

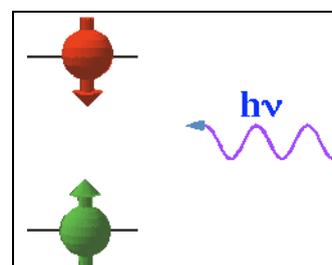
1. Einleitung

1.1 Allgemeines und Organisation

1.1.1 Inhalt

Das Thema dieser Vorlesung ist die magnetische Resonanz, wobei der Schwerpunkt auf der Kernspinresonanz liegen wird. Details stehen noch nicht fest, da wir die Absicht haben, den Inhalt auf das Interesse der Teilnehmer anzupassen. Es können sowohl Grundlagen, wie auch Anwendungen diskutiert werden, oder es besteht die Möglichkeit, auf spezifische experimentelle Aspekte einzugehen.

Allgemein wird in der magnetischen Resonanz die resonante Anregung von Übergängen zwischen unterschiedlichen Zuständen von Kern- und Elektronenspins untersucht. Unser Schwerpunkt ist die NMR (=Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernspinresonanz), insbesondere Festkörper-NMR. Die Elektronenspinresonanz wird dagegen mit dem Kürzel ESR (=Electron Spin Resonance) oder EPR (Electron Paramagnetic Resonance) abgekürzt. NQR steht für „nuclear quadrupole resonance“, also Kern-Quadrupol Resonanz.



Die Auswahl an Lehrbüchern zum Thema Magnetische Resonanz ist sehr groß. Diese Liste soll nur eine kleine Übersicht über die allgemeinen Bücher geben. Je nach Ausrichtung werden später andere Bücher diskutiert werden.

Literatur

A. Abragam

'The Principles of Nuclear Magnetism'
Oxford University Press, Oxford (1961).

C.P. Slichter

'Principles of magnetic resonance',
Springer, Berlin (1978).

R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun

'Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions'
Oxford University Press, Oxford (1987).

M. Mehring

'Principles of high resolution NMR in solids'
Springer, Berlin (1983).

Peter B. Ayscough

'Electron spin resonance in chemistry'
Methuen, London (1967).

Malcolm H. Levitt

'Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance'
Wiley, West Sussex (2001).

1.1.2 Publikum

Doktoranden, Diplomanden, Studenten; wer gehört wozu?

Zeiten: Do 12¹⁵ - 13⁰⁰

Fr 10¹⁵-12⁰⁰

1.1.3 Organisatorisches

Es besteht die Möglichkeit, auch praktische Arbeit auf diesem Gebiet durchzuführen. Wir bieten dazu ein Blockpraktikum im Anschluss an die Vorlesung an; Details nach Vereinbarung. Im Wintersemester ist ein Seminar vorgesehen. Seminarvorträge (auch von studentischer Seite) sind außerdem im E3-Seminar „Festkörperspektroskopie“ geplant.

1.1.4 Ziele

Die Ziele dieser Lehrveranstaltung sind, kurz zusammengefasst:

- Einen Überblick über das Gebiet zu geben (Methoden und Anwendungen)
- Die wichtigsten experimentellen Grundlagen zu diskutieren
- Die Teilnehmer sollen die Fähigkeit erwerben, die Literatur lesen und selber einfache Rechnungen durchführen zu können. Da keine separaten Übungen stattfinden werden “Übungen” in die Vorlesung integriert werden. Fakultativ in der Form von Gruppenarbeiten.

1.2 Magnetische Resonanz: Was, Wann, Wie und Wozu?

An dieser Stelle soll eine sehr kurze und unvollständige Einführung in die magnetische Resonanz erfolgen, welche denjenigen, die sie noch nicht kennen, eine Idee geben soll, worum es sich handelt.

1.2.1 Prinzip

Wie bereits im vierten Semester diskutiert wurde, besitzen die meisten Elementarteilchen und auch viele Kerne einen Spin, d.h. einen quantisierten internen Drehimpuls. Im gleichen Semester wurde auch diskutiert, dass Drehimpulse ein magnetisches Moment besitzen und somit an ein externes Magnetfeld ankoppeln. Dieser Effekt ist als Zeemaneffekt bekannt. Ohne hier quantitativ darauf einzugehen soll lediglich festgehalten werden, dass Spinzustände, die ohne ein Magnetfeld entartet sind, in einem Magnetfeld unterschiedliche Energien aufweisen. Der Energieunterschied ist im einfachsten Fall proportional zur Stärke B_0 des Magnetfeldes

$$\Delta E = \gamma B_0 ,$$

wobei die Proportionalitätskonstante γ vom betrachteten Teilchen abhängt.

Die magnetische Resonanz misst diese Energiedifferenz indem sie ein magnetisches Wechselfeld einstrahlt. Wenn dessen Frequenz die Resonanzbedingung

$$\Delta E = h\nu$$

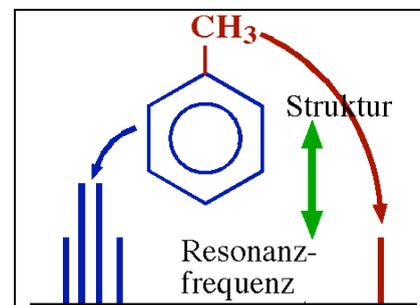
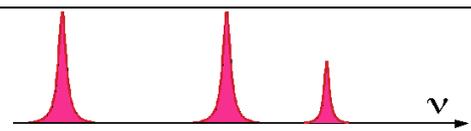
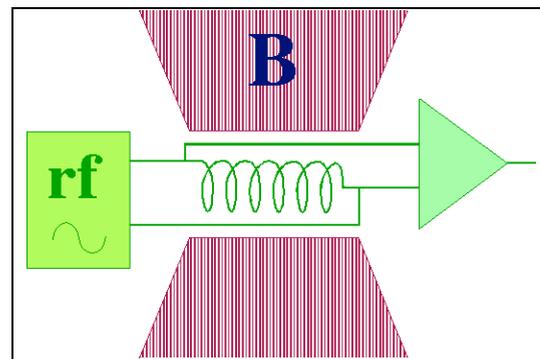
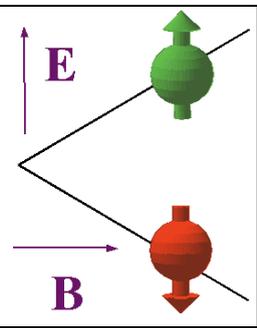
erfüllt, so werden Übergänge zwischen den entsprechenden Zuständen induziert. Wie bei anderen spektroskopischen Experimenten erreicht die Absorption ein Maximum wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist.

Die Resonanzfrequenz der Spins hängt nicht nur von der Stärke des Magnetfeldes, sondern auch von der Art des Spins (Kern / Elektron) und von seiner Umgebung ab.

Man findet deshalb im Allgemeinen eine Reihe von Resonanzen, wobei die Lage der Resonanzfrequenz zunächst einfach ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung darstellt.

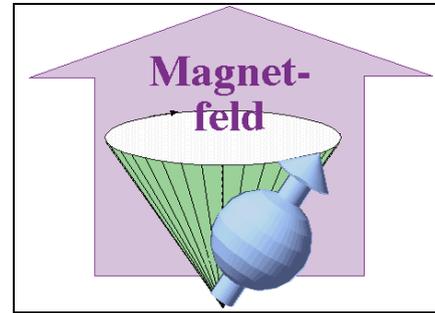
Diese hängt wiederum von verschiedenen Faktoren, wie Art des Spins, chemische Umgebung, Struktur, Dynamik etc. ab. Auf diesen Informationsgehalt wird im Folgenden eingegangen.

Die magnetischen Felder, die hier angelegt werden, haben Stärken von einigen Tesla. Induziert man Übergänge zwischen



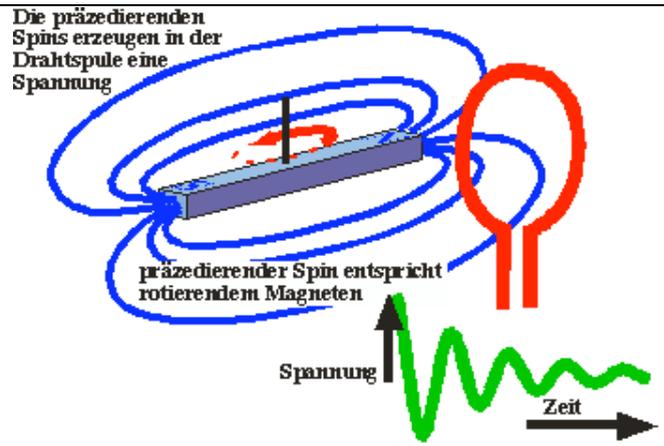
Elektronenspinzuständen, so liegen die Resonanzfrequenzen im Bereich von einigen GHz (28 GHz/T für freie Elektronen). Bei Kernspins liegen sie je nach Isotop zwischen etwa 10 MHz und 900 MHz.

Neben der stationären oder frequenzabhängigen Betrachtungsweise der magnetischen Resonanz, welche oben aufgeführt wurde, ist es meist nützlich, ein zeitabhängiges Bild zu verwenden: In einem statischen Magnetfeld führt ein Spin eine Präzessionsbewegung um das statische Magnetfeld durch, wobei die Präzessionsfrequenz (=Larmorfrequenz) durch die oben angegebene Resonanzbedingung bestimmt ist.



In diesem Bild kommt das Signal auf etwas andere Weise zustande: Die präzedierende Magnetisierung erzeugt in der Spule über den Faraday Effekt eine Spannung, welche mit der Larmorfrequenz oszilliert. Dies wird deshalb als sogenannte freie Induktion gemessen.

1.2.2 Geschichte



Die Grundlage für die magnetische Resonanz ist die Existenz des Spins, d.h. eines quantisierten internen Drehimpulses in Elementarteilchen. Erste Hinweise auf die Existenz einer solchen Größe fand man zu Beginn dieses Jahrhunderts bei der Messung von atomaren Spektrallinien, welche Aufspaltungen zeigten, die mit der damals bekannten Theorie nicht erklärt werden konnten. Der erste Erklärungsversuch dazu stammte von Wolfgang Pauli. Er sprach davon dass es scheinbar zwei Arten von Elektronen gebe.

Der Spin des Elektrons

Experimentell beobachtet:
Aufspaltung von Spektrallinien

Erklärungsansatz von
Wolfgang Pauli
(1900-1958)

Es scheint zwei Arten von Elektronen zu geben

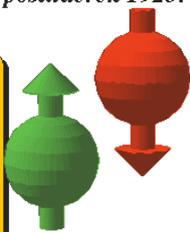


Etwas präziser war der Vorschlag von Goudsmit und Uhlenbeck 1925, welche diese „Dualität“ auf den Spin zurückführten. Damit konnte auch der Zeeman Effekt erklärt werden, also die Wechselwirkung des Spins mit einem statischen Magnetfeld.

Die magnetische Resonanz wurde 1938 erstmals verwendet um magnetische Momente in einem Atomstrahl zu bestimmen (I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch, 'A new method of measuring nuc-

Goudsmit und Uhlenbeck, postulieren 1925:

Das Elektron besitzt ein magnetisches Moment, das an einen Drehimpuls gekoppelt ist: dies wird als Spin bezeichnet



Die "beiden unterschiedlichen Elektronen" von Pauli entsprechen unterschiedlichem Drehimpuls: das Elektron kann nach rechts oder nach links rotieren.

lear magnetic moment', Phys. Rev. 53, 318-318 (1938).). Wirklich interessant wurde sie aber erst, als sie auch in kondensierter Materie nachgewiesen werden konnte.

Dies war 1944 erstmals der Fall als Zavoisky in Kazan über die Absorption von Mirowellenstrahlung einen ESR Übergang nachweisen konnte (E. Zavoisky, 'Spin-magnetic resonance in paramagnetics', J. Phys. 9, 245 (1945).). Im folgenden Jahr wurde NMR Spektroskopie kondensierter Materie von zwei unabhängig arbeitenden Gruppen in den USA nachgewiesen (E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound, 'Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid', Phys. Rev. 69, 37-38 (1946); F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard, 'Nuclear induction', Phys. Rev. 69, 127-127 (1946)). Heute verwenden in unterschiedlichen Fachgebieten Tausende Arbeitsgruppen magnetische Resonanz.

1944 Elektronenspinresonanz durch Y.K. Zavoisky (Kazan)

1945 Kernspinresonanz durch Bloch, Hansen, Packard (Stanford) und (unabhängig) Purcell, Pound, Torrey (MIT)



Auch an der Universität Dortmund ist die magnetische Resonanz eine wichtige experimentelle Technik geworden. Vor kurzem wurde deshalb ein Zentrum für magnetische Resonanz gegründet.

1.2.3 Informationsgehalt

Die magnetische Resonanz mißt die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenspins mit Magnetfeldern. Die Lage der Resonanzfrequenz enthält deshalb Informationen über die Stärke und Orientierung dieser Felder in der

UNIVERSITÄT DORTMUND



IZMR

Interdisziplinäres Zentrum für magnetische Resonanz

Das IZMR stellt den beteiligten Fachbereichen und Instituten leistungsfähige Geräte für die NMR Spektroskopie an Flüssigkeiten und Festkörpern zur Verfügung.

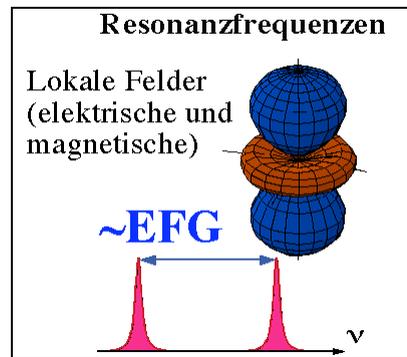
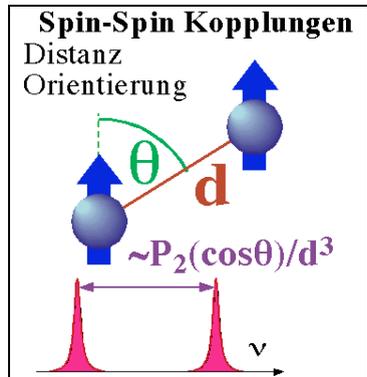


-  [Fachbereich Physik](#)
-  [Fachbereich Chemie](#)
-  [Max Planck Institut für molekulare Physiologie](#)
-  [ISAS](#)

<http://nmr.uni-dortmund.de>

tierung dieser Felder in der Nähe des Spins.

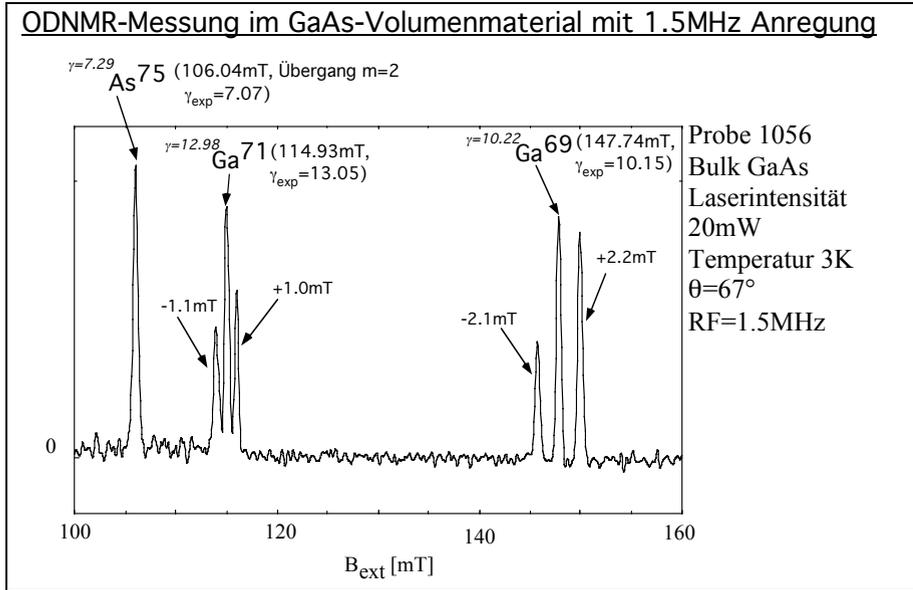
Man kann sich die Spins als kleine Magnete vorstellen, welche durch die externen Magnetfelder orientiert werden und untereinander ebenfalls in Wechselwirkung treten. Grundsätzlich kann man somit etwas über die magnetische Kopplung der Teilchen an äußere Felder und untereinander lernen. Das tönt vielleicht zu-



nächst etwas trocken, hat aber enorm weitreichende Konsequenzen.

Wie noch gezeigt werden wird, kann man die einzelnen Kerne relativ leicht aufgrund ihrer Resonanzfrequenz unterscheiden.

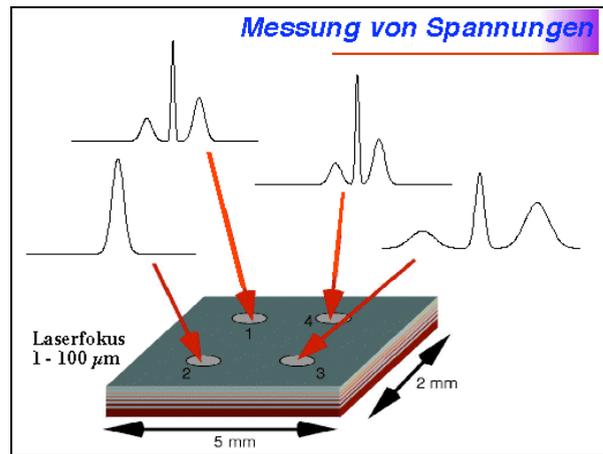
Ein typisches Kernspinresonanzsignal ist deshalb spezifisch für eine bestimmte Kernsorte, z.B. ^1H , ^{13}C , ^{14}N , Die konzeptionell einfachste Messung besteht wohl darin, die Signalstärke für eine bestimmte Kernsorte zu messen. In diesem Beispiel sind drei Kernsorten zu sehen, ^{75}As , ^{71}Ga , und ^{69}Ga . Wesentlich ist hierbei insbesondere dass die beiden Ga Isotope als unterschiedliche Kerne betrachtet werden müssen. Im Allgemeinen besitzen unterschiedliche Spins einen unterschiedlichen Spin und immer ein anderes gyromagnetisches Verhältnis. Dass die Resonanzlinien der beiden Ga Isotope aufgespalten sind ist auf die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung zurückzuführen.



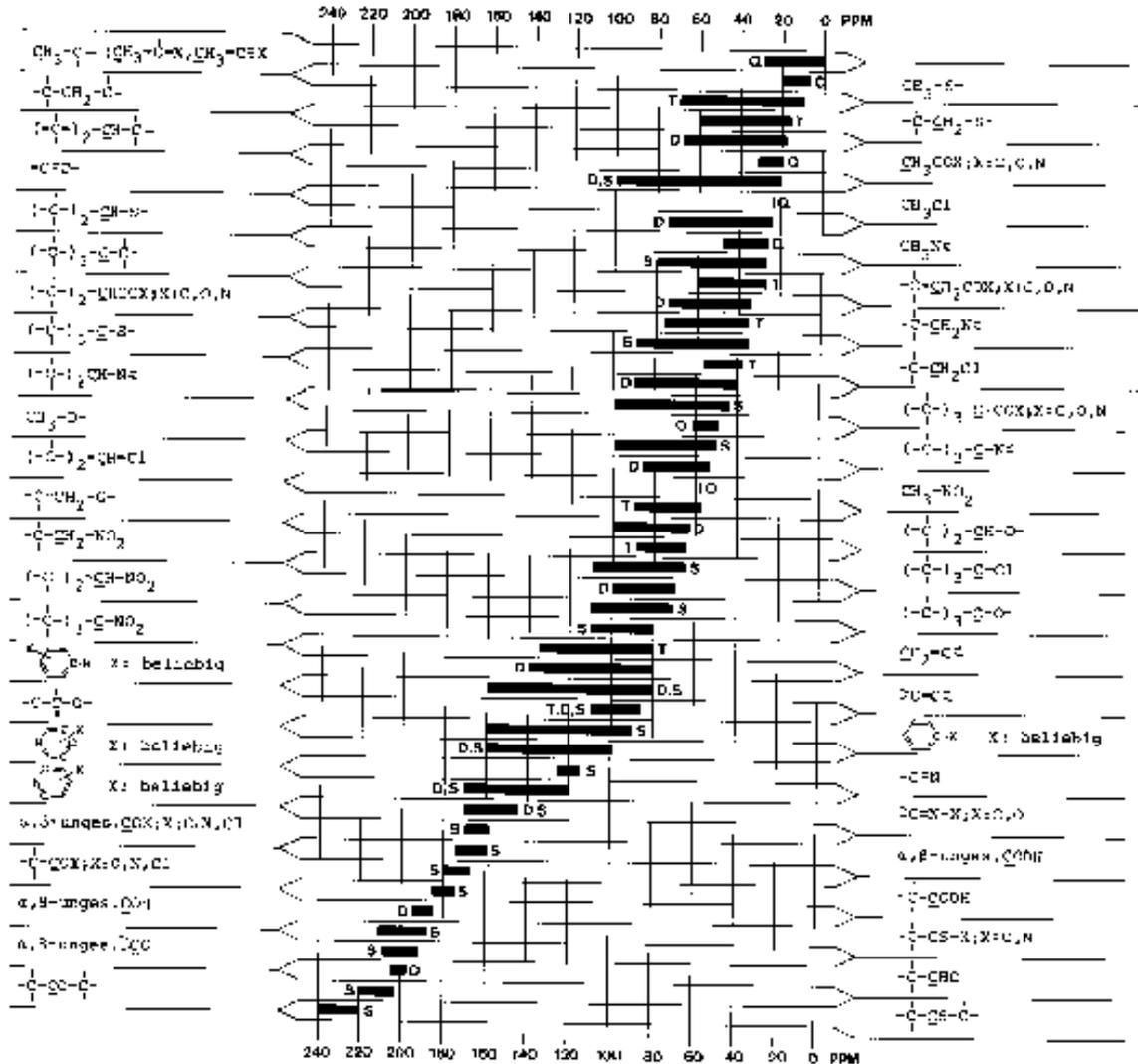
Das hier gezeigte Spektrum ist allerdings kein typisches NMR Spektrum: der hier gezeigte Bereich (in diesem Fall als Funktion des Magnetfeldes) deckt einen Bereich von rund einem Faktor zwei ab. Typische Spektren beschränken sich auf einen Bereich von $\Delta\nu/\nu \sim 10^{-5} \dots 10^{-4}$.

Die oben gezeigten Aufspaltungen der Resonanzlinien aufgrund der Kernquadrupolwechselwirkung können z.B. dafür verwendet werden, auf mikroskopischer Ebene Kristallstrukturen zu messen. In diesem Beispiel wurden räumlich aufgelöste kleine Verzerrungen in GaAs gemessen. Die NMR erlaubt einem, Abweichungen der Gitterstruktur mit einer Präzision von 10^{-5} zu messen – genauer als mit jeder anderen Technik.

Auch für einen bestimmten Kern ist die Resonanzfrequenz nicht immer konstant; sie wird um geringe Beträge (im Bereich von einigen ppm) verschoben, je nach Umgebung in der sich der Kern befindet.



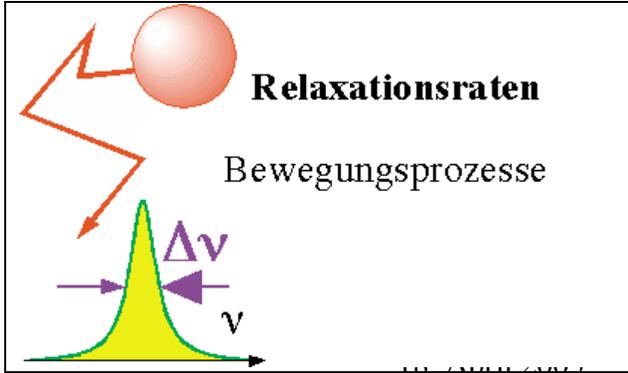
13C NMR: Bereiche der chemischen Verschiebung



Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., & Simon, W. (1976).
 Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Berlin: Springer.

Dies ist einer der wichtigsten Gründe für die Nützlichkeit der NMR ist die Möglichkeit, die Umgebung der Kernspins anhand ihrer Resonanzfrequenz zu charakterisieren. Diese Möglichkeit gestattet es, strukturelle Elemente in Molekülen zu bestimmen. Man kann dies z.B. mit einer solchen Liste zusammenfassen, auf der die Resonanzbereiche der wichtigsten Elemente von organischen Molekülen zusammengefasst sind.

Neben den Resonanzfrequenzen enthalten auch die Relaxationsparameter (z.B. die Linienbreite) wichtige Informationen über das untersuchte Material. Sie kommen durch Bewegungsprozesse zustande und können deshalb dazu verwendet werden, Bewegungsprozess aller Art zu beobachten.



1.2.4 Kernspintomographie

Wenn man die Stärke der Resonanzabsorption als Funktion des Ortes misst, d.h. ein Dichtebild einer bestimmten Kernsorte, z.B. von ^1H (Protonen) aufnimmt, so gelangt man bereits zu der wohl einzigen Anwendung der magnetischen Resonanz, die außerhalb von Forschungslaboratorien betrieben wird, der Kernspin-Tomografie oder MRI (Magnetic Resonance Imaging).

Um räumliche Auflösung zu erhalten, legt man ein ortsabhängiges Magnetfeld an. Da die Resonanzfrequenz der Kernspins proportional zur Stärke des Magnetfeldes ist wird dadurch die Resonanzfrequenz ortsabhängig. Das resultierende Signal entspricht einer Projektion auf die Richtung in der das Magnetfeld variiert. Indem man eine Reihe von Projektionen aufnimmt kann man die Verteilung der Kernspins berechnen.

Für medizinische Bildgebung besitzen nur Protonen eine genügende Empfindlichkeit. Die Kernspintomographie bildet somit im wesentlichen die Protonendichte ab. Der menschliche Körper besteht zu mehr als 50% aus Wasser (H_2O), enthält also einen sehr großen Anteil von Protonen. Neben Wasser ist Fett ($(-\text{CH}_2-)_n$) einer der wichtigsten Wasserstoff enthaltenden Stoffe im Körper.

Auch das Gehirn besteht zu einem wesentlichen Teil aus Wasser und Fett. Da Wasserstoff durch Röntgen sehr schwer nachweisbar ist, ist das Gehirn traditionell sehr schwierig mit Röntgenlicht abzubilden: Die Röntgenstrahlen werden im wesentlichen vom Schädel absorbiert, während die Weichteile kaum Kontrast ergeben. MRI hat deshalb insbesondere in der Hirnforschung ein großes Interesse gefunden.

Im Bild ist ein MRI Schnittbild eines Kopfes dargestellt. Was auffällt ist, dass hier, in direktem Gegensatz zur Röntgen-Bildgebung (auch Computer-Tomographie), der Schädel, also der Knochen, dunkel erscheint, während die Weichteile hell sind und gute Strukturen zeigen. Zwei weitere Anwendungen die hier gezeigt sind stellen Blutgefäße dar, sowie eine Lunge. In diesem Fall wurden nicht die Protonen abgebildet, sondern die Lunge wurde mit ^3He gefüllt, und das Gas wurde abgebildet. Wegen der geringen Dichte von Spins in einem Gas ist es im Allgemeinen nicht möglich, NMR von Gasen zu messen. Für diese Anwendung wurde deshalb eine besondere Technik entwickelt: Die Kernspinpolarisation des He wurde über optisches Pumpen stark erhöht und damit die Empfindlichkeit erheblich gesteigert.

Bildgebende Magnetische Resonanz

Um feststellen zu können, wo im Körper sich Spins befinden, muß das Signal ortsabhängig gemacht werden. Dies geschieht über ein Magnetfeld dessen Stärke als Funktion des Ortes variiert. Dabei erfolgt eine Projektion auf die Richtung des Feldgradienten.

Magnetfeld und Resonanzfrequenz nehmen von links nach rechts zu

Das ursprüngliche Objekt wird im Rechner aus einer Vielzahl von Projektionen rekonstruiert

Lunge (^3He)

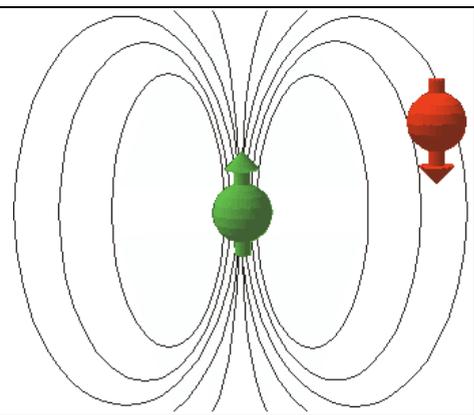
Blutgefäße

Man kann dies natürlich weiter treiben und nicht nur statische Bilder aufnehmen, sondern zusätzlich z.B. Änderungen des Signals aufzeichnen, wenn der Proband bestimmte Tätigkeiten ausführen muss oder geeigneten Stimuli ausgesetzt wird, wie z.B. einer Sequenz von Lichtern, welche auf sein Auge projiziert werden.

Man kann dann z.B. feststellen, welche Region des Gehirns durch diese äußeren Stimuli angeregt wird. Es ist davon auszugehen, dass diese Gehirnregionen für die Verarbeitung der Signale zuständig sind. In diesem Beispiel wurde dem Probanden ein optisches Muster auf die Netzhaut projiziert und es wurde gemessen, wo sich die Gehirnaktivität am meisten ändert. Die stärkste Aktivität wurde wie erwartet im Sehzentrum festgestellt. Zusätzliche Aktivitäten sind vermutlich der Bewegungsverarbeitung und dem Signalfluss zuzuordnen.

1.2.5 Kopplungen und Strukturbestimmung

Spins werden nicht nur durch Wechselwirkungen mit äußeren Feldern, sondern auch durch Kopplungen miteinander beeinflusst.



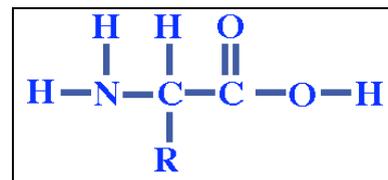
Dies kann man im einfachsten Fall so verstehen, dass die magnetischen Momente selber ein Feld erzeugen, welches auf die Nachbarspins wirken. Wie aus den Grundlagen des Magnetismus bekannt fällt das Feld eines magnetischen Dipols mit

$$B \sim 1/r^3$$

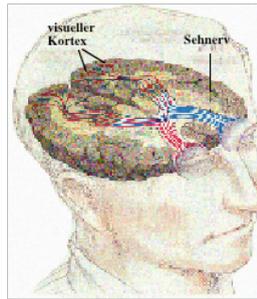
ab, wobei r den Abstand darstellt. Wenn man die Stärke dieses Zusatzfeldes mißt kann man somit den Abstand zwischen zwei Spins bestimmen. Auf dieser Möglichkeit basieren eine Reihe von Messungen.

Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für die Anwendung solcher Messungen sind Proteinmoleküle. Proteine sind natürliche Polymere aus Aminosäuren.

Aminosäuren haben grundsätzlich immer die gleiche Struktur: An einem zentralen Kohlenstoffatom sind eine Säuregruppe, eine Aminogruppe, ein Wasserstoffatom, sowie eine Seitenkette ge-



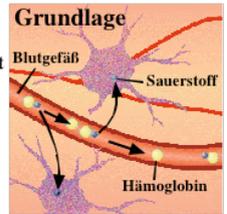
Darstellung von Gehirnfunktionen



Um zu verstehen, wie das Gehirn funktioniert und um Fehler (Krankheiten) erkennen zu können, benötigt man Techniken, die Gehirnaktivität messen können.

Hier als Beispiel der Sehprozess: Informationen werden von den Augen ins Sehzentrum auf der Rückseite des Gehirns gebracht.

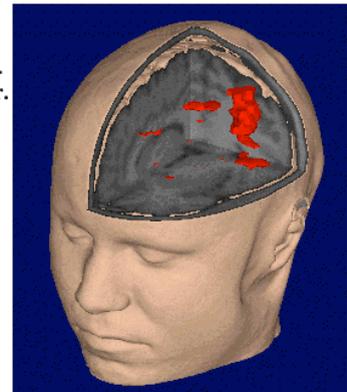
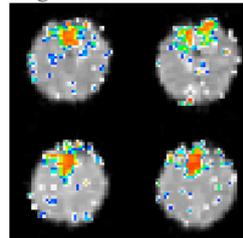
Regionen mit erhöhter Aktivität benötigen zusätzlichen Sauerstoff.



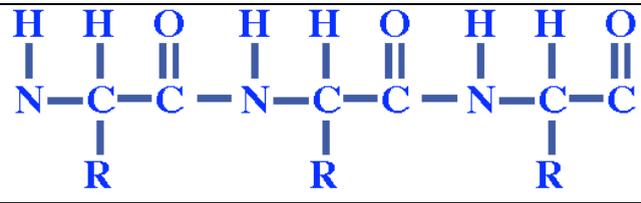
Funktionelle Bildgebung

In der funktionellen NMR Bildgebung (f-MRI) nutzt man die Änderung der NMR Signale aufgrund der erhöhten Sauerstoffzufuhr.

In diesem Beispiel betrachtet der Proband ein Lichtmuster. Die Bilder stellen die Änderung der Gehirnaktivität in vier aneinander angrenzenden Ebenen dar, welche dabei gemessen wird.



bunden. Die verschiedenen Aminosäuren unterscheiden sich durch diese Seitenketten.



In einem Protein sind einige Dutzend bis einige Hundert Aminosäuren aneinander gebunden, wobei der Rückgrat des Moleküls immer aus der Wiederholung $\text{NH} - \text{CHR}_i - \text{CO}$ besteht. Diese Proteine bilden die Grundbausteine der meisten Lebewesen; sie sind z.B. für die Energieversorgung zuständig, oder für die Steuerung

der meisten biochemischen Prozesse. Die Sequenz der Aminosäuren ist in den Genen codiert und kann u.a. durch die Sequenzierung der DNA bestimmt werden. Allerdings ist die Sequenz noch nicht direkt für die Funktion zuständig. Die Ketten der Aminosäuren falten sich und erst die daraus entstehende dreidimensionale Struktur bestimmt die biologische Funktion.

Hier ist als Beispiel ein Proteinmolekül dargestellt, welches an einem DNA-Molekül angelagert ist. Das DNA-Molekül ist als Doppelhelix klar erkennbar. Das Protein, welches zunächst einfach eine lange Kette ist, hat sich zusammengefaltet und wird größtenteils durch Zylinder und Ellipsoide dargestellt. Nur ein kurzes Stück ist noch als Faden erkennbar. Die hier angedeutete dreidimensionale Struktur ist in vielen Fällen der Schlüssel für das Verständnis der Funktionalität des Moleküls.

Struktur und Dynamik von Proteinen

Proteine = Sequenz von Aminosäuren

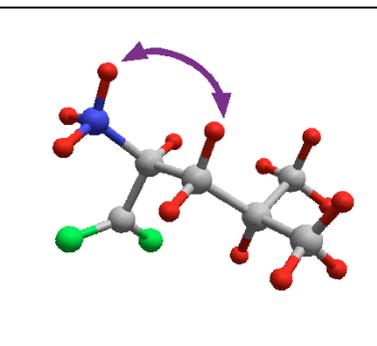
$$\begin{array}{cccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\ | & | & || & | & | & || & | & | & || \\ -\text{N}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{N}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{N}- & \text{C}- & \text{C}- \\ | & & & | & & & | & & \\ \text{R}_i & & & \text{R}_j & & & \text{R}_k & & \end{array}$$

Spin-Spin Kopplungen

Indirekte Kopplungen durch Bindungselektronen

Direkte Kopplungen durch den Raum

Um die Struktur solcher Moleküle zu bestimmen ist die übliche Methode der Röntgenbeugung nicht immer geeignet, da es häufig nicht möglich ist, genügend gute Einkristalle zu ziehen. Außerdem ist es natürlich interessant, sie auch in ihrer "natürlichen" Umgebung, d.h. in wässriger Lösung zu untersuchen. Dies ist möglich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.



Dabei benutzt man die oben skizzierte Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol Wechselwirkung, aber zusätzlich auch sogenannte indirekte Kopplungen, welche durch die Elektronen in chemischen Bindungen vermittelt werden. Dadurch kann man nicht nur feststellen, über wie viele chemische Bindungen die Atome aneinander gebunden sind, sondern auch wie die Substituenten gegeneinander verdreht sind.

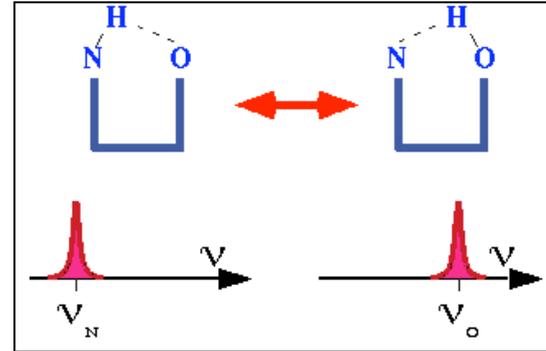
Mindestens ebenso wichtig wie die reine Strukturaufklärung sind Untersuchungen zur Funktion, wie z.B. Messungen von Änderungen am aktiven Zentrum wenn ein Wirkstoffmolekül ange-

lagert wird.

1.2.6 Austauschpektroskopie

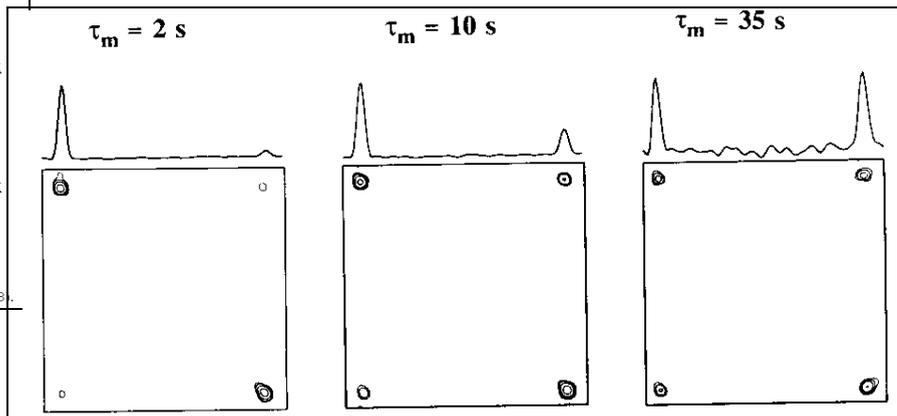
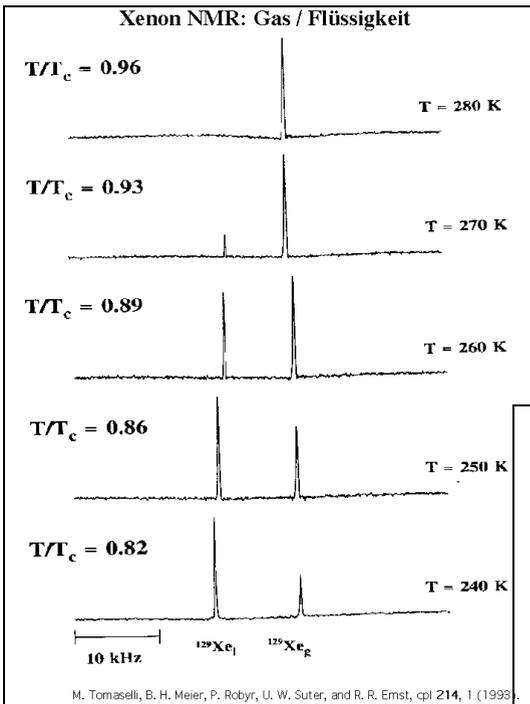
Neben statischen Informationen wie der Struktur eines Moleküls interessiert man sich auch für dynamische Informationen, also z.B. für Bewegungsprozesse. Die NMR bietet auch hier eine Reihe von Möglichkeiten um solche Prozesse zu untersuchen. Eine wichtige Technik ist die Austauschpektroskopie.

Hier misst man die Änderung einer Resonanzfrequenz aufgrund einer atomaren oder molekularen Bewegung in einem lokalen Feld. Dies ist z.B. dann möglich, wenn ein Molekül je nach Orientierung eine unterschiedliche Resonanzfrequenz besitzt, oder wenn ein Atom von einer Stelle eines Moleküls an eine andere Stelle springt, so dass sich aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung die Resonanzfrequenz ändert.



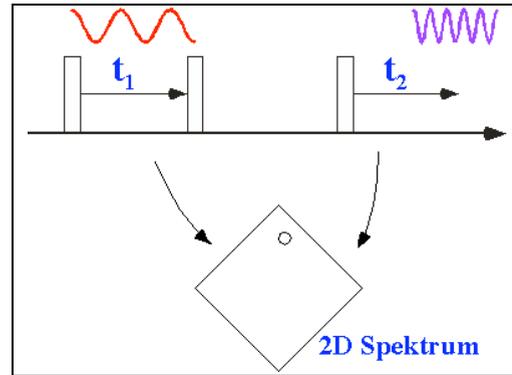
Ein Spezialfall einer solchen Bewegung ist eine chemische Reaktion: Wird ein Molekül in ein anderes umgewandelt, so ändert sich immer die lokale Umgebung des Kerns. Man findet deshalb im NMR Spektrum zwei Resonanzlinien, eine für jede der beiden Arten von Molekülen.

Ein schönes Beispiel ist die Beobachtung des Austausches eines Gasmoleküls zwischen dem Gasvolumen und der Flüssigkeit. Gasförmiges Xe hat eine andere Resonanzfrequenz als flüssiges Xe. Misst man Xe NMR an einem Zweiphasen-System, das sowohl Gas als auch Flüssigkeit enthält, so findet man zwei Resonanzlinien, eine für das Gas und eine für die Flüssigkeit. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zur Gasphase, so dass diese Resonanzlinie auf Kosten der Flüssigkeitslinie wächst.



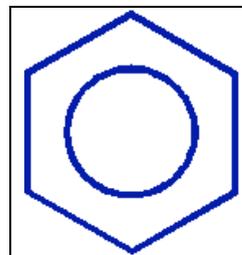
Die NMR erlaubt aber auch eine Beobachtung des Austausches von Molekülen zwischen den beiden Phasen.

Man verwendet dafür z.B. zweidimensionale NMR, bei der die Moleküle durch zwei Resonanzfrequenzen charakterisiert werden. Die eine Achse markiert die Frequenz vor dem Austauschschritt, die andere nach dem Austausch. Ein Molekül, welches sich immer in der gleichen Phase befindet wird deshalb durch eine zweidimensionale Resonanzlinie bezeichnet, welche auf beiden Achsen an der gleichen Position ist. Ein Molekül, welches von der einen in die andere Phase wechselt, wird in den beiden Dimensionen unterschiedliche Frequenzen aufweisen. Man findet deshalb mit zunehmender Zeit größere Linien neben der Diagonale.



Ein weiteres schönes Beispiel ist die Untersuchung der Sprungprozesse von Benzolmolekülen.

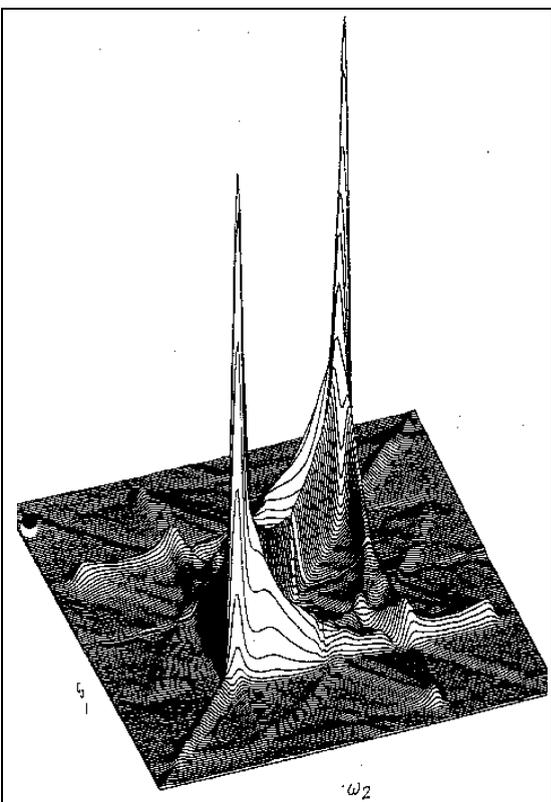
Benzol ist ein organisches Molekül, das eine sechszählige Symmetrie aufweist. Es kann bei tiefen Temperaturen Kristalle ausbilden, welche aus einer Einheitszelle aufgebaut sind, die 4 nichtäquivalente Benzolmoleküle enthält. In einem solchen Kristall findet Diffusion statt, welche als Leerstellendiffusion bezeichnet wird: Die Moleküle können auf einen benachbarten Gitterplatz springen, sofern dieser nicht besetzt ist. Dabei ändern sie die Orientierung. Da im Festkörper verschiedene Orientierungen unterschiedliche Resonanzfrequenzen ergeben kann man die Änderung der Resonanzfrequenz, welche mit dem Sprung verbunden ist, messen und dadurch den Sprungprozess beobachten.



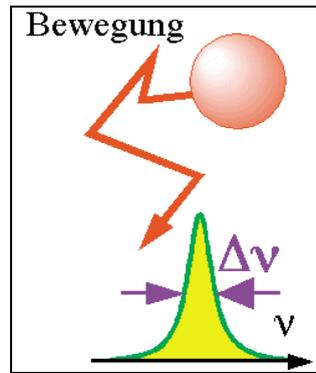
Das Bild zeigt ein zweidimensionales Spektrum. Die eine Koordinate zeigt die Resonanzfrequenz vor einem möglichen Sprung, die andere nachher. Würden keine Bewegungsprozesse stattfinden, würde sich somit die Resonanzfrequenz nicht ändern, so hätten alle Spins immer die gleiche Resonanzfrequenz. Die beiden Koordinaten wären somit identisch und die Signale würden nur auf der Diagonalen erscheinen. Die Tatsache, dass Signale abseits der Diagonalen sichtbar sind, zeigt somit direkt das Auftreten von Bewegungsprozessen an, und eine genauere Auswertung erlaubt eine Bestimmung des Mechanismus - in diesem Fall also Leerstellendiffusion.

1.2.7 Bewegungsprozesse und Relaxation

Eine andere Möglichkeit zur Messung von Bewegungsprozessen ist die Untersuchung von Relaxationsprozessen. Unter diesem Begriff subsummiert man alle Prozesse, welche das Spinsystem gegen seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand treiben.



Solche Relaxationsprozesse werden u.a. dadurch erzeugt, dass Bewegungen die lokalen Felder verändern. Wenn z.B. ein Kern von einem Gitterplatz auf einen anderen springt, so ändert sich das Feld das er spürt, z.B. die Stärke der Wechselwirkung mit seinen Nachbarn. Wie ein extern eingestrahltes Feld kann ein solch fluktuierendes Feld Übergänge zwischen Spinzuständen bewirken. Indem man diese Übergänge beobachtet kann man somit etwas über diese Bewegungsprozesse lernen.



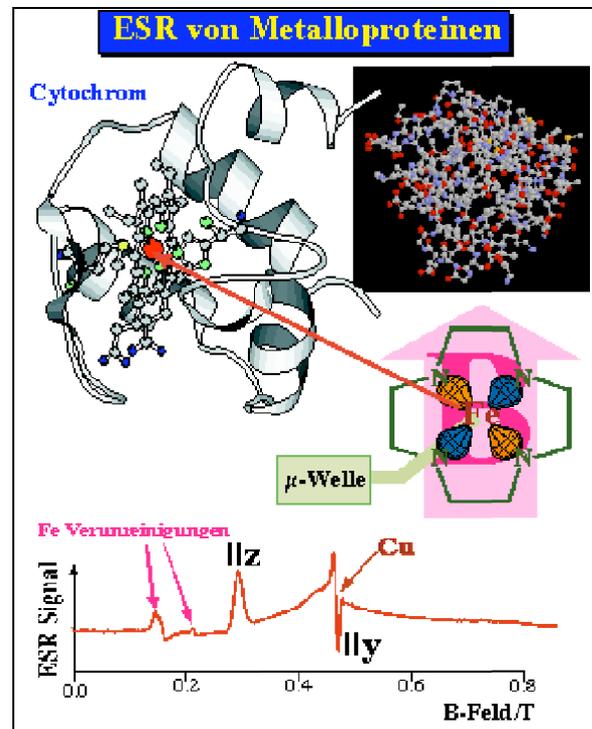
Dies war auch eine der Methoden, mit der wir Bewegungsprozesse in Gläsern untersucht haben. Man kann damit z.B. deutlich sehen, dass die Bewegung sich mit zunehmender Temperatur beschleunigt, und dass sie in der Nähe der Glasempiratur nochmals eine wesentliche Änderung erfährt. Die Bewegung, welche hier für den Relaxationsprozess entscheidend ist, ist der Sprung eines Li-Ions auf einen benachbarten Gitterplatz.

1.2.8 Elektronenspinresonanz

Auch die Elektronenspinresonanz kann viel Information über unterschiedliche Systeme liefern. Sie ist allerdings nicht ganz so universell, weil sie nur auf paramagnetische Systeme, also Moleküle mit ungepaarten Elektronen angewendet werden kann, welche weniger häufig vorkommen.

Hier wird als Beispiel ein Metalloprotein gezeigt, welches wir in unserer Arbeitsgruppe untersuchen. Metalloproteine sind Proteine, welche ein oder mehrere Metallionen beinhalten, welche an der Funktion des Moleküls beteiligt sind. Solche Moleküle sind u.a. für den Sauerstofftransport, die Licht-Wahrnehmung, die Photosynthese und vieles andere verantwortlich. ESR ist deshalb für solche Systeme eine interessante Untersuchungsmethode, weil sie Aufschluss gibt über die elektronische Struktur, welche selber wesentlich die Funktionalität mitbestimmt. Absorbiert z.B. ein Hämoglobinmolekül ein Sauerstoffmolekül, so wird es diamagnetisch, d.h. sein ESR Signal verschwindet.

In diesem System sehen wir auch, dass die ESR unterschiedliche Moleküle unterscheiden kann. Bei niedrigen Feldern sind klar zwei Resonanzlinien er-



kennbar, welche Eisen-Verunreinigungen entsprechen, und bei etwa 0.5 T ist ein Signal einer Kupfer-Verbindung erkennbar. In biologischen Systemen sind solche Verunreinigungen kaum zu vermeiden. Wir sehen außerdem zwei Resonanzen, welche vom für uns interessanten Molekül Cytochrom stammen. Sie entsprechen unterschiedlichen Orientierungen des Moleküls gegenüber dem äußeren Feld. Auch diese Orientierungsabhängigkeit enthält wiederum interessante Informationen.

1.2.9 Grundlagen

Die Betonung der Anwendungen in dieser Zusammenfassung sollte nicht vergessen machen, dass die magnetische Resonanz selber ein faszinierendes Forschungsgebiet ist. So stellt das Verständnis der Technik und die Weiterentwicklung der Methodik weiterhin große Herausforderungen. Weiterhin ist die NMR eine der interessantesten Methoden für Untersuchungen zu den Grundlagen der Quantenmechanik.

So wurden in der NMR mit die schönsten Beispiele für sogenannte geometrische Phasen in der Quantenmechanik demonstriert und heute ist die Technik eine der vielversprechendsten Ansätze für die Implementation eines "Quantencomputers". Die Möglichkeit, dass eine neue Art von Computern in einigen Jahrzehnten deutlich leistungsfähiger sein könnte als unsere heutigen Computern hat nicht nur ein neues Forschungsgebiet entstehen lassen, es hat auch das Interesse der Medien geweckt. Wie meistens wenn Themen im Bereich der Quantenmechanik in den Zeitungen diskutiert wird tendiert die Berichterstattung zu einer Mystifizierung, welche dem wirklichen Sachverhalt kaum gerecht wird.

Die Tatsache dass die NMR immer wieder Beiträge zur Untersuchung grundlegender quantenmechanischer Fragen liefern kann liegt in erster Linie darin dass Kernspinsysteme zu den am besten isolierten quantenmechanischen Systemen gehören.

It wouldn't operate on anything so mundane as physical laws. It would employ quantum mechanics, which quickly gets into things such as teleportation and alternate universes and is, by all accounts, the weirdest stuff known to man.

USA TODAY
Money

WEDNESDAY, JULY 14, 1999

COVER STORY
Beyond the PC: Atomic QC
Quantum computers could be a billion times faster than Pentium III

By Kevin Mawzy
USA TODAY

Around 2010 or so, the computer on your desk might be filled with little silicon transistors and chips. It would be a quantum computer. It wouldn't operate on anything so mundane as physical laws of atoms, empty currents, molecules, wires, clocks, gas, or things such as tele-transportation and alternate universes and is, by all accounts, the weirdest stuff known to man.

This quantum computer would be a revolution. It probably would do calculations a good 1 billion times faster than a Pentium III PC. It would be able to search the entire Internet — imagine how much will be on the Net in 2030 — in a blink and could break any cryptographic security code ever invented, no doubt making the CIA very, very nervous.

Sound like science fiction? It's not. One day you'll see quantum computers. They've become a serious contender for what comes next — after Moore's Law takes the current architecture of transistors installed on microprocessors as far as it can go in increasing processing power.

Quantum computers do calculations using atoms instead of computer chips. The new quantum computers are still rough, expensive, need special experiments. But since last year they have been built and have shown that they actually work. Lots of places like the Massachusetts Institute of Technology and Oxford University are competing to quantum run computer devices. Companies such as IBM and Hewlett-Packard are leaning in. The federal government, which is both worried about and intrigued by quantum computing, has set up one of the most well-funded quantum computing labs at Los Alamos National Laboratory.

"This area has gone off like a big bang. It's been blowing," says Steve Williams, a lead of Hewlett-Packard's lab. "The potential is so immense it would be so disruptive, it could completely change the way we do things."

Photo and COVER STORY next page ▶

1.2.10 Experimentelle Aspekte

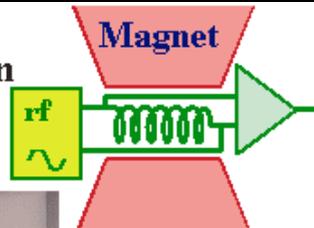
Der zentrale Bestandteil jedes NMR Spektrometers ist der Magnet. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um einen supraleitenden Draht, in dem ein Strom von typischerweise ca. 100 A in einer geschlossenen Drahtspule zirkuliert. Damit dies verlustfrei geschieht muss der Draht ständig auf 4.2 K (in modernen Hochleistungsmagneten noch weniger) gekühlt werden. Dies geschieht mit flüssigem Helium.

Für die Anregung der Spins werden genau kontrollierte Sequenzen von Radiofrequenzpulsen benötigt. Die zugehörige Elektronik wird von einem digitalen Steuergerät unter Rechnerkontrolle kontrolliert. Diese Pulse werden mit leistungsstarken Verstärkern auf etwa 1 kW verstärkt und über eine Impedanz-angepasstes Netzwerk auf die Probenspule geschickt.

Das Signal, welches von der Probe erzeugt wird, wird verstärkt, gefiltert und gemischt. Dadurch wird die Frequenz von der Nähe der Larmorfrequenz in den Audibereich reduziert und das Signal anschließend digitalisiert. Die Auswertung geschieht wiederum auf einem Rechner.

Für die Messung der Kernspinresonanz benötigt man

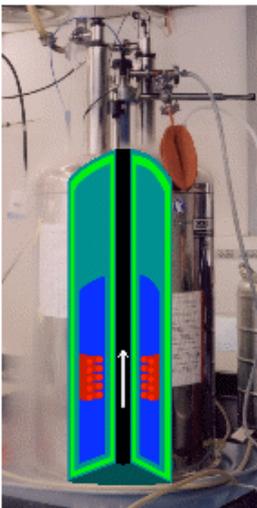
Elektronik für die Erzeugung und Messung von Radiowellen



Ein Computer für die Steuerung und Datenverarbeitung



Ein starkes Magnetfeld von 4-20 Tesla: das entspricht 100'000 mal dem Erdmagnetfeld



... und viel zusätzliches Zubehör