

1 Einleitung

1.1 Organisatorisches

Zielpublikum: PhysikerInnen ab 5. Semester.

Vorlesung: Mo 12⁰⁰ - 13⁴⁵ HG II HS2

1.1.1 Inhaltsübersicht

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.

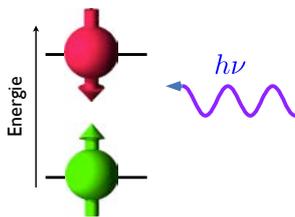


Abbildung 1.1: Grundlage der magnetischen Resonanz ist die Anregung von Spin-Übergängen durch resonante magnetische Wechselfelder.

Allgemein wird in der magnetischen Resonanz die resonante Anregung von Übergängen zwischen unterschiedlichen Zuständen von Kern- und Elektronenspins untersucht. Der Schwerpunkt der Vorlesung ist die Kernspinresonanz (NMR = Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernspinresonanz). 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.

Eine mögliche Themenübersicht sieht so aus:

1. Einleitung
2. Grundlagen und Wechselwirkungen
3. Statik und Dynamik von Spinsystemen
4. Zeitaufgelöste NMR
5. 2D NMR
6. Biomoleküle
7. Experimentelles
8. Optische Methoden

1.1.2 Literaturangaben

- A. Abragam: ‘The Principles of Nuclear Magnetism’. Dies ist der Klassiker über die magnetische Resonanz. 1961 erschienen, enthält also nicht mehr die aktuellen Entwicklungen.
- R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun: ‘Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions’. Der zweite Klassiker, 1987 erschienen, enthält auch die Grundlagen der aktuellen Forschung. Formal recht anspruchsvoll.
- M. H. Levitt: ‘Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance’. Aktuelles, sehr sorgfältig geschriebenes Lehrbuch. Für Einsteiger sehr zu empfehlen.
- M. Mehring: ‘Principles of high resolution NMR in solids’. Speziell für Festkörper, 1983 erschienen, deshalb auch nicht mehr ganz aktuell.
- C. P. Poole, Jr.: ‘Electron Spin Resonance’. Gute Übersicht über die ESR.

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 spezialisiertere Bücher berücksichtigt werden.

1.1.3 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 Grundlagen der magnetische Resonanz

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

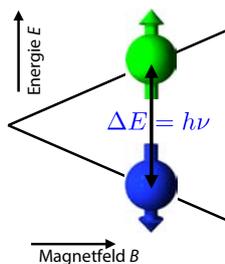


Abbildung 1.2: Aufspaltung der Spinzustände im Magnetfeld.

Wie bereits aus Physik IV bekannt, 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 anknüpfen. Dieser Effekt ist als Zeeman-Effekt 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,

$$\Delta \mathcal{E} = \gamma B_0,$$

wobei die Proportionalitätskonstante γ vom betrachteten Teilchen abhängt.

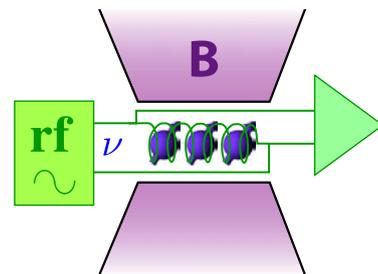


Abbildung 1.3: Signalgenerator, Radiofrequenzspule, Probe und Magnetfeld

Die magnetische Resonanz misst diese Energiedifferenz, indem sie ein magnetisches Wechselfeld einstrahlt. Wenn dessen Frequenz die Resonanzbedingung $\Delta \mathcal{E} = h\nu$ 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 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 1000 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.

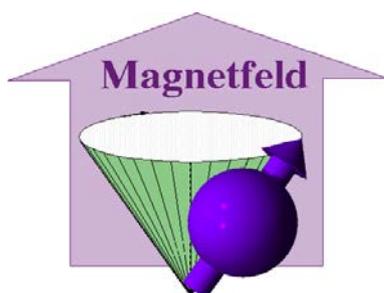


Abbildung 1.4: Präzessionsbewegung eines Spins im Magnetfeld

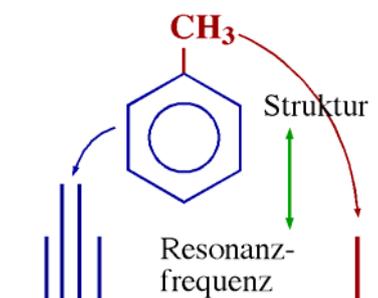


Abbildung 1.6: Struktur und Resonanzfrequenz

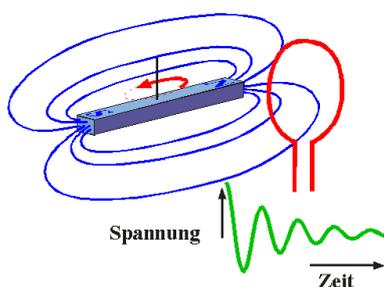


Abbildung 1.5: Präzedierende Magnetisierung erzeugt in der Detektionsspule eine oszillierende Induktionsspannung.

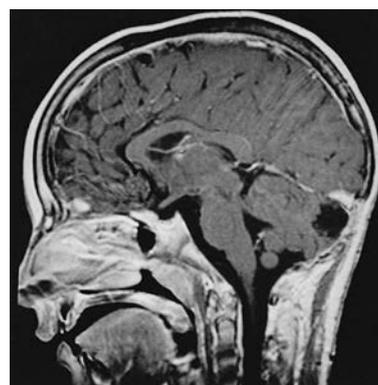


Abbildung 1.7: MRI Bild eines Gehirns.

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 Motivation

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 ab, wie z.B. Art des Spins, chemische Umgebung, Struktur, Dynamik etc.. Deshalb ist es möglich, aus den Spektren Informationen über die untersuchten Substanzen zu erhalten.

Genau so wichtig sind inzwischen die medizinischen Anwendungen der magnetischen Resonanz, insbesondere die Bildgebung. Hier wird die Dichte der Kernspins als Funktion des Ortes dargestellt. Auf diesen Informationsgehalt wird in Kapitel 1.2.5 eingegangen. Abb. 1.7 zeigt als Beispiel das MRI-Bild eines Kopfes.

1.2.3 Geschichte: die Entdeckung des Spins

Die Grundlage für die magnetische Resonanz ist die Existenz des Spins, d.h. eines quantisierten internen Drehimpulses in Elementarteilchen. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Schritte bei der Entdeckung und Nutzung des Spins findet sich z.B. hier: <http://www.nature.com/milestones/milespin/index.html>.

Erste Hinweise auf die Existenz einer solchen Größe fand Zeeman gegen Ende des 19. Jahrhunderts, bei der Messung von atomaren Spektrallinien, wel-

che Aufspaltungen zeigten, die mit der damals bekannten Theorie nicht erklärt werden konnten [15].



Abbildung 1.8: Wolfgang Pauli (1900-1958)

1925 versuchte Wolfgang Pauli die Aufspaltung der Spektrallinien zu erklären. Er sprach davon dass es scheinbar zwei Arten von Elektronen gebe.



Abbildung 1.9: Goudsmit und Pauli, 1931

Etwas präziser war der Vorschlag von Goudsmit und Uhlenbeck, welche 1925 diese "Dualität" auf den Spin zurückführten [13]: Das Elektron besitzt ein magnetisches Moment, das an einen Drehimpuls gekoppelt ist: dies wird als Spin bezeichnet. Die Existenz und Quantisierung des Spins wurde von Stern und Gerlach nachgewiesen [7]. Damit konnte auch der Zeeman Effekt erklärt werden, also die Wechselwirkung des Spins mit einem statischen Magnetfeld. Während der Bahndrehimpuls des Elektrons die Werte $n\hbar$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) annehmen kann, hat der

Spin (d.h. der interne Drehimpuls) einen Betrag von $S = \hbar/2$.

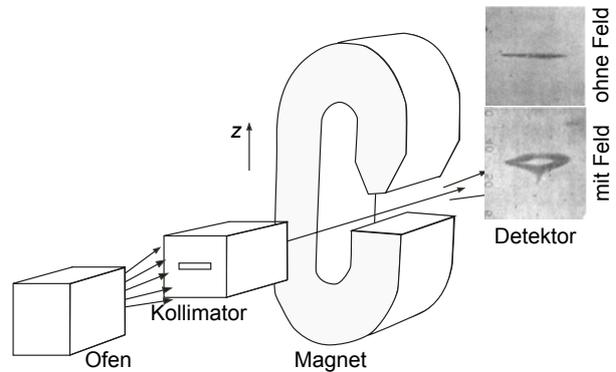


Abbildung 1.10: Das Stern-Gerlach Experiment: Atome mit Spin fliegen durch ein Magnetfeld.

Zu den wichtigsten Experimenten, welche die magnetische Resonanz möglich machten, gehört das Experiment von Gerlach und Stern 1922, welche die Richtungsquantisierung des magnetischen Momentes für Silberatome nachweisen konnten. Wie in Abb. 1.10 dargestellt, wird dabei ein Atomstrahl durch ein Magnetfeld geschickt. Sein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ präzediert dabei um das in z -Richtung anliegende Magnetfeld.

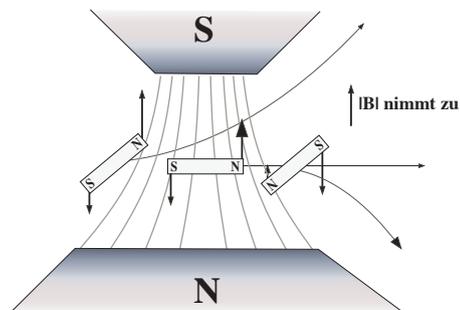


Abbildung 1.11: Kräfte auf einen klassischen Magneten im Magnetfeld.

Gleichzeitig wirkt eine Kraft auf den Massenschwerpunkt des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ in einem inhomogenen Feld $\vec{B}(\vec{r})$, von der Größe $\nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$. Da durch die Präzession μ_z konstant bleibt, erfährt das Teilchen eine Beschleunigung in z -Richtung, welche bei konstantem Gradienten zu einer Parabelbahn führt. Bis zum Austritt auf dem Magneten wird die

Flugbahn der Atome somit abgelenkt. Der Winkel ist proportional zur Stärke des Magnetfeld-Gradienten und zur z -Komponente μ_z des magnetischen Momentes des Atoms. Klassisch erwarten wir eine breite Verteilung über die zufälligen Werte von μ_z . Tatsächlich beobachteten Stern und Gerlach eine Intensitätsverteilung, die sich bei zwei Winkeln $\varphi = \pm\alpha_0$ häuft, was auf diskrete Werte μ_z der Magnetisierung zurückgeführt werden kann, wie in Abb. 1.10 gezeigt. Otto Stern erhielt dafür 1943 den Nobelpreis für Physik.

1.2.4 Resonante Anregung

Von magnetischer Resonanz spricht man dann, wenn ein Wechselfeld angelegt wird, dessen Frequenz der Bohr'schen Resonanzbedingung

$$h\nu = \Delta\mathcal{E}$$

genügt und deshalb Übergänge zwischen den Spin-zuständen induziert. Dieses Prinzip wurde 1938 erstmals verwendet, um magnetische Momente in einem Atomstrahl zu bestimmen [12]. Wirklich interessant wurde sie aber erst, als sie auch in kondensierter Materie nachgewiesen werden konnte. Gorter versuchte das im Jahre 1936, hatte aber keinen Erfolg [8].



Abbildung 1.12: Y.K. Zavoisky

Dies war 1944 erstmals der Fall, als Zavoisky in Kazan über die Absorption von Mikrowellenstrahlung den Übergang eines Elektronenspins (ESR) nachweisen konnte [14].

Im folgenden Jahr wurde die resonante Anregung von Kernspins in kondensierter Materie von zwei unabhängig arbeitenden Gruppen in den USA nachgewiesen [11, 1].



Abbildung 1.13: Felix Bloch und Edward Purcell

Nobelpreise		
1943 Otto Stern	Magnetische Eigenschaften des Protons	Physik
1944 Isidor I. Rabi	Magnetische Resonanz freier Atomkerne	Physik
1952 Felix Bloch und Edward M. Purcell	Kernmagnetische Resonanz im Festkörper	Physik
1966 Alfred Kastler	Optisch detektierte magnetische Resonanz	Physik
1989 Norman F. Ramsey und Hans G. Dehmelt	Magnetische Resonanz an Molekülen und Elektronen	Physik
1991 Richard Ernst	Hochauflösende Kernresonanz-Spektroskopie	Chemie
2002 Kurt Wüthrich	Bestimmung dreidimensionaler Proteinstrukturen	Chemie
2003 Paul C. Lauterbur und Sir Peter Mansfield	Bildgebende magnetische Resonanz	Medizin

Abbildung 1.14: Nobelpreise für Arbeiten auf dem Gebiet der magnetischen Resonanz.

Das Gebiet zeigte in der Folge ein enormes Wachstum [5], hauptsächlich weil sich ein immer weiteres Anwendungsspektrum eröffnete. Viele der darauf basierenden Arbeiten wurden mit wissenschaftlichen Preisen, wie dem Nobelpreis ausgezeichnet. Heute verwenden in unterschiedlichen Fachgebieten Tausende von Arbeitsgruppen magnetische Resonanz.

Auch an der TU Dortmund ist die magnetische Resonanz eine wichtige experimentelle Technik geworden. Zur Koordinierung der Forschung auf diesem Gebiet wurde ein Zentrum für magnetische Resonanz gegründet.

1.2.5 Informationsgehalt

Die magnetische Resonanz misst die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenspins mit Magnetfeldern.

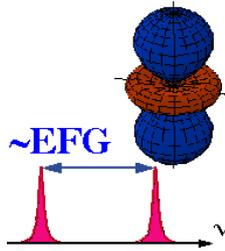


Abbildung 1.15: Das lokale (elektrische oder magnetische) Feld beeinflusst die Resonanzfrequenz.

Die Resonanzfrequenz enthält deshalb Informationen über die Stärke und Orientierung dieser Felder in der Nähe des Spins. In bestimmten Fällen können auch elektrische Felder die Resonanzfrequenzen ändern.

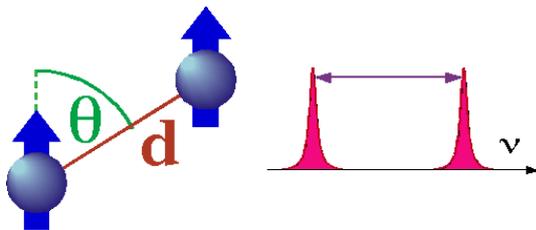


Abbildung 1.16: Die magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung spaltet die Resonanzlinien auf.

Man kann sich die Spins als kleine Magnete vorstellen, welche durch die externen Magnetfelder orientiert werden und untereinander ebenfalls in Wechselwirkung treten. Dies führt unter anderem zur Aufspaltung von Resonanzlinien, wie in Abb. 1.16 gezeigt. Grundsätzlich kann man somit etwas über die magnetische Kopplung der Teilchen an äußere Felder und untereinander lernen. Das klingt vielleicht zunächst etwas trocken und abstrakt, hat aber enorm weitreichende Konsequenzen und sehr viele Anwendungsmöglichkeiten. Diese Anwendungsmöglichkeiten wurden allerdings zunächst gar nicht gesehen. Offenbar auf Druck der Gutachter wurde von den Entdeckern als Anwendungsmöglichkeit genannt "The method seems applicable to the precise measurement of magnetic moments of most moderately abundant nuclei. It provides a way to investigate the interesting question of spin-lattice coupling. Inci-

dentally, as the approach is rather simple, the method should be useful for the standardisation of magnetic fields."

1.2.6 Resonanzfrequenzen

Wie noch gezeigt werden wird, kann man die einzelnen Kerne relativ leicht aufgrund ihrer Resonanzfrequenz unterscheiden. Ein typisches Kernspinresonanz-Signal ist deshalb spezifisch für eine bestimmte Kernsorte, z.B. ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ... Die konzeptionell einfachste Messung besteht wohl darin, die Resonanzfrequenz und Signalstärke für eine bestimmte Kernsorte zu messen.

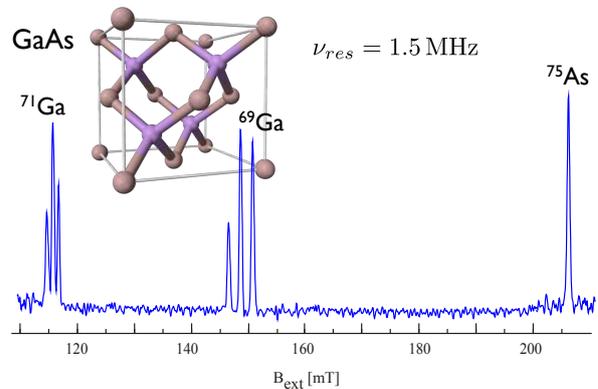


Abbildung 1.17: NMR Spektrum von GaAs bei 1.5 MHz Anregung. Das Spektrum wurde mit Hilfe optischen Pumpens und optischer Detektion gemessen.

Abb. 1.17 zeigt als Beispiel eines NMR Spektrums dasjenige von GaAs. Für diese Aufnahme wurde die Probe auf ca. 5 K gekühlt und mit einem magnetischen Wechselfeld mit einer Frequenz von 1.5 MHz bestrahlt. Dann wurde die Absorption der Probe gemessen, während das statische Magnetfeld langsam variiert wurde. Bei bestimmten Feldstärken wird die Resonanzbedingung

$$\Delta \mathcal{E} = \gamma B_0 = h\nu$$

erfüllt und die Probe absorbiert. Die beobachteten Absorptionsmaxima können drei unterschiedlichen

Kernen zugeordnet werden, welche in diesem Material enthalten sind: ^{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 Isotope eines Kerns 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 in Abb. 1.17 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 ein Isotop und einen Bereich von $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-5}..10^{-4}$.

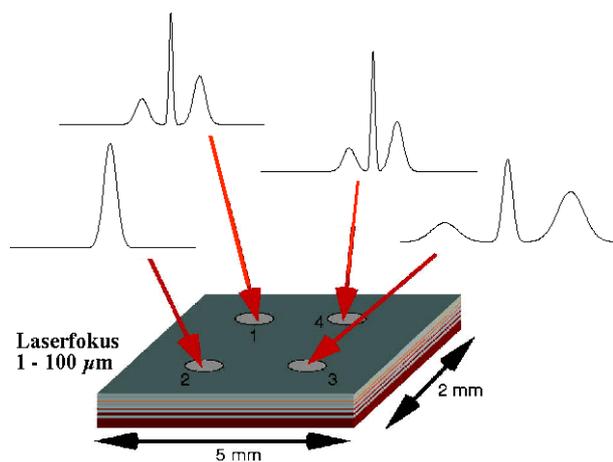


Abbildung 1.18: Messung von Gitterverzerrungen in einer GaAs Probe mit Hilfe räumlich aufgelöster, optisch detektierter NMR.

Die Aufspaltung der Resonanzlinien in Abb. ?? aufgrund der Kern-Quadrupol Wechselwirkung können z.B. dafür verwendet werden, auf mikroskopischer Ebene Kristallstrukturen zu messen. Abb. 1.18 zeigt ein Beispiel. Die räumliche Auflösung wurde dadurch erreicht, dass der Laserstrahl, welcher für das optische Pumpen und die Messung der Absorption verwendet wurde, auf unterschiedliche Stellen der Probe fokussiert wurde. In diesem Beispiel wurden räumlich aufgelöste kleine Verzerrungen in GaAs gemessen [3]. Die NMR erlaubt einem, Abweichungen

der Gitterstruktur mit einer Präzision von 10^{-6} zu messen – genauer als mit jeder anderen Technik.

1.2.7 Chemische Verschiebung

Betrachten wir nur eine Art von Kernen, so ist das gyromagnetische Verhältnis γ für alle gleich und demnach die Resonanzfrequenz $\Omega_L = \gamma B_0$ in einem gegebenen Magnetfeld B_0 festgelegt. Allerdings beobachtet man auch hier Unterschiede: Die gemessene Frequenz variiert um geringe (aber leicht messbare) Beträge (im Bereich von einigen ppm). Diese Abweichungen werden als chemische Verschiebung bezeichnet und bilden die Umgebung ab, in der sich der Kern befindet.

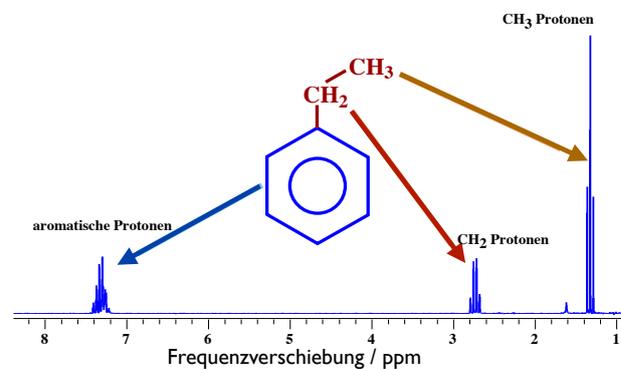


Abbildung 1.19: ^1H NMR Spektrum von Ethylbenzol.

Abb. 1.19 zeigt als Beispiel das ^1H NMR Spektrum von Ethylbenzol. Das Spektrum wurde in einem Magnetfeld $B_0 = 11.75$ T gemessen; dies entspricht einer Resonanzfrequenz von 500 MHz. Man findet insgesamt drei unterschiedliche Gruppen von Resonanzlinien, welche zu den chemisch unterschiedlichen Protonen dieses Moleküls gehören. Die Unterscheidbarkeit von Kernen in unterschiedlicher Umgebung ist einer der wichtigsten Gründe für die Nützlichkeit der NMR. Sie bietet die Möglichkeit, die Umgebung der Kernspins anhand ihrer Resonanzfrequenz zu charakterisieren. Dass die Resonanzfrequenz von der Umgebung der Kerne abhängt, entdeckten 1950 unabhängig voneinander Proctor und Yu [10], als sie bei der Untersuchung von Ammonium-Nitrat (NH_4NO_3) zwei Linien fanden, und Dickinson [2].

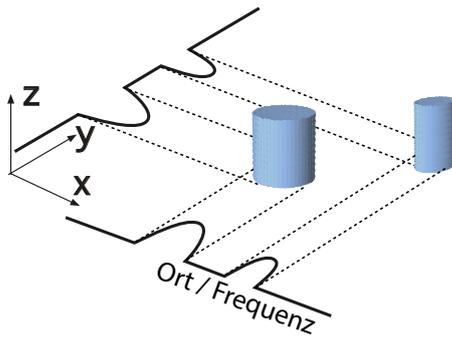


Abbildung 1.23: Projektion der Spindichte in Richtung des Feldgradienten.

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 ($(CH_2)_n$) einer der wichtigsten Wasserstoff enthaltenden Stoffe im Körper. Darüber hinaus enthalten aber praktisch alle biologisch relevanten Moleküle Wasserstoff.

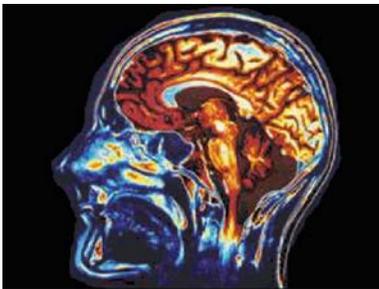


Abbildung 1.24: MRI-Schnittbild eines Kopfes.

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. Abbildung 1.24 zeigt ein MRI-Schnittbild eines Kopfes. 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.



Abbildung 1.25: Lunge(links) und Blutgefäße (rechts), abgebildet mit MRI.

Zwei weitere Anwendungen sind in Abb. 1.25 dargestellt: ein Schnitt durch den Brustraum, mit Herz und Lunge, sowie Blutgefäße im Bereich des Kopfes.

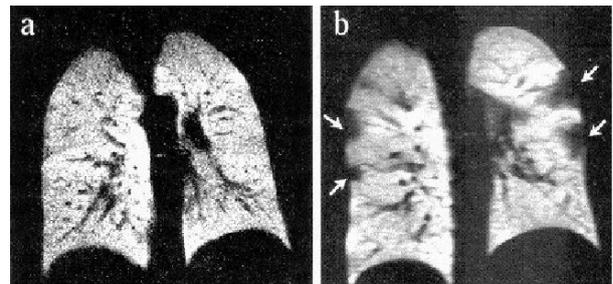


Abbildung 1.26: 3He Bild einer gesunden Lunge (links) und einer Raucherlunge (rechts).

In Abb. 1.26 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.

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, wel-

che Region des Gehirns durch diese äußeren Stimuli angeregt wird. Es ist davon auszugehen, dass diese Gehirnregionen für die Verarbeitung der Signale zuständig sind.

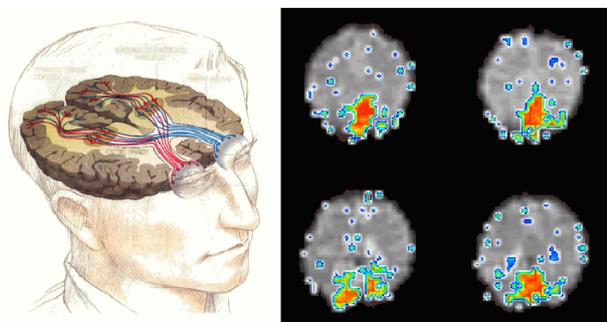


Abbildung 1.27: Hirnaktivität beim Sehprozess

In Abb. 1.27 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.

1.3.2 Distanzmessung mittels Kopplungen

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

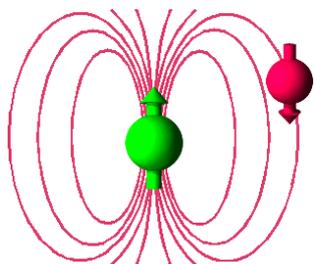


Abbildung 1.28: Wechselwirkung zwischen magnetischen Dipolen.

Dies kann man im einfachsten Fall so verstehen, dass die magnetischen Momente selber ein Feld erzeugen, welches auf die Nachbarspins wirken. Abb. 1.28 zeigt dies schematisch. Wie aus den Grundlagen des

Magnetismus bekannt ist, fällt das Feld eines magnetischen Dipols mit der dritten Potenz des Abstands r ab, $B_d \propto r^{-3}$. Wenn man die Stärke dieses Zusatzfeldes B_d misst, kann man somit den Abstand zwischen zwei Spins bestimmen. Auf dieser Möglichkeit basieren eine Reihe von Messungen.

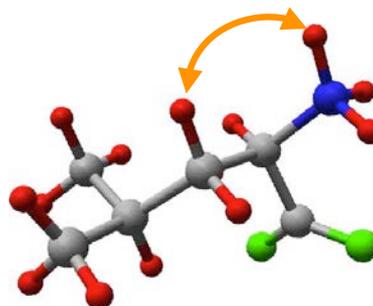


Abbildung 1.29: Messung des Abstands zwischen zwei Atomen in einem Molekül als Grundlage der Strukturbestimmung mittels NMR.

Abb. 1.29 zeigt das Prinzip: man misst die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen und berechnet daraus ihren Abstand. Aus einer genügend großen Zahl von solchen Abständen kann die Struktur bestimmt werden.

Zusätzlich zu den direkten Dipol-Dipol Kopplungen kann man auch sogenannte indirekte Kopplungen verwenden, 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.

1.3.3 Struktur von Molekülen

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

Wie in Abb. 1.30 gezeigt, haben Aminosäuren grundsätzlich immer die gleiche Struktur: An einem zentralen Kohlenstoffatom sind eine Säuregruppe (-COOH), eine Aminogruppe (-NH₂), ein Wasserstoffatom (H), sowie eine Seitenkette (R_i) gebunden.

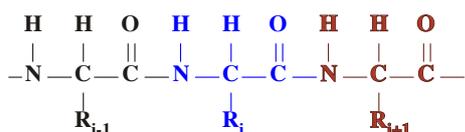


Abbildung 1.30: Sequenz von 3 Aminosäuren.

Die verschiedenen Aminosäuren unterscheiden sich durch diese Seitenketten. In einem Protein sind einige Dutzend bis einige Hundert Aminosäuren aneinander gebunden. Die Bindung geschieht durch Kopplung der Säure- mit der Aminogruppe, unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Das entstehende Molekül hat eine fast lineare Struktur, wobei das Rückgrat immer aus der Wiederholung NH-CHR_i-CO besteht, aber die Seitenkette R_i variiert.

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.

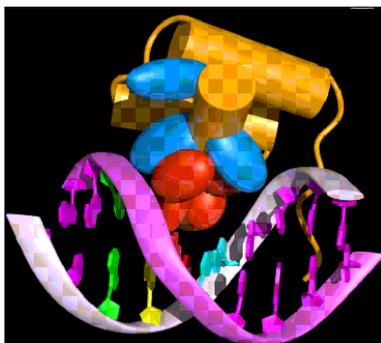


Abbildung 1.31: Proteinmolekül angelagert an ein DNA-Molekül.

In Abb. 1.31 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 in der Abbildung größtenteils durch Zylinder und El-

lipsoide 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.

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

1.3.4 Austauschspektroskopie

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 Austauschspektroskopie.

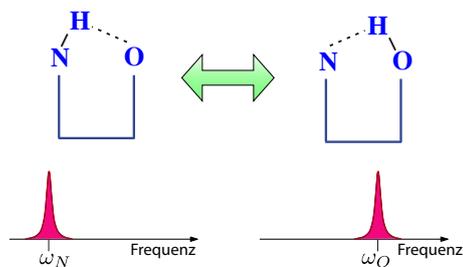


Abbildung 1.32: Änderung der Resonanzfrequenz während eines Austauschprozesses.

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. Abb. 1.32 zeigt ein Beispiel: Das Proton kann entweder an den Stickstoff oder an den Sauerstoff gebunden sein, wobei sich unterschiedliche Resonanzfrequenzen ergeben. Springt das Proton von einem auf den anderen Platz, so ändert sich dabei seine Resonanzfrequenz.

Ein Spezialfall einer solchen Bewegung ist eine chemische Reaktion: Wird eine 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.

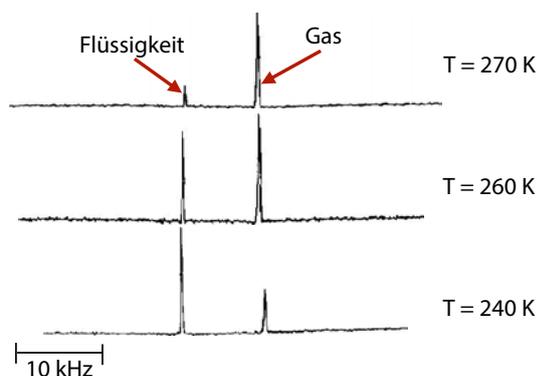


Abbildung 1.33: ^{129}Xe NMR von Gas und Flüssigkeit.

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. Wie in Abb. 1.33 gezeigt, verschiebt sich bei zunehmender Temperatur das Gleichgewicht zur Gasphase, so dass diese Resonanzlinie auf Kosten der Flüssigkeitslinie wächst. Die Messung wurde mit einer Probe mit festem Volumen durchgeführt, bei der die Menge an Xenon konstant war.

1.3.5 Zweidimensionale Spektroskopie

Die NMR erlaubt aber auch eine Beobachtung des Austausches von Molekülen zwischen den beiden Phasen. Das wichtigste Instrument dafür ist die zweidimensionale Austausch-Spektroskopie, bei der die Moleküle durch zwei Resonanzfrequenzen charakterisiert werden.

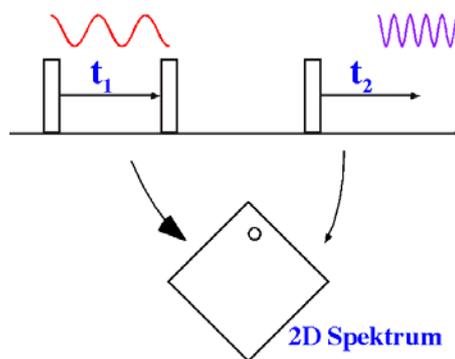


Abbildung 1.34: Prinzip der zweidimensionalen Spektroskopie.

Das Prinzip dieser Methode ist in Abb. 1.34 dargestellt: ein 2D Spektrum stellt spektrale Amplituden als Funktion von 2 unabhängigen Frequenz-Variablen dar. Die eine Achse markiert die Frequenz vor dem Austauschschritt, die andere danach. 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 Diagonalen.

Abb. 1.35 zeigt das Resultat einer solchen Messung für das Beispiel des Xe-Systems. Für kurze Zeiten erscheinen die Resonanzlinien nur auf der Diagonalen ($\omega_1 = \omega_2$). Für längere Zeiten findet man zusätzliche Resonanzlinien, welche zeigen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Atome im entsprechenden Zeitraum in die andere Phase übergegangen sind.

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

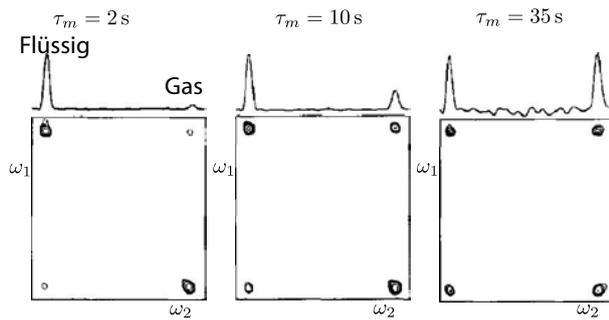


Abbildung 1.35: 2D Austauschspektroskopie an einem Xe Zweiphasensystem.

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.

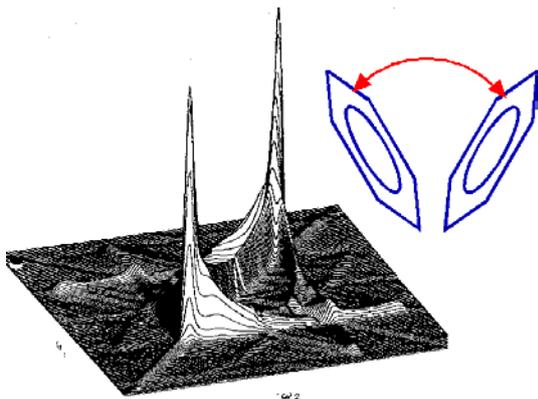


Abbildung 1.36: 2D Austausch-NMR an deuteriertem Benzol.

Das Bild zeigt ein zweidimensionales Spektrum von deuteriertem Benzol. 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 ($\omega_1 = \omega_2$) 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. Im gezeigten Fall kann man schließen, dass die Bewegung durch die Diffusion von Leerstellen zustande kommt.

1.3.6 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.

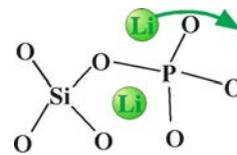


Abbildung 1.37: Hüpfprozesse von Li in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

Als Beispiel zeigt Abbildung 1.37 wie Li-Ionen in einem Glas zwischen unterschiedlichen Positionen hüpfen. Solche Prozesse sind wichtig für die Funktion von Brennstoffzellen oder Batterien. Wenn 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 Spin-zuständen bewirken. Indem man diese Übergänge beobachtet, kann man somit etwas über diese Bewegungsprozesse lernen.

Mit dieser Methode kann man z.B. Bewegungsprozesse in Gläsern untersuchen. Abb. 1.38 zeigt die gemessene Relaxationsrate, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit, für Li-Atome in einem Glas

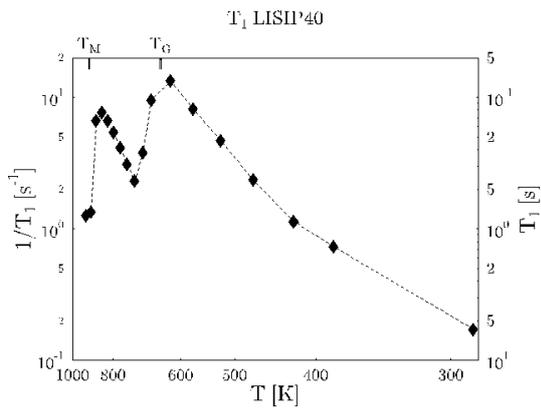


Abbildung 1.38: Temperaturabhängigkeit der Relaxation von Li in einem Glas.

als Funktion der Temperatur. Die Daten zeigen, dass sich die Bewegung mit zunehmender Temperatur beschleunigt, und dass sie in der Nähe der Glasempertemperatur nochmals eine wesentliche Änderung erfährt. Die Bewegung, welche hier für den Relaxationsprozess entscheidend ist, ist der Sprung eines Li-Ions auf einen benachbarten Gitterplatz.

1.3.7 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.

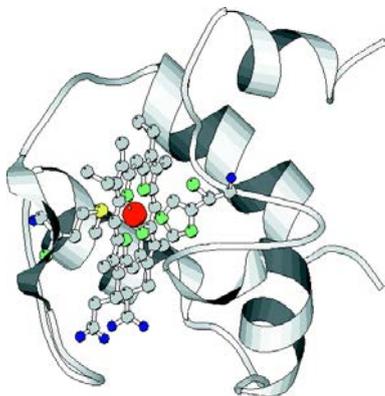


Abbildung 1.39: Cytochrom: das Fe-Ion im Zentrum (rote Kugel) ist paramagnetisch.

Abb. 1.39 zeigt als Beispiel ein Metalloprotein, welches in unserer Arbeitsgruppe untersucht wurde. 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 anderes 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.

1.3.8 Quanteninformation

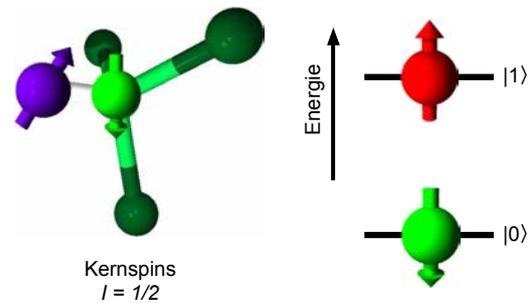


Abbildung 1.40: Kernspins als Quanten-Bits.

Die quantenmechanischen Zustände eines Spins $1/2$ können auch für die Speicherung und Verarbeitung von Informationen verwendet werden. Die Tatsache, dass die zeitliche Entwicklung von Spinsystemen durch die Gesetze der Quantenmechanik bestimmt wird, kann man nutzen, um Algorithmen für die Datenverarbeitung zu verwenden, welche qualitativ leistungsfähiger sind als klassische Algorithmen. Das entsprechende Forschungsgebiet wird als Quanteninformationsverarbeitung oder, im speziellen Fall, als Quantencomputing bezeichnet.

Die NMR lieferte auch die ersten Implementierungen von Quantencomputern. 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

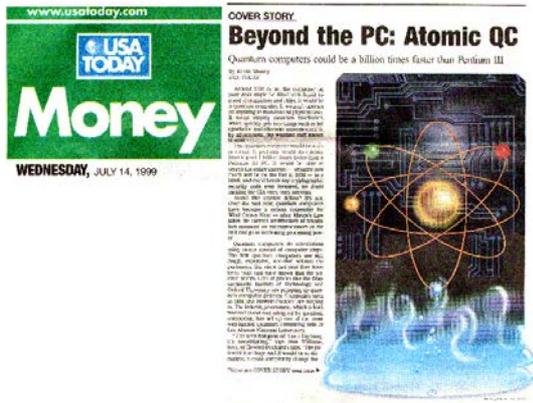


Abbildung 1.41: Quantencomputer in der Presse.

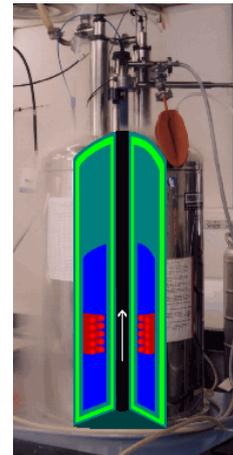


Abbildung 1.42: Supraleitender Magnet

Medien geweckt. Wie meistens wenn Themen im Bereich der Quantenmechanik in den Zeitungen diskutiert werden, 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. So stellt das Verständnis der Technik und die Weiterentwicklung der Methodik weiterhin große Herausforderungen. Zudem 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 oder topologische Phasen in der Quantenmechanik demonstriert.

1.3.9 Experimentelle Aspekte

Der zentrale Bestandteil jedes NMR Spektrometers ist der Magnet. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um einen supraleitenden Draht, der auf eine Spule gewickelt wird, und in dem ein Strom von etwa 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 kon-

trollierte 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 ein 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 Audiodbereich reduziert und das Signal anschließend digitalisiert. Die Auswertung geschieht wiederum auf einem Rechner.