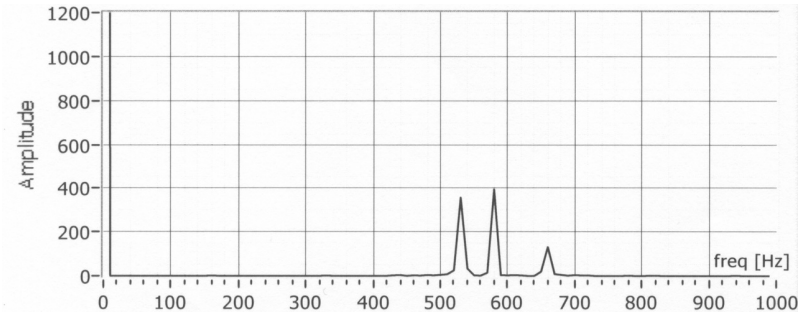
Frequenz [Hz]	Chemische Verschiebung [ppm]
428.6	11.8
620.0	2.1
661.0	0.0

14.5 Probe D

Fourier Spektrum (Probe D)



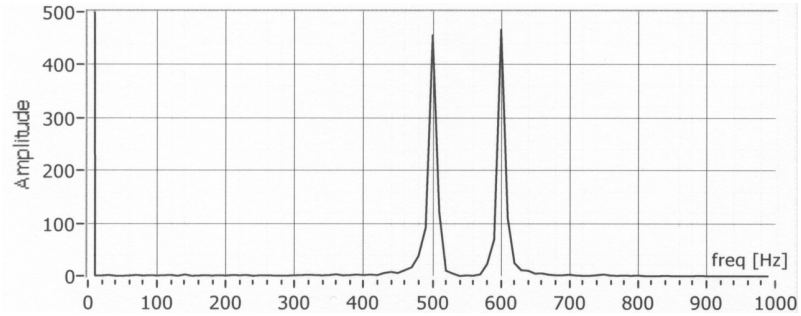
Fourier Spektrum (Probe D+)



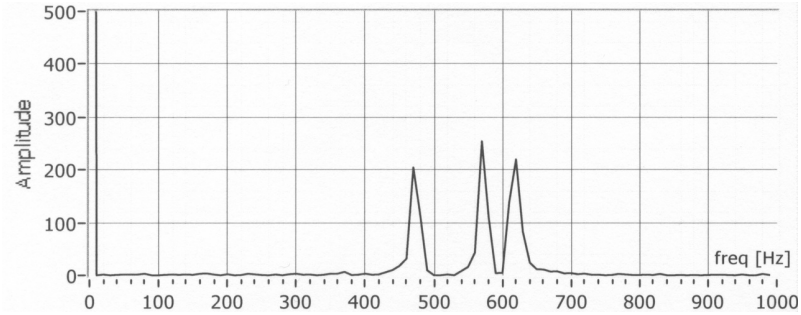
Frequenz [Hz]	Chemische Verschiebung [ppm]
530.0	6.5
580.0	4.0
659.2	0.0

14.6 Probe E

Fourier Spektrum (Probe E)

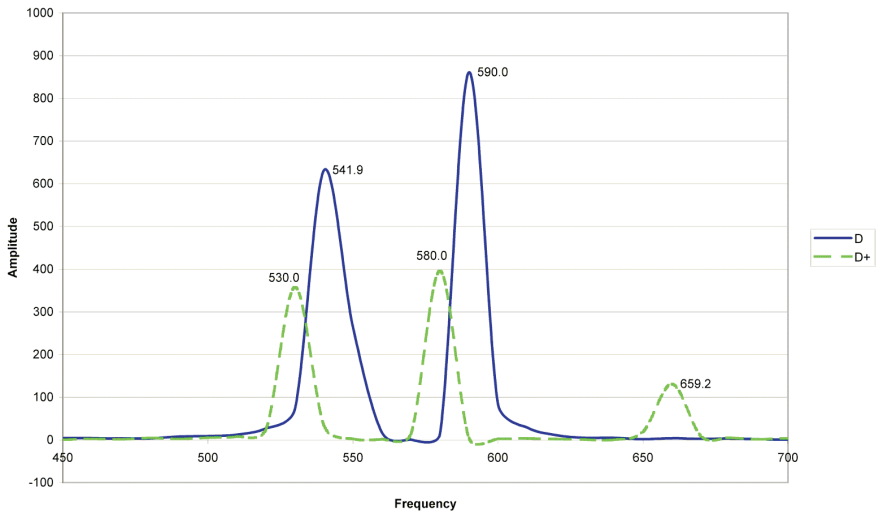


Fourier Spektrum (Probe E+)



Frequenz [Hz]	Chemische Verschiebung [ppm]
472.6	7.3
571.7	2.3
618.4	0.0

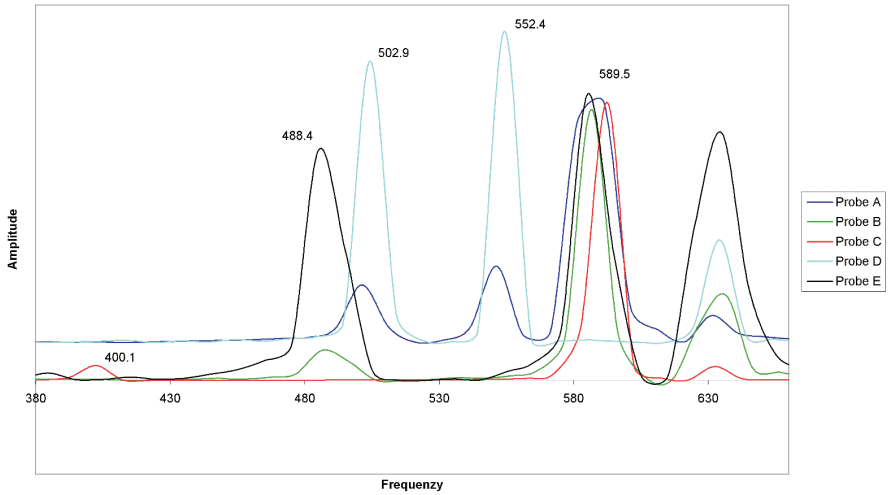
15 Vergleich Probe D und D+



Beide Proben sind ca 10 Hz verschoben aufgrund thermischer, etc. Änderung des Magnetfeldes. Zusätzliche TMS Linie in der D+ Probe ist sichtbar bei 659,2 Hz

$$\textbf{Durchschnittliche TMS Linie}: \ (\mathbf{633.5 \pm 31.2})\ \mathbf{Hz}$$

16 Nach TMS geshiftetes Diagramm



17 Frequenzanalyse

Larmor Frequenzen der Proben

	400.1 Hz	488.4 Hz	502.9 Hz	552.4 Hz	589.5 Hz
σ	11.8 ppm	7.3 ppm	6.55 ppm	4.1 ppm	2.2 ppm
Probe A	-	-	X	X	X
Probe B	-	X	-	-	X
Probe C	X	-	-	-	X
Probe D	-	-	X	X	-
Probe E	-	X	-	-	X

Chemische Struktur der Moleküle

Toluol

p-Xylol

Essigsäure $CH_3 — COOH$

Fluoraceton $FCH_2 — CO — CH_3$

Fluoracetonnitril $FCH_2 — CN$

18 Ergebnis

Probe	**Chemikalie**
probe A	Fluoraceton
probe B	p-Xylol
probe C	Essigsäure
probe D	Fluoracetonnitril
probe E	Toluol

Frequenz [hz]	**Chemische Verschiebung [ppm]**	**Wasserstoff Gruppe**
400.1	11.8	$COOH$
488.4	7.3	
502.9	6.55	FCH_2
552.4	4.1	FCH_2
589.5	2.2	CH_3

Für FCH_2 gilt:

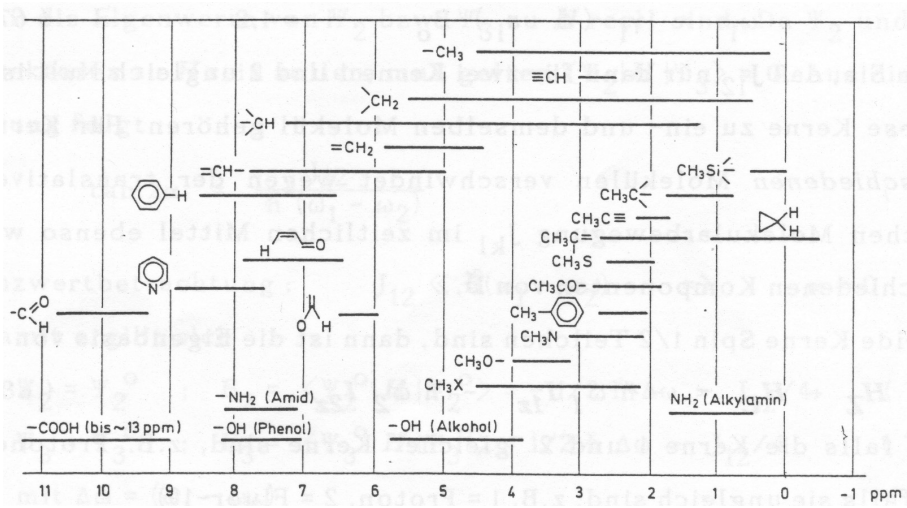
$$\mathbf{J_{HF} = 552.4Hz - 502.9Hz = 50.5Hz}$$

$$\mathbf{J_{HF} = 50.5Hz \cdot 4.136 \cdot 10^{-15}eVs = 208.9 \cdot 10^{-13}eV}$$

$$\sigma_{\mathbf{FCH_2}} = \frac{\mathbf{6.55 - 4.1}}{\mathbf{2}}\mathbf{ppm = 5.325\ ppm}$$

19 Vergleich

Endgültige Werte

Wasserstoff Gruppe	**Verschiebung [ppm]**
$COOH$	11.8
	7.3
FCH_2	5.3
CH_3	2.2

Vergleichstabelle