

Versuchsprotokoll Kernspinresonanz

Sven Eschenberg
Daniel Kenzelmann
Physik Nebenfach

31. Juli 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Quantenzahlen	3
1.1.1	Atombau	4
1.2	Spins	4
1.3	Zeeman-Aufspaltung und Lamor-Präzession	6
1.4	Spinresonanz	7
2	Versuchsaufbau	8
3	Messung&Ergebnisse	8
4	Auswertung	9

1 Theorie

1.1 Quantenzahlen

Im Vergleich zum Bohr-Sommerfeld-Modell, bei dem sich die Elektronen auf Kepler-Elipsen um den Kern bewegen, liefert die Quantenmechanik bekannterweise Elektronenwolken, die zwar eigentlich völlig anders aussehen, aber doch in gewisser Weise den halbklassischen Elektronenbahnen ähneln, denn sie konzentrieren sich mehr oder weniger stark um den Kern bzw. sich in größerer Entfernung zu diesem halten. Die verschiedenen Zustände werden durch sog. Quantenzahlen beschrieben:

- Die **Hauptquantenzahl** n . Sie mißt bei *Bohr-Sommerfeld* die große Halbachse der Bahn $a \sim n^2$. Auch in der Quantenmechanik wächst der Radius der Elektronenwolke etwa mit n^2 an. Entsprechend steigt auch die Gesamtenergie des Elektrons. Elektronen mit $n = 1, 2, \dots$ heißen auch Elektronen der $K-, L - \dots$ Schale.
- Die **Nebenquantenzahl** oder **Drehimpulsquantenzahl** l . Bei *Bohr-Sommerfeld* drückt sie die kleine Halbachse der Bahnellipse, also den Bahndrehimpuls aus. In der Quantenmechanik ist $l=0$ für eine völlig kugelsymmetrische Wolke, $l=1, 2, \dots$ für verschiedene Abweichungen von dieser Kugelsymmetrie. Die Abweichungen bestehen u.a. darin, daß sich die Elektronenwolke in unmittelbarer Kernnähe um so mehr verdünnt, je größer l ist; umso stärker wird daher auch die Abschirmung durch weiter innen sitzende Elektronen, das bedeutet Zustände mit gegebenem n liegen energetisch um so höher, je größer ihr l ist. Elektronen mit $l=0, 1, 2, 3$ heißen $s-, p-, d-, f$ -Elektronen. Für l sind bei gegebener Hauptquantenzahl n die n Werte $0, 1, \dots, n-1$ möglich.
- Die **magnetische Quantenzahl**. Sie kennzeichnet die Orientierung der Elektronenbahn bzw. der Elektronenwolke. Ein umlaufendes Bohr-Elektron bzw. eine nicht kugelsymmetrische Elektronenwolke ($l \neq 0$) stellt einen elektrischen Ringstrom dar, mit dem ein magnetisches Moment verbunden ist. Dieses Moment kann zu einer vorgegebenen Richtung¹ $2l+1$ Orientierungen einnehmen, die durch die Werte $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ der magnetischen Quantenzahl unterschieden werden. Zu jedem l gibt es also $2l+1$ verschiedene Werte der magnetischen Quantenzahl.
- Die **Spinquantenzahl**. Das Elektron hat einen Eigendrehimpuls, einen **Spin**. Dieser kann zu einer vorgegebenen Richtung nur zwei Orientierungen einnehmen, die man durch die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ kennzeichnet.

¹z.B. zur Richtung eines äußeren Magnetfeldes.

1.1.1 Atombau

Der Einbau von Elektronen in das Atom unterliegt zwei einfachen Prinzipien:

Das Pauli-Prinzip. Ist sehr allgemein, es interessiert hier folgende spezifische Ausprägung:

Innerhalb eines Atoms dürfen nie zwei oder mehr Elektronen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Jede mögliche Kombination der vier Quantenzahlen darf also nur von einem einzigen Elektron beansprucht werden.

Das Bohr-Sommerfeld-Bausteinprinzip. Die Elektronenhülle eines Atoms entsteht aus derjenigen des in der Ordnungszahl vorangehenden Atoms dadurch, daß ein weiteres Elektron angefügt wird, ohne die schon vorhandene Ordnung wesentlich zu verändern. Von den möglichen Anbauweisen wird immer die energetisch günstigste genommen. Sie entspricht im allgemeinen einem Zustand mit der geringsten noch verfügbaren Hauptquantenzahl n . Unter diesen Zuständen wird wiederum der mit der geringsten Drehimpulsquantenzahl l bevorzugt, weil er wegen der geringeren Abschirmung energetisch am Günstigsten liegt. Es kann unter Umständen vorkommen, daß das Prinzip des minimalen l den Vorrang vor dem Prinzip des minimalen n gewinnt.

1.2 Spins

Wird eine Spektrallinie des Wasserstoffs mit hoher Auflösung aufgenommen, stellt man fest, daß sie aus zwei eng benachbarten Linien besteht. Bei dieser Aufspaltung spricht man von der sog. **Feinstruktur**. Der Effekt wurde zunächst von Pauli im Jahr 1925 erklärt und er postulierte, daß dem Elektron eine weitere Quantenzahl zuzuordnen sei, die einen von zwei möglichen Werten annehmen kann.² Bei einem freien Elektron, das keinem elektrischen oder magnetischen Feld ausgesetzt ist, beträgt der Spin $\frac{1}{2}\hbar$, die Spinquantenzahl ist³ $s = \frac{1}{2}$. Gebundene Elektronen in Atomen befinden sich immer in einem Magnetfeld, nämlich demjenigen, das von ihrer Bahnbewegung herrührt. In solch einem *inneren* Magnetfeld⁴ kann sich der Spin des Elektrons „parallel“ oder „antiparallel“ zur Feldrichtung einstellen. Bezeichnen wir die Feldrichtung willkürlich als z -Richtung, so lauten die Komponenten s_z des Spins in dieser „Vorzugsrichtung“: $s_z = m_s \hbar$, wobei $m_s = \pm \frac{1}{2}$ als magnetische Quantenzahl des Spins bezeichnet wird. Wie beim Bahndrehimpuls kann m_s allgemein $(2s+1)$ Werte annehmen.

²Siehe zuvor beschriebene Spinquantenzahl Kap. 1.1, Seite 3

³Wie in Kap. 1.1, Seite 3 angeführt.

⁴dasselbe gilt auch für ein äußeres Feld.

Der Zusammenhang zwischen magnetischem Moment μ einer rotierenden Ladung und dem Drehimpuls eines Elektrons L lautet wie folgt:

$$\mu = \frac{q}{2m_q} L$$

m_q sei hierbei die Masse des Teilchens mit der Ladung q .
Mit $q = -e$ und $m_q = m_e$ erhalten wir entsprechend für das Elektron:

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} L$$

Wenden wir diese Gleichung auf den *Bahndrehimpuls* des Elektrons im Wasserstoffatom an, so erhalten wir sein magnetischen Moment μ und dessen z -Komponente μ_z :

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} L = -\frac{e}{m_e} \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar = -\sqrt{\ell(\ell+1)} \mu_B$$

und

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} m \hbar = -\frac{e\hbar}{2m_e} m = -m \mu_B.$$

Hierbei ist μ_B das Bohrsche Magneton. Es hat den Wert:

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}.$$

Man sieht, daß aus der Quantelung des Drehimpulses die Quantelung des magnetischen Moments folgt.

Wenn das vom Spin herrührende magnetische Moment berechnet werden soll, erhalten wir analoge Gleichungen, jedoch wird ℓ durch s und m durch m_s ersetzt. Damit ist die z -Komponente des magnetischen Moments gleich $\pm \frac{1}{2} \mu_B$. Allerdings wird ein doppelt so hoher Wert gemessen, woraus man schließen muß, daß das Elektron ein inneres magnetisches Moment von *einem* Bohrschen Magneton hat. Üblicherweise schreibt man für die Beziehung zwischen der z -Komponente L_z eines Drehimpulses und der z -Komponente μ_z seines magnetischen Moments:

$$\mu_z = -g \mu_B \frac{L_z}{\hbar} = -\gamma \frac{L_z}{\hbar}.$$

Hierbei ist $\gamma = g \mu_B$ das sogenannte **gyromagnetische Verhältnis** und g der **Landésche g-Faktor**. Das magnetische Moment des Elektrons ist etwa doppelt so hoch, wie nach der einfachen Betrachtung zu erwarten ist. Dies zeigt, daß die Vorstellung vom Elektron als einem rotierenden geladenen Teilchen nicht wörtlich genommen werden darf. Wie das Bohrsche Atommodell kann dieser Vergleich nur dazu dienen, die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen anschaulich zu erläutern und die Meßergebnisse zu interpretieren.

Die Feinstruktur des Wasserstoffspektrums läßt sich nun wie folgt erklären: Im Magnetfeld der Bahnbewegung des Elektrons kann der Spin zwei Richtungen einnehmen, zu denen zwei entsprechende magnetische Momente gehören. Ein Zustand mit einem magnetischen Moment μ in einem Magnetfeld B besitzt die Energie $-\mu \cdot B$. Da die betrachteten magnetischen Momente und das Magnetfeld sehr klein sind, ist der Energieunterschied zwischen beiden Zuständen ebenfalls sehr gering, und die entsprechenden Spektrallinien liegen somit sehr dicht zusammen.

Im Kern sind die Nukleonen⁵ so dicht gepackt, daß man zunächst einen Bahn-umlauf für unmöglich halten mag. Drehimpuls und magnetisches Moment würden nur von der parallelen oder antiparallelen Kombination der Nukleonenspins her-rühren. Dementsprechend haben gg -Kerne⁶ (fast) immer $L = 0$ und $\mu_z = 0$ infolge paarweiser Absättigung. Darüber hinaus reicht die Vorstellung aber nur für die leichtesten Kerne einigermaßen aus. Sie versagt schon bei ${}^7_3\text{Li}$. Man muß wohl auch Bahnumläufe annehmen, die zu L und im Fall des Protons auch zu μ_z beitragen.

1.3 Zeeman-Aufspaltung und Lamor-Präzession

In einem Magnetfeld B , das z.B. in z -Richtung zeige, können Drehimpuls und magnetisches Moment nur $2s + 1$ verschiedene Lagen einnehmen, in denen die z -Komponente des Moments die Werte

$$\mu_{zB} = j\gamma\hbar, \quad j = s, s - 1, \dots, -(s - 1), -s$$

hat. Zur Energie des Zustandes ohne Magnetfeld kommt ein Beitrag

$$W_m = -\mu_{zB}B = -j\gamma\hbar B$$

dazu. Der Zustand spaltet also energetisch in $2s + 1$ Zustände auf, die um so weiter auseinanderrücken, je größer B ist. Ein reines Bahnmoment ($\gamma = \frac{e}{2m}$) bedingt im Feld $B = 1 \text{Vs } m^{-2}$ eine Aufspaltung $\Delta W = e\hbar B / (2m) = 0,9 \cdot 10^{-23} \text{ J} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$, die fast millionenmal kleiner ist als die Energie des Zustandes selbst und sogar fast tausendfach kleiner als kT bei Zimmertemperatur. Die Atome sind daher nach *Boltzmann* noch fast gleichmäßig über die möglichen Einstellungen verteilt.

Das Magnetfeld des Kerns am Aufenthalt des Elektrons bewirkt die Aufspaltung der Bohrschen Energieniveaus in Feinstrukturen. Die Dipolwechselwirkung des Kernspins mit dem Elektronenspin bewirkt die sogenannte, sehr viel kleinere **Hyperfeinstruktur**-Aufspaltungen.

Zwischen den magnetisch aufgespaltenen Zuständen sind Übergänge möglich wie zwischen anderen Atomzuständen auch. Dies betrifft nur benachbarte Einstellungen, sprich j kann sich nur um ± 1 ändern. Dabei wird die Energiedifferenz

⁵Protonen und Neutronen

⁶gerade Protonen- und Neutronenzahl.

ΔW als Strahlung der Frequenz $\omega_p = \Delta W/\hbar = \gamma B$ emittiert oder absorbiert. Für ein Spinmoment ist $\omega_p = eB/m$. Klassisch gibt es für diese Frequenz eine sehr anschauliche, oft nützliche, wenn auch manchmal irreführende Deutung. Wenn ein magnetisches Moment schräg⁷ zum Magnetfeld steht, versucht dieses es in die Parallellage zu kippen. Das Drehmoment T hat den Betrag $\mu_z B \sin \alpha$. Da das System aber einen mit μ_z gekoppelten Drehimpuls hat, im einfachsten Fall $L = \mu_z/\gamma$, reagiert es auf das Drehmoment wie ein Kreisel durch Präzession⁸ um die Achse B mit der Kreisfrequenz $\omega_p = T/(L \sin \alpha) = \mu_z B/L = \gamma B$. Dies ist ein Spezialfall eines ganz allgemeinen Satzes: Im Magnetfeld B rotiert jedes Elektronensystem zusätzlich zu seiner vielleicht ohnehin schon vorhandenen Rotation mit $\omega_p = eB/m$ um die Feldrichtung. Dies gilt sowohl für Diamagnetismus von Atomen, als auch für das freie Elektron.

1.4 Spinresonanz

Übergänge zwischen zwei geeigneten Zuständen mit der Energiedifferenz ΔW emittieren oder absorbieren Strahlung der Frequenz $\omega = \Delta W/\hbar$. Es gibt noch einen dritten Prozeß, der zum quantenmechanischen Verständnis notwendig und für die Laseremission entscheidend ist: Die **erzwungene Emission**. Ein elektromagnetisches Wellenfeld der passenden Frequenz $\omega = \Delta W/\hbar$ löst selbst Übergänge mit der Differenz ΔW aus. Offenbar handelt es sich um eine Resonanz zwischen Strahlung und Ladungssystem.

Im klassischen Bild läßt sich gut anschaulich machen, was hierbei vorgeht. Wir bringen Atome mit dem magnetischen Moment p_m in ein Magnetfeld B . Die Atome verteilen sich⁹ über die möglichen Einstellungen. Wir betrachten eine Einstellung mit nicht zu großem Winkel α zwischen p_m und B . Der p_m - und der L -Vektor präzedieren mit der Larmor-Frequenz ω_p um die B -Richtung. Um den Kreisel in eine andere Richtung zu kippen, müßte man ein zusätzliches Drehmoment möglichst senkrecht zu L ausüben. Die L -Richtung ändert sich aber bei Präzession zeitlich und ist im gegebenen Augenblick für jedes Atom anders. Wenn man zum Beispiel ein konstantes Zusatzfeld B' senkrecht zu B legte, würde es ein Drehmoment auf p_m ausüben, das senkrecht auf p_m und B' stünde, also den Kreisel abwechselnd auf die B -Richtung zu und von ihr weg kippen würde. Der Gesamteffekt wäre gleich Null, was die Kippung anbelangt; der einzige Erfolg wäre eine Verlegung der Präzessionsachse in die etwas veränderte Richtung $B + B'$. Wenn B' aber ein Wechselfeld mit der Frequenz ω_p ist, erfolgt die Kippung überwiegend immer in der gleichen Richtung, und zwar bei der Hälfte der Atome von B weg, bei der anderen zu B hin, je nach der zufälligen Phase der Präzession. Bei anderer Frequenz des B' -Feldes ist dies nicht der Fall: Die Kippung ist dann im Mittel Null. $\omega = \omega_p$ ist eine scharfe Resonanzfrequenz. Sogar bei $\omega = 2\omega_p$ mitteln

⁷unter dem Winkel α

⁸Lamor-Präzession

⁹in etwa gleichmäßig.

sich die Kippungen weg, es tritt keine Resonanz auf. Quantenmechanisch heißt das: Der Übergang erfolgt immer nur in die benachbarte Einstellung. Die Auswahlregel $\Delta j = \pm 1$ ist somit erklärt. Kippung zu B hin heißt Energieabnahme, also erzwungene Emission, Kippung von B weg Absorption. Beide sind offenbar gleichhäufig, wie es auch *Einsteins* Ableitung des Planck-Gesetzes verlangt.

Spinresonanz ist also das Umklappen der magnetischen Momente, die sich in einem konstanten Magnetfeld eingestellt haben, unter Einfluß eines im allgemeinen dazu senkrechten Wechselfeldes geeigneter Frequenz.

2 Versuchsaufbau

Der eigentliche Versuchsaufbau ist nun denkbar einfach. Im Hinblick auf die Spinresonanz, die eben besprochen wurde, müssen wir also unser Material zunächst in ein konstantes äußeres Feld einbringen. Im ersten Abschnitt war dies ein Permanentmagnet, im zweiten Abschnitt der Messungen eine Helmholtzspule, also im Prinzip ein Elektromagnet.

Nun ziehen wir ein weiteres Wechselfeld hinzu, dessen Frequenz variierbar ist und dessen Frequenz wir nun so lange verändern bis wir die Resonanzfrequenz treffen. Da das Wechselfeld von einem Generator gespeist wird, können wir dann die entsprechende Frequenz direkt ablesen, ohne größere Umstände.

3 Messung&Ergebnisse

Im ersten Teil sollte der Faktor g des gyromagnetischen Verhältnisses für Kupfersulfat bestimmt werden. Zunächst allerdings die Meßreihe für DPPH dessen Faktor $g = 2$ bekannt ist in Gegenüberstellung zum unbekanntem Kupfersulfat:

Frequenz [Hz]	Frequenz[Hz]
DPPH	Kupfersulfat
$3.3018 \cdot 10^7$	$3.6132 \cdot 10^7$
$3.3069 \cdot 10^7$	$3.6236 \cdot 10^7$
$3.3055 \cdot 10^7$	$3.6275 \cdot 10^7$
$3.3013 \cdot 10^7$	$3.6535 \cdot 10^7$
$3.3078 \cdot 10^7$	$3.5705 \cdot 10^7$
$3.3046 \cdot 10^7$	$3.6177 \cdot 10^7$

Tabelle 1: DPPH/Kupfersulfat

Und hier nun die Gegenüberstellung von Glycerin, dessen $g = 5.587$ bekannt ist und unserer unbekanntem Probe, dem Teflon.

Frequenz [Hz]	Frequenz [Hz]
Glycerin	Teflon
$3.2078 \cdot 10^7$	$3.0173 \cdot 10^7$
$3.2079 \cdot 10^7$	$3.0139 \cdot 10^7$
$3.2079 \cdot 10^7$	$3.0166 \cdot 10^7$
$3.2078 \cdot 10^7$	$3.0153 \cdot 10^7$
$3.2082 \cdot 10^7$	
$3.2079 \cdot 10^7$	$3.0158 \cdot 10^7$

Tabelle 2: Glycerin/Teflon

In den Tabellen sind jeweils die Resonanzfrequenzen aufgeföhrt; mehrere Messungen je Probe. In der untersten abgetrennten Zeile ist jeweils das arithmetische Mittel angeführt.

4 Auswertung

Aus der Gleichung $\omega_0 = g \frac{e}{2M_c} H$, bei der H konstant ist und wir zum einen g als bekannten Wert haben, sowie beide Resonanzfrequenzen, erhalten wir die Gleichung mit der wir den Wert g für unsere beiden Proben bestimmen können. Die Gleichung lautet:

$$g_x = \frac{\omega_{0_2}}{\omega_{0_1}} g_1$$

Somit erhalten wir für Kupfersulfat: 2.1895
und für Teflon: 5.2524

Um eine Abschätzung dafür zu bekommen, wie groß der zu erwartende Fehler ist, machen wir noch eine Fehlerfortpflanzung, die entsprechende Formel lautet in unserem Fall:

$$\Delta g_x = \sqrt{\left(\Delta\omega_{0_2} \cdot \frac{g_1}{\omega_{0_1}}\right)^2 + \left(\Delta\omega_{0_1} \cdot \frac{\omega_{0_2} g_1}{-\omega_{0_1}^2}\right)^2}$$

Da wir es für angebracht halten, ein „worst case“ Szenario durchzuspielen, ziehen wir für $\Delta\omega_{0_1}$ und $\Delta\omega_{0_2}$ jeweils die maximale Abweichung vom arithmetischen Mittel heran.

Wir erhalten dann für Kupfersulfat: 2.1895 ± 0.0024
und für Teflon: 5.2524 ± 0.0032