

Spektroskope

02.02.2017

Folien
NMR → Radio

$B \sim \nu \rightarrow 60 \text{ MHz} / 600 \text{ MHz}$ Geräte?

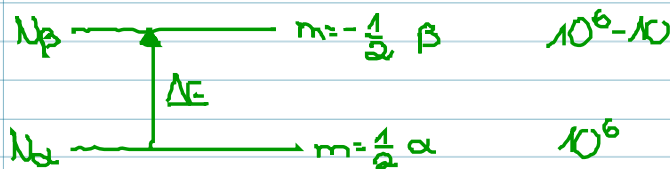
9.2 Besetzung und Relaxation

Besetzung im thermischen GGW

$$^1\text{H in } B_0 = 1,41 \text{ T } (\hat{=} 60 \text{ MHz})$$

$$\rightarrow \Delta E = h\nu_0 \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\text{vgl. } k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$



$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp(-\Delta E/k_B T) \approx 0,99999 = 1 - 10^{-5}$$

Gefahr der Sättigung = transparente Probe!

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp(-\Delta E/k_B T) \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \left(\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right) \text{ Stellschraube}$$

Reihen-
entwicklung

→ Relaxationsprozesse → therm. Verteilung

Spektroskopie

02.02.20

Folien

NMR → Radio

$B \sim \nu \rightarrow 60 \text{ MHz} / 600 \text{ MHz Geräte?}$

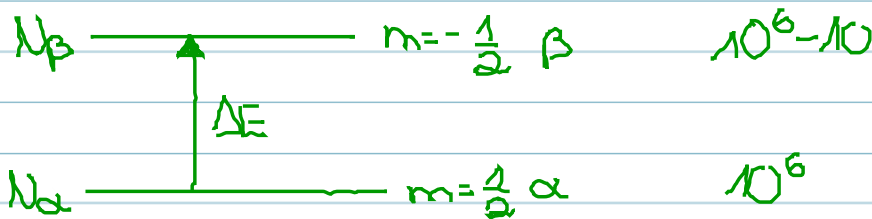
9.2 Besetzung und Relaxation

Besetzung im thermischen GGW

$$^1\text{H in } B_0 = 1,41 \text{ T } (\cong 60 \text{ MHz})$$

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

$$\text{vgl. } k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$



$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp(-\Delta E / k_B T) \approx 0,99999 = 1 - 10^{-5}$$

Gefahr der Sättigung = transparente Probe!

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\hbar \gamma B_0}{k_B T} \text{ Stellschraube}$$

Reihenentwicklung

→ Relaxationsprozesse → therm. Verteilung

Ursprüngliche NMR-Technik

V oder B werden durch Resonanzen gefahren
→ sequentielle Messung

gepulste (FT)-NMR-Technik

Simultane Messung verschiedene Resonanzen
→ 10-100 Mal höhere Empfindlichkeit

Relaxation

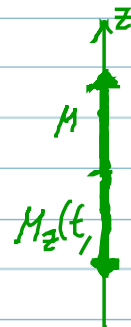
Spin-Gitter-Relaxation: T_1

(longitudinale Relaxation)

z. B. 180° -Puls: Besetzungsinversion

↳ Relaxation ist verbunden mit
Energie transfer an die
Umgebung (Gitter)

typische T_1 : Flüssigkeiten 10^{-4} - 10^{-2} s
Festkörper 10^2 - 10^4 s



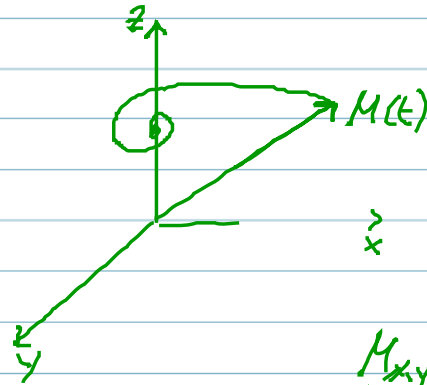
$$M_0 - M_z(t) = 2M_0 e^{-t/T_1}$$

$$t=0: M_z(0) = -M_0$$

$$t=\infty: M_z(\infty) = M_0$$

Spin-Spin-Relaxation: T_2 (transversale Relaxation)

↳ Relaxation:
Verlust der Kohärenz
(Phasenbeziehung) der Spins



typische T_2 :
Flüssigkeiten $T_1 \approx T_2$
Festkörper 10^{-4} s

$$M_{xy}(t) \rightarrow 0$$
$$M_z(t) \approx \text{konst.}$$
$$M_{xy}(t) \propto e^{-t/T_2}$$

FT-NMR-Spektroskopie

FID = Free induction decay nimmt $\exp T_2^*$ ab

z.B. ^1H

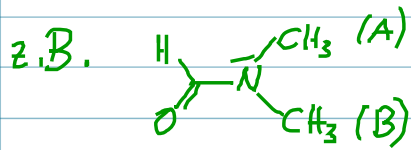
$$\boxed{\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta B_0 \gamma}{2}}$$

Inhomogenitäten
des Feldes

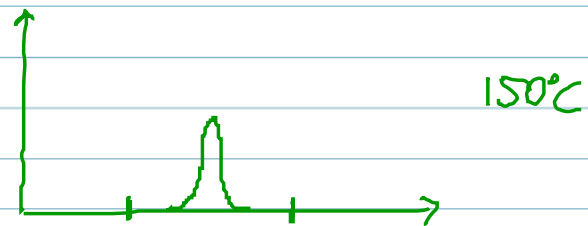
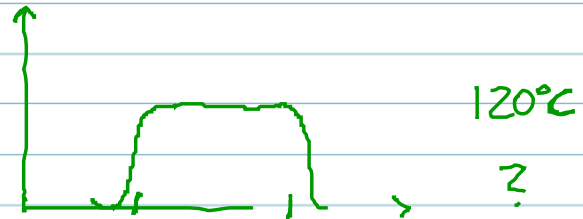
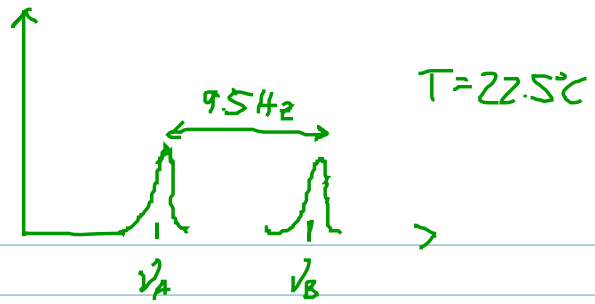
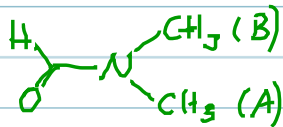
9.3 Linienform und Linienbreite

Kernbewegungen können Linienprofil bestimmen

u. a. H-Austausch
Isomerisierung
Konformationsänderung



↕



$\delta E \approx \frac{h}{\tau}$ → Lebensdauer eines Konformers

$\delta E = h\delta\nu = h(\nu_A - \nu_B)$

$\tau \approx \frac{1}{2\pi\delta\nu} = 17\text{ms}$

$N = \text{Nukleus} \quad \gamma_N = \frac{g_N \mu_N}{h} \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$

$\gamma_e = \frac{g_e \mu_B}{h} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$