

NMR-Relaxationszeiten von Flüssigkeiten

Theorie

Atomkerne mit einem Spin (Eigendrehimpuls \vec{p}) ungleich null, das sind Kerne mit ungerader Kernladungs- oder Ordnungszahl, besitzen gemäß der Quantentheorie ein Magnetisches Moment $\vec{\mu}$, das gegeben ist zu

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p} = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{I \cdot (I+1)}. \quad (1)$$

Das magnetogyrische Verhältnis γ ist eine für die einzelne Kernart charakteristische Konstante und I ist die Kernspinquantenzahl des betreffenden Kerns, die positive ganz- oder halbzahlige feste Werte besitzen kann.

Im homogenen, statischen Magnetfeld B_0 , welches die z -Richtung eines kartesischen Koordinatensystems definiert, erfolgt eine Richtungsquantelung, d.h. der Eigendrehimpulsvektor \vec{p} nimmt bestimmte Winkel zu B_0 ein, wobei die Komponente von \vec{p} in Feldrichtung $\vec{p}_z = \gamma \cdot m_l \cdot \hbar$ ist, m_l ist die magnetische Quantenzahl, die Werte von $-I$ bis $+I$ annehmen kann. Die daraus resultierenden $(2I+1)$ Eigenzustände sind im Magnetfeld energetisch aufgespalten; diese sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus haben die Energien

$$E_{m_l} = -\vec{\mu}_z \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \cdot \vec{p}_z \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \cdot m_l \cdot \hbar \cdot B_0. \quad (2)$$

Im thermischen Gleichgewicht lässt sich die Besetzung der Energiezustände durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben, für das Verhältnis der Besetzungszahlen gilt:

$$\frac{N_{(m=-1/2)}}{N_{(m=+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \approx 1 - \frac{\gamma \cdot \hbar \cdot B_0}{k \cdot T}. \quad (3)$$

Da die Energiedifferenz im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist, wird der energieärmere Zustand nur geringfügig stärker besetzt. Trotzdem ist bei einer Probe eine makroskopische Magnetisierung M in Feldrichtung messbar, die mit der Volumenssuszeptibilität χ proportional zu B_0 ist:

$$M_\infty = \chi \cdot B_0. \quad (4)$$

Ein senkrecht zum Magnetfeld B_0 angelegtes Magnetfeld B_1 , welches die x -Achse definiert, bewirkt eine Präzession der Magnetisierung um diese Achse; als Resonanzbedingung gilt:

$$\Delta E = h \cdot \nu_0 = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0. \quad (5)$$

Durch Wahl der Einwirkdauer t des B_1 -Feldes kann die Magnetisierung der Probe in jede beliebige Position innerhalb der yz -Ebenen gebracht werden. Z.B. für eine resultierende Magnetisierung in der xy -Ebene wird ein sogenannter 90° -Puls benutzt, die Einwirkdauer beträgt dann

$$t_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\pi}{2 \cdot \gamma \cdot B_1}.$$

Wird das angelegte Magnetfeld B_1 entfernt, so baut sich die ursprüngliche Magnetisierung M_∞ in z -Richtung gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung wieder auf:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} \cdot (M_z - M_\infty) \Rightarrow M_z = M_\infty \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) + \text{const.} \quad (6)$$

Bei diesem Vorgang wird die zuvor aufgenommene Energie ΔE an die Umgebung, das sogenannte Gitter, wieder abgegeben, dabei werden Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade der Probe angeregt. Der Reziprokwert der longitudinalen oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wird Spin-Gitter-Relaxationsrate genannt. Die Relaxationszeit ist ein Maß dafür, wie schnell sich das thermische Gleichgewicht im Gesamtsystem einstellt und ist u.a. von der magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen verschiedenen Komponenten der Probe abhängig. Je größer die Wechselwirkungen mit dem Gitter sind, desto kürzer ist die Relaxationszeit, weil leichter Energie abgegeben werden kann.

Zur Messung der Relaxationszeit, hier $^1\text{H-NMR}$ von wässrigen Elektrolytlösungen, wird die Pulsfolge $180^\circ\text{-}90^\circ$ benutzt: Mit dem 180° Puls, doppelt so lange Einwirkzeit wie beim 90° -Puls, erzeugt man eine Spin-Inversion, die Magnetisierung zeigt danach in negativer z -Richtung. Nach einer Wartezeit τ wird ein 90° -Puls eingestrahlt, der die Magnetisierung in die xy -Ebene orientiert, wo sie aufgrund der Spulenanordnung des Messgerätes zu detektieren ist.

Versuch und Auswertung

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten von Wasser sowie von zwei- und sechsmolarer Lithiumchlorid- bzw. Cäsiumchloridlösungen wurde gemäß der oben beschriebenen Pulsfolge verfahren: Nach dem 90° -Puls wurde die Magnetisierung in der xy -Ebene jeweils dreimal für 18 verschiedenen Zeitintervalle τ gemessen und mittels Computer gemäß (5) die Relaxationszeit T_1 bestimmt. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

Durch Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Konzentration erhält man jeweils eine Ausgleichsgerade, aus der man den Konzentrationseinfluss auf die Relaxation ersehen kann: Mit zunehmender Konzentration des Lithiumchlorids nimmt die Relaxationsrate stark zu, d.h. die Relaxationszeit nimmt stark ab. Daraus kann geschlossen werden, dass die Hydratationseffekte beim Lithiumchlorid stark positiv sind, es besteht eine starke Bindung zwischen dem kleinen harten Lithiumion und den Wassermolekülen, die zu einer starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt und die Beweglichkeit der Wassermoleküle einschränkt.

Die Relaxationsrate einer Lösung vom gut abgeschirmten und polarisierbaren Cäsiumion unterscheidet sich kaum von der von Wasser, dies zeigt, dass die Hydratationseffekte gering sind. Die leicht negative Steigung kann mit einem negativen Hydratationseffekt erklärt werden, der bei höherer Konzentration aus der Zunahme der Relaxationszeit, über den Wert des reinen Wassers hinaus, ersichtlich ist.

Werte

Lösung	$\frac{T_1}{\text{ms}}$	$\frac{T_1^{-1}}{10^{-4} \text{ ms}^{-1}}$
Wasser	4839,2	2,067
LiCl (2 molar)	3121,9	3,203
LiCl (6 molar)	2029,3	4,928
CsCl (2 molar)	4621,4	2,164
CsCl (6 molar)	4918,0	2,033