

Neue Methoden der Kernspinresonanz

Kernspinresonanz ohne Magnetfeld

TILL LENZ | DANILA BARSKIY | DMITRY BUDKER

Herkömmliche Kernspinresonanz (NMR) basiert in der Regel auf personengroßen, teuren, supraleitenden Magneten und ist dadurch schwer zugänglich. Eine Ergänzung dazu bietet die Nullfeld-Kernspinresonanz, bei der solche Magneten nicht benötigt werden. Dadurch lassen sich Geräte kompakter und günstiger herstellen, und es lassen sich einige Phänomene untersuchen, die in der Hochfeld-NMR nicht zugänglich sind.

Der Fortschritt in der magnetischen Kernresonanz (NMR) wird oft mit der Entwicklung von Magneten mit immer höheren Feldern in Verbindung gebracht, und das aus gutem Grund. Stärkere Felder bewirken eine größere Kernpolarisation, eine höhere Effizienz des Nachweises durch Faradaysche Induktion und eine bessere Auflösung der relativ kleinen „chemischen Verschiebungen“, die als Signaturen für die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben verwendet werden. Aber auch die Null- bis Ultraniedrigfeld-NMR eröffnet überraschende Möglichkeiten.

Es gibt eine Anekdote, die von einem der Pioniere, Alexander Pines, emeritierter Professor am Berkeley College of Chemistry, erzählt wird: Eines Tages in den 1980er-Jahren kam einer seiner Doktoranden, David Zax, zu ihm und berichtete, dass er versehentlich einen teuren supraleitenden Magneten gequenchet – und damit zerstört – hatte. In seinem berechtigten Zorn verkündete Pines: „Ab jetzt wirst du an Nullfeld-NMR arbeiten!“

Ein NMR-Experiment kann man sich in drei Stufen (Abbildung 1) vorstellen – auch wenn in der Praxis zwei oder alle drei Stufen gleichzeitig ablaufen können. In der ersten Stufe, der *Polarisation*, werden die Kernspins in einem polarisierten Zustand präpariert, der etwa einer bevorzugten Ausrichtung der Spins entlang einer bestimmten Richtung entspricht. In der zweiten Stufe, der *Kodierung*, wird die gewünschte Information in die Spins „geschrieben“. Es gibt zwei wesentliche Arten solcher Informationen: die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Probe (untersucht in der NMR-Spektroskopie) oder die räumliche Lage der Spins (untersucht in der Magnetresonanztomo-

graphie, MRT). Schließlich wird die Information aus den Spins in der dritten Phase, der Auslesephase des NMR-Experiments, extrahiert.

Hochfeld- versus Nah- und Nullfeld-NMR

Bei der konventionellen NMR wird für alle drei Phasen ein starkes Magnetfeld verwendet. So werden die Spins in der Regel polarisiert, indem sie im Feld eines starken Magneten (1 bis 20 T) in ein thermisches Gleichgewicht gebracht werden. Das Auslesen erfolgt über die Faradaysche Induktion, wodurch das Signal proportional zum Quadrat des verwendeten Feldes ist.

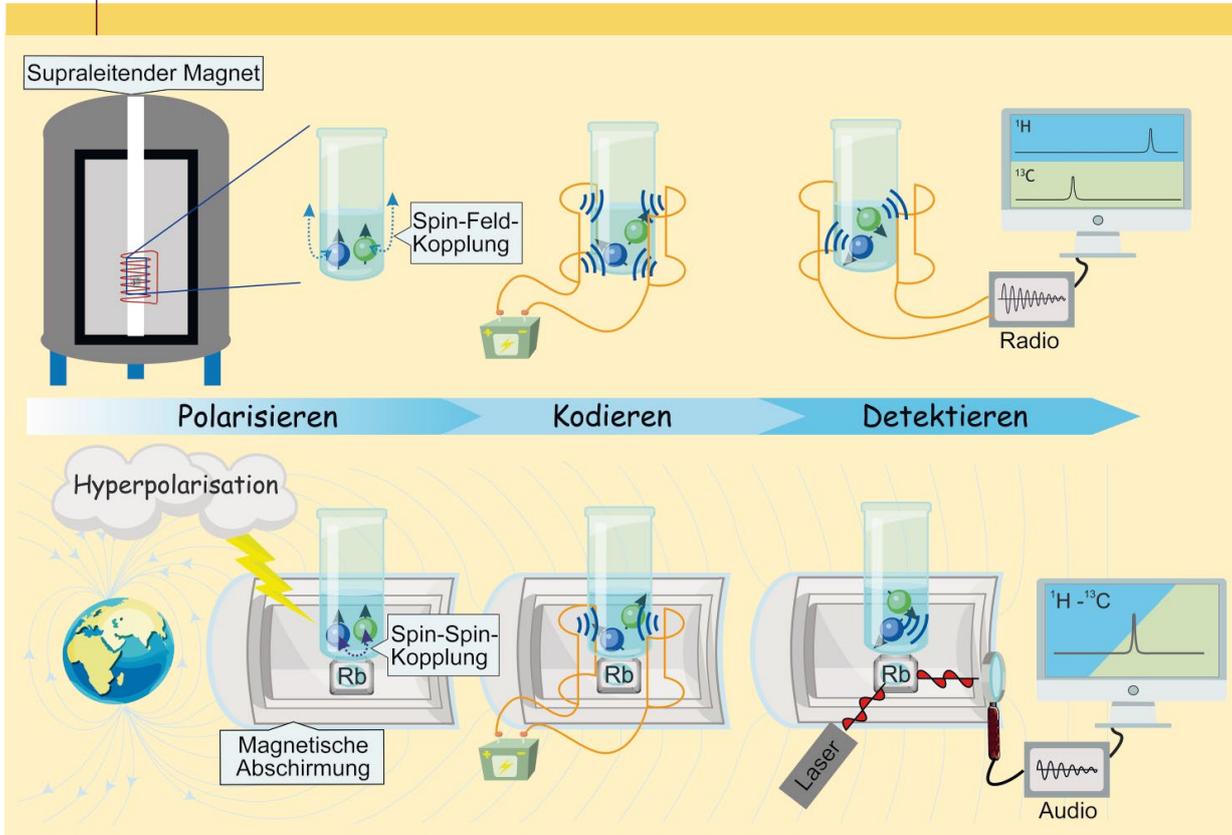
Der Grundgedanke der Null- bis Ultraniedrigfeld-NMR (ZULF-NMR, Zero-to-Ultralow-Field-NMR) besteht darin, NMR-Experimente auf eine Weise durchzuführen, die kein starkes (oder fast kein) Magnetfeld in jeder der drei Phasen erfordert. Aber wie ist das möglich?

Der einfachste Weg, eine Kernspinpolarisation für die ZULF-NMR zu erreichen, ist es zu „mogeln“: Wir können die Spins weiterhin bei einem hohen Magnetfeld polarisieren und die Probe dann in das ZULF-Regime bringen. Die Polarisationsgrade sind zwar niedrig (typischerweise weniger als 10^{-5}), aber der Vorteil dieses Verfahrens ist seine Universalität. Heutzutage gibt es jedoch verschiedene andere Polarisationsverfahren, die nicht nur ein so hohes Magnetfeld entbehrlich machen, sondern auch Polarisationsgrade nahe 100% ermöglichen. Der Effekt der erhöhten Polarisation ist in Abbildung 2 dargestellt.

Einige dieser modernen Verfahren zur Polarisierung von Atomkernen machen sich beispielsweise die Tatsache zunutze, dass Laserlicht „automatisch“ polarisiert ist. Außerdem kann der Polarisationszustand dieses Lichts leicht manipuliert werden – etwa von linear zu zirkular –, indem Komponenten und Geräte wie Wellenplatten oder elektrooptische Modulatoren verwendet werden. Wenn polarisiertes Laserlicht von Atomen absorbiert wird, wird die Polarisation der Photonen auf die Polarisation der Elektronenspins der Atome übertragen. Dies geschieht in der Regel mit Alkaliatomen in Gaszellen. Enthält die Zelle neben Alkalidampf auch Edelgas mit einem Kernspin ungleich Null (^3He , ^{129}Xe , ^{21}Ne usw.), so wird die Alkalipolarisation bei sogenannten Spin-Austausch-Kollisionen auf die Kernspins übertragen. Dies ist der zentrale Aspekt der optischen

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABB. 1 | HOCHFELD- VERSUS ZULF-NMR



Vergleich der konventionellen (Hochfeld-)NMR-Spektroskopie oben mit der ZULF-NMR unten. Veranschaulicht werden die drei Schritte Polarisation, Kodierung und Detektion und das jeweilige Gegenstück in der ZULF-NMR (übernommen mit Genehmigung von L. Dagens [1]).

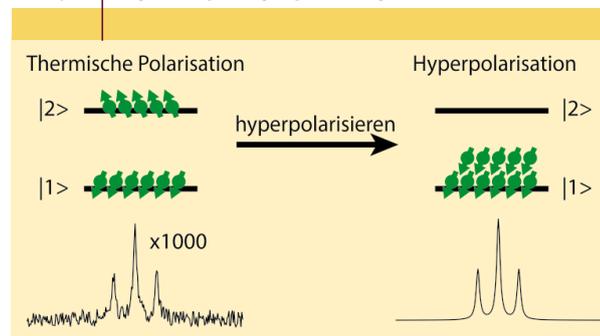
Spin-Austausch-Pumpentechnik (SEOP, Spin-Exchange Optical-Pumping), mit der kernspinpolarisierte Gasproben von Edelgasen bei Drücken von mehreren Atmosphären mit einer Polarisation von über 50% erreicht werden können. Man beachte, dass bei diesem Verfahren zur Hyperpolarisierung kein starkes Magnetfeld – wenn überhaupt – erforderlich ist.

Einige leistungsstarke Hyperpolarisationsverfahren machen sich einen schönen Quanteneffekt in Wasserstoffmolekülen (H₂) zunutze. Wenn solche Moleküle auf kryogene Temperaturen von typischerweise 20 K abgekühlt werden, befinden sich im Wesentlichen alle Moleküle im Gleichgewichtszustand, wobei die beiden Protonen im Singulettzustand sind, dem Parawasserstoff. Während solche Moleküle an sich nicht magnetisch sind und nicht direkt für die NMR verwendet werden können, kann die chemische Reaktion von Parawasserstoff mit anderen spintragenden Molekülen zur Umwandlung der Spinordnung des Parawasserstoffs zu einer beobachtbaren (und hohen!) Magnetisierung führen. Das ermöglicht die NMR, wiederum ohne die Notwendigkeit eines hohen Magnetfelds.

Einige Hyperpolarisationsverfahren ähneln der Magie – so wie bei anderen fortgeschrittenen Technologien: Eine Hyperpolarisation des Kerns kann erreicht werden, indem

man ein Reagenzglas mit richtig ausgewählten chemischen Verbindungen einfach mit Licht bestrahlt. Dies wird als photochemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (photo-CIDNP) bezeichnet.

ABB. 2 | POLARISATIONSMETHODEN



Unterschied zwischen thermischer und Hyperpolarisation. Während die durch thermische Polarisation in einem Magnet erzielte Polarisation nur ungefähr 10⁻⁵ beträgt, sind mit Hyperpolarisationsverfahren Polarisationsgrade von rund 1% und höher erreichbar. Unten links ist ein simuliertes Spektrum dargestellt, das durch thermische Polarisation in einem starken Magnetfeld erhalten wurde und um den Faktor 1000 vergrößert ist. Auf der rechten Seite ist das gleiche Spektrum für eine hyperpolarisierte Probe dargestellt.

Für Systeme mit einer geringen Anzahl von Kernspins (siehe auch den Abschnitt „Zukunft: ZULF-NMR mit Diamanten“ weiter unten) könnte eine bevorzugtes Spinpolarisationsverfahren das „Nichtstun“ sein, das als stochastische Kernpolarisation bezeichnet wird. In der Tat kann in einem Ensemble von zufällig orientierten Spins eine überschüssige Polarisation von \sqrt{N} entlang jeder Richtung beobachtet werden. Dies wird zu einer leistungsfähigen Technik für eine kleine Anzahl von Spins und nähert sich einem Polarisationsgrad von 100% für $N = 1$. Dies ist häufig die Polarisation der Wahl für NMR-Experimente, die mit einzelnen Farbzentren in Diamant durchgeführt werden.

Besonderheiten der ZULF-NMR

Während bei Polarisation, Kodierung und Detektion Analogien zur konventionellen NMR gefunden werden können, gibt es bei der ZULF-NMR Besonderheiten, die wir hier hervorheben möchten. Die erste und grundlegende ist die Tatsache, dass ZULF-Spektren gekoppelte Spektren sind. Bei der konventionellen NMR bewegen sich die Kernspins um ein starkes Magnetfeld mit Frequenzen, die proportional zur Magnetfeldamplitude und dem gyromagnetischen Verhältnis des Kerns sind. Infolgedessen kann man verschiedene Kerne der Moleküle bei unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen nachweisen. Zum Beispiel kann man ^{13}C - und Protonenspins getrennt betrachten. Im Gegensatz dazu beobachtet man in ZULF gekoppelte Spektren, also das gekoppelte Spinsystem des ^{13}C und des Protons.

Eine weitere Besonderheit, die sich aus dem niederfrequenten Charakter der ZULF-Spektren ergibt, besteht darin,

dass es leicht möglich ist, ZULF-Signale von Proben in Metallbehältern zu beobachten. Dies ist bei der herkömmlichen NMR nicht möglich, da die Hochfrequenzsignale eine sehr geringe Eindringtiefe haben und daher keine Metalle durchdringen können.

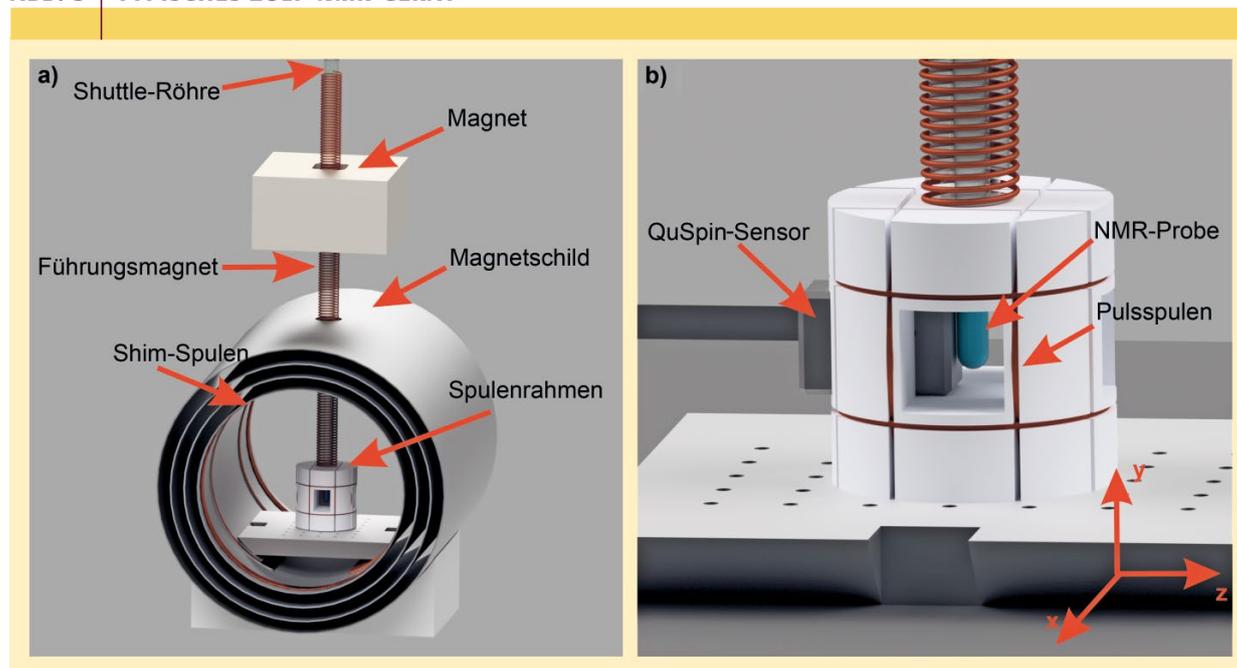
Um NMR-Linien mit einer Breite von weniger als einem Teil pro Million (ppm) wie bei der konventionellen NMR zu beobachten, ist es außerdem erforderlich, die Homogenität des Magnetfelds auf das gleiche Niveau zu bringen. Daher werden Shimming-Spulen verwendet, um Inhomogenitäten zu kompensieren. Es ist jedoch in der Praxis deutlich einfacher, eine homogene Nullfeldumgebung in einer magnetischen Abschirmung zu schaffen. Darüber hinaus ermöglicht dies auch die NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten in porösen Festkörpern, bei der die Inhomogenität der magnetischen Suszeptibilität in Hochfeld-NMR zu einer Linienverbreiterung führt.

ZULF-NMR-Experimente in der Praxis

Nach den bisher beschriebenen Hyperpolarisations- und Kodierungsverfahren ist die letzte, entscheidende Komponente eines erfolgreichen ZULF-NMR-Experiments ein empfindlicher Detektor für die Kernmagnetisierung. In den meisten heutigen ZULF-NMR-Geräten wird dies mit SERF (Spin-Exchange Relaxation-Free)-Magnetometern erreicht.

Das Herzstück eines solchen Magnetometers ist eine Glaszelle, die Atomgas enthält, zum Beispiel Rb, K oder Cs [2]. Um eine ausreichend hohe Konzentration des Alkalimetalls in der Gasphase zu gewährleisten, wird die Dampf-

ABB. 3 | TYPISCHES ZULF-NMR-GERÄT



Aufbau eines typischen ZULF-NMR-Geräts. a) Übersicht des kompletten Geräts mit Shuttle-Röhre, die von einer Magnetspule umwickelt ist, b) Detailansicht der Probenkammer mit Abschirmung (angepasst nach [4]).

zelle auf 150–180 °C erhitzt. Da das Magnetfeld einer polarisierten Probe mit $1/r^3$ skaliert, wobei r der Abstand zwischen der Probe und der Gaszelle ist, lohnt es sich, die Gaszelle so nah wie möglich an der Probe zu positionieren. Angesichts der starken Erwärmung werden die Gaszellen jedoch in der Regel 10 mm von der Probe entfernt angeordnet, die meist in einem Standard-NMR-Röhrchen mit 5 mm Durchmesser eingeschlossen ist [3]. Die Erwärmung des Probenvolumens ist besonders nachteilig für Proben, die chemischen Reaktionen unterliegen, weil diese stark temperaturabhängig sein können. Derzeit sind handelsübliche Magnetometer erhältlich, deren Oberfläche an der Außenseite relativ kühl bleibt (40 °C).

Der Sensor und die Probe sind von einer magnetischen Abschirmung, meist ein Magnetschild, umhüllt. Die Abschirmung trennt den ZULF-Bereich von den Magnetfeldern der Umgebung (Erdmagnetfeld, durch Wechselstromleitungen induzierte Felder usw.). Externe Felder werden in der Regel um einen Faktor von 10^5 – 10^6 abgeschwächt, während die Restfelder durch eine Reihe von Magnetfeldspulen im Inneren der Abschirmung weiter reduziert werden.

Bei den einfachsten und besonders universell einsetzbaren ZULF-NMR-Experimenten wird die Probe in einem starken externen Magnetfeld (1–2 T), das typischerweise mit einem starken Permanentmagneten (Halbach) erzeugt wird, thermisch vorpolarisiert. Die Probe wird dann innerhalb von etwa 0,1–0,5 s mechanisch per „Shuttle“ in die Abschirmung gebracht, eine Zeit, die viel kürzer sein muss als die Spin-Relaxationszeit der Probe. Um eine genau definierte Richtung der Probenpolarisation innerhalb der Abschirmung zu gewährleisten, wird eine Magnetspule um die gesamte Länge des Shuttlewegs gewickelt, der üblicherweise als Führungsmagnet bezeichnet wird. Das von dieser Spule erzeugte Magnetfeld kann entweder adiabatisch – also langsam genug – oder abrupt abgeschaltet werden, um die Entwicklung der Kernspinpolarisation im ZULF-Regime einzuleiten.

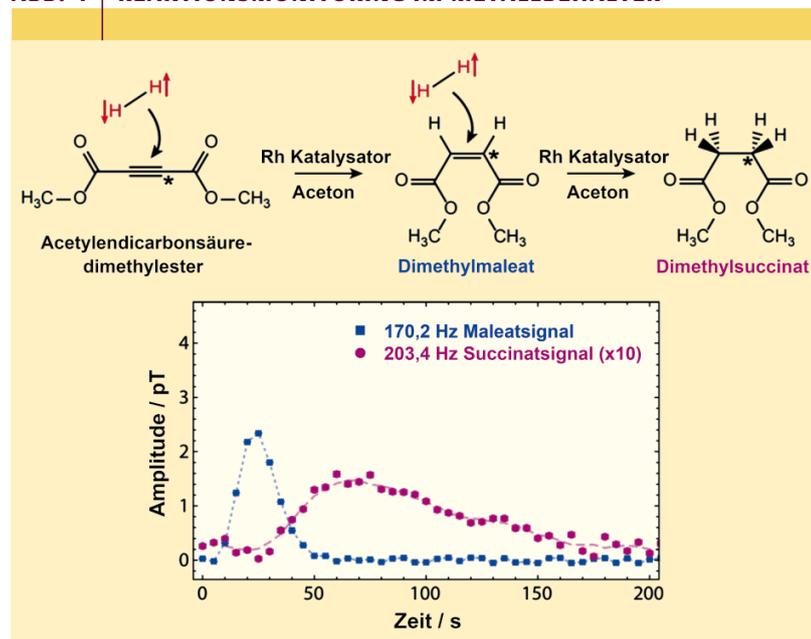
Kleinere Helmholtz-Spulen, die um die Sensoreinheit im Inneren der Abschirmung gewickelt sind, können verwendet werden, um Magnetpulse in verschiedene Richtungen zu erzeugen, die die Spinentwicklung vor und während der Messung beeinflussen [3]. Eine schematische Darstellung eines ZULF-NMR-Geräts ist in Abbildung 3 zu sehen.

Bei einer typischen ZULF-NMR-spektroskopischen Messung fällt die empfindliche Richtung des Sensors mit der Richtung des Führungsfeldes zusammen, unmittelbar bevor der Übergang zu ZULF-Bedingungen erfolgt. Dies ermöglicht den Nachweis des oszillierenden Magnetfelds, das von der Probe entlang der Richtung des Führungsfeldes erzeugt wird.

Anwendungen

Im Hinblick auf Anwendungen bietet die ZULF-NMR das attraktive Merkmal, dass für die Manipulation und den Nachweis von Spinzuständen nur niederfrequente Magnetfelder von typischerweise weniger als 1 kHz verwendet

ABB. 4 | REAKTIONSMONITORING IM METALLBEHÄLTER



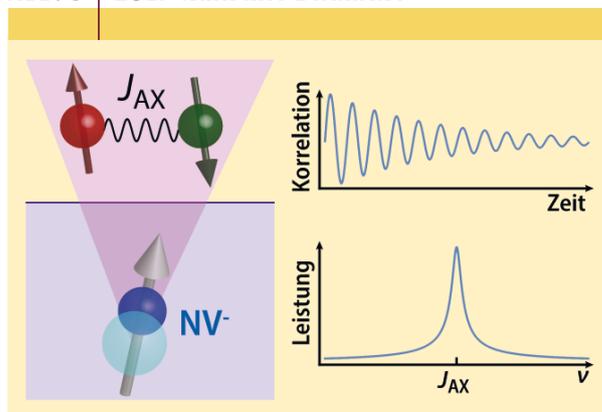
Die Reaktion von Acetylendicarbonsäure-Dimethylester (DMAD) über Maleat zu Succinat in einem Metallbehälter wird mit ZULF-NMR in Echtzeit verfolgt. Man kann deutlich das Auftreten und Verschwinden der Peaks von Maleat und Succinat während der Messdauer beobachten (angepasst nach [6]).

werden. Solche niederfrequenten Felder durchdringen, wie schon erwähnt, leicht Metallgehäuse, da ihre Eindringtiefe in Metalle bis zu einigen Zentimetern beträgt. Im Gegensatz dazu beträgt die Eindringtiefe in Metall bei Frequenzen von 10 MHz bis 1 GHz, wie sie für die konventionelle NMR typisch sind, nur einige Mikrometer. Dementsprechend eröffnet die ZULF-NMR die Möglichkeit, chemische Reaktionen in funktionsfähigen Metallreaktoren *in-situ* zu überwachen. In einem solchen Experiment wurde die Dynamik einer katalytischen Reaktion beobachtet, wobei sie das Auftreten und den anschließenden Rückgang eines Reaktionszwischenprodukts und das Auftreten des Endprodukts (Abbildung 4) nachweisen konnten.

Die ZULF-NMR-Techniken können vielleicht nicht in den Gebieten mit der gut entwickelten und technisch ausgereiften Hochfeld-NMR konkurrieren, in denen diese am besten ist, also bei Parametern wie Empfindlichkeit, räumliche Auflösung usw. Sie können jedoch für Nischenanwendungen von unschätzbarem Wert sein, insbesondere aufgrund der Portabilität, der Kompaktheit, des geringen Gewichts und der geringen Kosten der Geräte – es sind keine großen Magnete oder Mikrowellenelektronik erforderlich. In der Tat sind Geräte im Format eines Aktenkoffers oder sogar eines Mobiltelefons in Sichtweite. Kompakte Geräte in der Größe eines Küchenwagens werden bereits für den Nachweis biologisch relevanter Moleküle eingesetzt [4].

Außerdem wurden einzigartige ZULF-NMR-Sonden für enzymatische Aktivität entwickelt [7], die als lokale Indikatoren für die Schädigung biologischer Zellen dienen kön-

ABB. 5 | ZULF-NMR MIT DIAMANT



Schematische Darstellung eines oberflächennahen NV-Zentrums in Diamant und zweier benachbarter Kernspins, die über J-Kopplung wechselwirken. Die rechte Seite zeigt ein hypothetisches Korrelationssignal, das mit dem NV-Zentrum nachgewiesen werden könnte, und die entsprechende Fourier-Transformation mit einem Peak bei $f = J$ (Schaubild mit freundlicher Genehmigung von J. Blanchard).

nen – sogenannte Todesdetektoren: Geschädigte Zellmembranen setzen Enzyme in ihre Umgebung frei und verursachen chemische Reaktionen, die mittels NMR überwacht werden. Dies ist sehr wichtig für die Echtzeitbewertung der Effizienz von Krebstherapien, die darauf abzielen, Tumorzellen selektiv zu zerstören. Für die Arbeit mit Patienten benötigt man jedoch hyperpolarisierte Reagenzien von außergewöhnlich hoher Reinheit. Methoden zur Herstellung dieser Reagenzien auf der Grundlage von Parawasserstoff-induzierter Polarisation und ZULF-gestützter Spin-Manipulation wurden kürzlich entwickelt [8]. Für diese Arbeit wurde unser Mainzer Team mit dem Erwin-Schrödinger-Preis 2021 der Helmholtz-Gemeinschaft ausgezeichnet.

Eine vielleicht etwas unerwartete Anwendung der ZULF-NMR liegt in der Grundlagenphysik. So könnte die Messung der nichtdiagonalen oder tensoriellen J -Kopplungskomponenten den Weg zur Messung der lange vermuteten Paritätsverletzung in Molekülen, auch der nichtchiralen, durch die elektroschwache Kraft ebnen (siehe „ J -Kopplung und

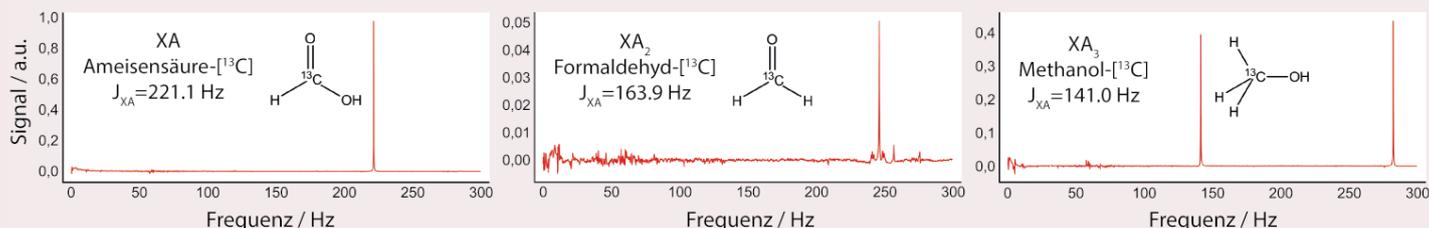
J-KOPPLUNG UND DAS SIGNAL IM NULLFELD

NMR-Spektren bei einem Magnetfeld von Null beruhen nicht auf der Larmor-Präzession in einem externen Feld und auf chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des Kernspins. Im Gegensatz dazu sind sie das Ergebnis der „skalaren“ Kopplung zwischen den Kernspins in einem Molekül, auch bekannt als J -Kopplung. Im Gegensatz zu den üblichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die sich über zufällige relative Raumpositionen der Spins ausmitteln, überlebt die J -Kopplung eine solche Mittelung. Der Ursprung der J -Kopplung ist die Hyperfeinwechselwirkung zweiter Ordnung. Sie kann qualitativ dadurch beschrieben werden, dass der Kernspin eines Kerns die elektronische Umgebung des Moleküls stört. Diese Störung erreicht dann den Ort des zweiten Kerns, den sie so ebenfalls stört.

Aufgrund dieser indirekten Natur der J -Kopplung sind die Frequenzen im Vergleich zu den üblichen molekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in der Regel klein und liegen in der Größenordnung von 100–200 Hz für einen ^{13}C - und einen ^1H -Kern, die durch eine einzige kovalente Bindung getrennt sind. Die Kopplung nimmt normalerweise ab, wenn die Kerne über mehrere Bindungen wechselwirken. Da die Linienbreiten in ZULF-NMR jedoch oft rund 50 mHz betragen, ist es immer noch möglich, J -Kopplungen zu beobachten, die über mehrere Bindungen vermittelt werden.

Aus dieser skalaren Wechselwirkung lässt sich ein magnetisches Signal gewinnen, wie es für den Nachweis des Spektrums erforderlich ist. Dazu betrachten wir zunächst zwei Spin-1/2-Kerne I und S , wobei I ein Proton und S ein ^{13}C -Kern ist. Zunächst werden die Spins in einen der Triplett-Zustände polarisiert, in denen beide Spins parallel sind, beispielsweise durch eines der oben beschriebenen Verfahren. Danach kann das System durch Anlegen eines genau abgestimmten magnetischen Impulses in eine Überlagerung der Triplett- und Singulettzustände gebracht werden.

Aufgrund der unterschiedlichen magnetischen Momente der Spins führt die Quantenschwungung (quantum beating) zwischen den Zuständen zu einer oszillierenden Magnetisierung, die mit Magnetometern nachgewiesen werden kann. Ein Beispiel für ein Spektrum, bei dem ein einzelnes ^1H und ^{13}C -Kerns, der gekoppelt sind, ist hier in der Abbildung links dargestellt. Man sieht einen deutlichen Peak bei $f = J$. Die Abbildungen in der Mitte und rechts zeigen Spektren eines ^{13}C -Kerns, der an mehrere Protonen gekoppelt ist. Dabei koppeln die Protonen zunächst zu einem Gesamtprotonenspin, der anschließend an das ^{13}C koppelt. Bei Formaldehyd koppeln die Protonen zu $I = 0, 1$. Da $I = 0$ keine J -Kopplung erfährt ($\propto I \cdot S$), ist nur eine einzige Linie zu beobachten, nun aber mit der Frequenz $f = 3/2J$, da ^{13}C an $I = 1$ gekoppelt ist, im Gegensatz zu $I = 1/2$ bei Ameisensäure. In Methanol koppeln die Protonen zu $I = 1/2, 3/2$, was zu zwei beobachteten Peaks bei $f = J$ und $f = 2J$ führt.



ZULF-NMR-Spektren, die für verschiedene, aber ähnliche Moleküle aufgenommen wurden. Trotz kleiner Änderungen in der Molekülstruktur sind wesentliche Änderungen im ZULF-Spektrum zu beobachten (Spektren entnommen aus [5]).

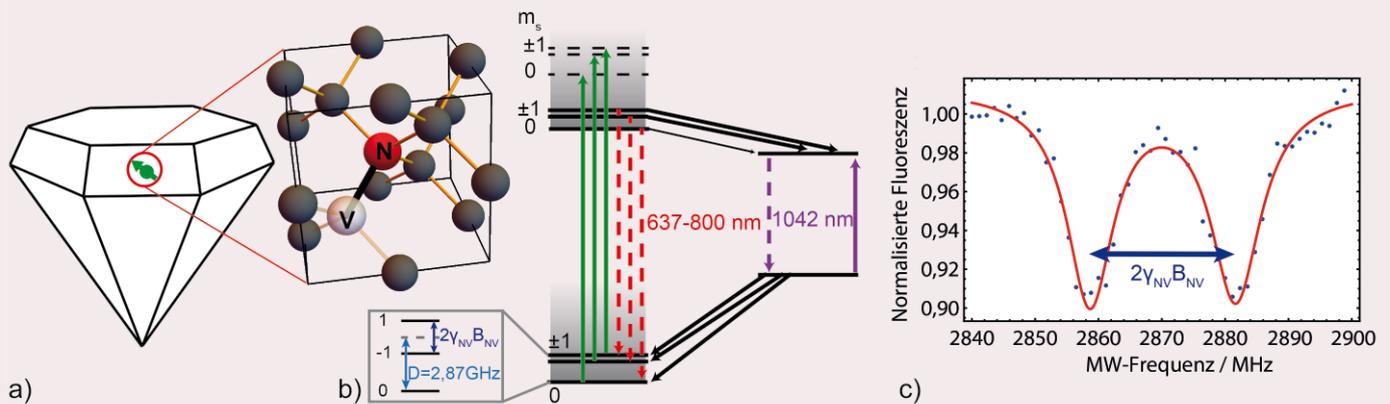
NV-ZENTREN

Stickstoff-Fehlstellen Zentren (NV-Zentren) in Diamant sind Punktdefekte im Kristallgitter. Sie umfassen zwei benachbarte Gitterplätze, von denen einer durch ein Stickstoffatom N besetzt ist, welches das Kohlenstoffatom ersetzt, das sich dort befinden sollte, während der andere Platz V unbesetzt bleibt und die Fehlstelle bildet (Abbildung Teil a). Die Achse, welche die beiden beteiligten Gitterplätze verbindet, wird auch NV-Achse genannt und dient als Quantisierungsachse des Systems. In den letzten Jahren haben NV-Zentren, die einfach negativ geladen sind, nachdem sie ein Elektron von einem Spenderdefekt an einer anderen Stelle des Kristalls erhalten haben, das Interesse der Wissenschaft geweckt: Sie können als nanoskalige Sensoren für Temperatur, Druck sowie elektrische und magnetische Felder eingesetzt werden.

Im Zusammenhang mit diesem Artikel sind die Anwendungen für die Magnetfeldmessung von besonderem Interesse. Wie in Teil b der Abbildung gezeigt, hat das NV-Zentrum einen Triplett-Grundzustand und einen angeregten elektronischen Zustand mit einem Energieabstand, welcher der „Zero-Phonon-Line (ZPL)“ von Photonen mit einer Wellenlänge von 637 nm entspricht. Aufgrund des „phononischen Seitenbandes“ des elektronischen Übergangs erreicht die Lichtabsorption ihr Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 510–540 nm, die kürzer ist als die der ZPL. Nach der Anregung entspannen sich die Zentren innerhalb von Pikosekunden bis zum unteren Ende des angeregten vibronischen Bandes, worauf der Zerfall zu niedrigeren Zuständen auf einer Zeitskala von mehreren Nanosekunden folgt. Wenn ein NV-Zentrum bei der Emission eines Photons in den elektronischen Grundzustand zurückfällt, können wieder Phononen angeregt werden, sodass das Emissionsspektrum im nahen Infrarotbereich sein Maximum erreicht.

Zusätzlich zu den Triplett-Zuständen besitzt das NV-Zentrum Singulett-Zustände, die sich in der Energielücke zwischen den beiden Triplett-Zuständen befinden, und der Zerfall vom angeregten zum Grundzustand kann auch über diese Singulett-Zustände erfolgen. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer von mehreren hundert Nanosekunden des unteren Singulett-Zustands und unterschiedlicher Übergangsraten zum Singulett-Zustand für verschiedene magnetische Subniveaus im angeregten Zustand kann der Spin des NV-Zentrums durch grüne Beleuchtung in $m_s = 0$ polarisiert werden. Darüber hinaus ermöglicht der Singulett-Weg auch das optische Auslesen des Spinzustands des NV-Zentrums.

In der Tat haben die $m_s = \pm 1$ -Zustände bei grüner Anregung eine geringere Fluoreszenzrate als $m_s = 0$, was auf eine „Speicherung“ in den nicht strahlenden Singulett-Zuständen zurückzuführen ist. Die Initialisierung erfolgt in der Regel mit grüner Beleuchtung für einige Mikrosekunden, was zu NV-Zentren führt, die im magnetischen Subniveau $m_s = 0$ polarisiert sind. Magnetometrie ist möglich, da die $m_s = \pm 1$ -Subniveaus dem Zeeman-Effekt unterliegen und daher die Energieabstände zwischen $m_s = \pm 1$ und $m_s = 0$ magnetfeldabhängig sind. Eine gängige Methode, dies zu beobachten, ist die „optisch detektierte magnetische Resonanz“ (ODMR), bei der das NV-Zentrum mit grünem Licht beleuchtet wird, während die Frequenz eines Mikrowellenfeldes über die der Übergänge von $m_s = 0$ zu $m_s = \pm 1$ gescannt wird. Bei Resonanz wird die NV-Population von $m_s = 0$ auf $m_s = \pm 1$ übertragen, was zu einem Rückgang der Fluoreszenz führt. Ein Beispiel für ein ODMR-Spektrum ist in Teil c der Abbildung dargestellt. Die Größe des Magnetfelds entlang der NV-Achse ist proportional zur Aufspaltung zwischen den $m_s = \pm 1$ -Niveaus. Weitere Einzelheiten zur NV-Magnetometrie finden sich in [10].



a) Defektstruktur in einer Elementarzelle von Diamant. b) Energielevel-Diagramm des NV-Zentrums. c) ODMR-Spektrum (ODMR: Optisch Detektierte Magnetische Resonanz) eines NV-Zentrums zur Bestimmung des Magnetfelds.

das Signal im Nullfeld“) [9]. ZULF-NMR-Techniken wurden auch für die Suche nach Dunkler Materie eingesetzt – einer bisher unbekannt Substanz, die jedoch etwa 80% der Materie im Universum ausmachen dürfte. Einem Modell zufolge, das den Ursprung der Dunklen Materie erklären soll, besteht diese aus leichten bosonischen Teilchen, die in der Galaxie eine so hohe Dichte aufweisen, dass man sie als ein effektives exotisches Feld betrachten kann. Ein solches Feld würde mit einer Frequenz schwingen, die der Masse des zugrundeliegenden Teilchens entspricht, und

könnte möglicherweise mit (ZULF-)NMR-Methoden nachgewiesen werden.

Zukunft: ZULF-NMR mit Diamanten

Einige vielversprechende neue Sensorkandidaten für die ZULF-NMR basieren auf Stickstoff-Fehlstellen-Zentren (NV-Zentren) in Diamant (siehe „NV-Zentren“ auf S. 299). Ihre Beschaffenheit als atomgroße Defekte innerhalb des Diamantgitters ermöglicht Abstände zwischen Probe und Sensor von nur wenigen Nanometern. Eine mögliche Messkon-

figuration ist in Abbildung 5 gezeigt. Betrachtet man ein einzelnes NV-Zentrum in der Nähe der Diamantoberfläche mit der Tiefe d_{NV} , so kann gezeigt werden, dass bei einer dicken ($\gg d_{\text{NV}}$) Probe auf dem Diamanten, die Spins enthält, der größte Teil des NMR-Signals von einer Halbkugel mit dem Radius d_{NV} stammt. Das Volumen dieser Halbkugel wird als Sensing-Volumen bezeichnet. Da Oberflächeneffekte die Empfindlichkeit von NV-Zentren mit $d_{\text{NV}} \lesssim 5$ nm verschlechtern, werden für die Einzel-NV-NMR typischerweise NV-Zentren mit einer Tiefe von $d_{\text{NV}} \approx 2$ bis 5 nm verwendet.

Aufgrund des nanoskaligen Messvolumens wird hier in der Regel der Ansatz des „Nichtstuns“ und der statistischen Polarisation verwendet. Betrachtet man beispielsweise ein NV-Zentrum mit $d_{\text{NV}} = 5$ nm und Wasser als NMR-Probe auf dem Diamanten, so enthält das Messvolumen $N \approx 10^4$ Spins. Infolgedessen sind 10^2 Spins statistisch polarisiert, oder anders ausgedrückt, man erhält 1 % Polarisation durch „Nichtstun“. Im Vergleich dazu beträgt die in einem 1-T-Magnetfeld erzielte Polarisation nur 10^{-6} . Außerdem ist die Magnetometrie mit einzelnen NV-Zentren empfindlich genug, um einzelne Kernspins außerhalb des Diamanten nachzuweisen. Gegenwärtige Bemühungen konzentrieren sich auf den Nachweis von ZULF-NMR-Signalen sowohl von größeren als auch kleineren Spin-Ensembles mit verschiedenen NV-Magnetometern.

Fazit

Dieser Artikel gibt einen kurzen Überblick über eine relativ neue NMR-Technik: ZULF-NMR oder, umgangssprachlich, „NMR ohne Magnete“. Die Durchführung von Spektroskopie- und Bildgebungsexperimenten in diesem für die NMR ungewöhnlichen Regime ist nicht etwa eine Kuriosität, sondern eröffnet eine Reihe von neuen Möglichkeiten. Dazu gehören zum Beispiel die Messung von Wechselwirkungen, die normalerweise durch die Anwesenheit eines starken Magnetfeldes herausgemittelt – im NMR-Jargon „abgeschnitten“ werden – und Messungen mit sehr inhomogenen Proben oder Proben, die in Metallbehältern wie chemischen Katalysatorreaktoren enthalten sind.

Der gegenwärtige Aufschwung der ZULF-NMR wird durch neue Verfahren ermöglicht: die empfindliche Magnetometrie auf Atom- und Diamantbasis und die neuen Verfahren zur (Hyper-)Polarisierung von Kernspins. Dies schließt das optischen Pumpen ein, die durch Parawasserstoff induzierte Polarisation und die dynamische Kernpolarisation (DNP), inklusive der photochemisch induzierten DNP (Photo-CI DNP), die durch die bloße Bestrahlung einer Probe mit Licht erreicht wird.

Da weder für die Polarisation der Kerne noch für deren Nachweis starke Magnetfelder erforderlich sind und da die NMR-Verschlüsselung ohne chemische Verschiebung oder starke Feldgradienten durchgeführt werden kann, lassen sich ZULF-NMR-Geräte leicht miniaturisieren. Das macht sie erschwinglich und tragbar, so dass sie sogar in der Hand gehalten werden könnten.

Schließlich eröffnet die Kombination der ZULF-NMR mit der Magnetometrie auf der Basis von Diamanten mit Einzelspin-Defekten die aufregende Perspektive der „extremen NMR“, bei der die magnetische Resonanz eines einzelnen Analytenmoleküls mit einem Einzelspin-Sensor bei einem Magnetfeld von Null nachgewiesen werden soll.

Zusammenfassung

Dieser Artikel erläutert die Grundprinzipien der Nullfeld-Kernspinresonanz (Nullfeld-NMR). Dabei diskutieren wir sowohl die Entstehung der Signale als auch deren Entsprechungen im bekannteren Hochfeld-NMR. Insbesondere werden Hyperpolarisationsverfahren skizziert, die auch im Hochfeld-NMR vorteilhaft sind. Außerdem erläutern wir einen typischen experimentellen Aufbau zur Detektion von Nullfeld-NMR und die Bedeutung der jeweiligen Komponenten. Darüber hinaus werden explizite Anwendungen wie das Echtzeit-Monitoring von chemischen Reaktionen in Metallbehältnissen oder die Messung enzymatischer Aktivität mittels Nullfeld-NMR beschrieben. Zuletzt umreißen wir noch eine zukünftige Perspektive der Nullfeld-NMR, und zwar die Anwendung von Nanosensoren in Diamant. Das könnte die Detektion von Nullfeldspektren weniger Moleküle bis hin zu einem einzelnen Molekül ermöglichen.

Stichwörter

Kernspinresonanz, Nullfeld-NMR, ZULF-NMR, Stickstoff-Fehlstellen-Zentren.

Danksagung

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Literatur

- [1] L. Dagys and J. Eills, eds., The ZULF NMR Blog **2020**.
- [2] D. Budker, M. Romalis, Nat. Phys. **2007**, 3, 227.
- [3] M. C. D. Tayler et al., Rev. Sci. Instrum. **2017**, 88, 091101.
- [4] P. Put et al., Anal. Chem. **2021**, 93, 3226.
- [5] T. Theis et al., Chem. Phys. Lett. **2013**, 580, 160.
- [6] D. B. Burueva et al., Angew. Chem. Internat. Ed. **2020**, 59, 17026.
- [7] D. Barskiy et al., Nat. Commun. **2019**, 10, 3002.
- [8] S. Knecht et al., PNAS **2021**, 118(13), e2025383118.
- [9] J. W. Blanchard et al., Phys. Rev. Research. **2020**, 22, 023258.
- [10] L. Rondin et al., Rep. Prog. Phys. **2014**, 77, 056503.

Die Autoren



Dmitry Budker studierte Physik an der Universität Nowosibirsk (UdSSR) und schloss 1985 mit einem Ehrendiplom („rotes Diplom“) ab. 1993 promovierte er an der University of California in Berkeley. Ab 1995 Mitglied der Berkeley-Fakultät für Physik. Seit 2014 Universitätsprofessor an der Johannes Gutenberg-Universität und Sektionsleiter Materie-Antimaterie am Helmholtz-Institut in Mainz, Deutschland. Budker ist Fellow der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft, Empfänger des Norman F. Ramsey-Preises 2021 und Mitpreisträger des Erwin Schrödinger-Preises 2021 für seine Arbeiten zur kernmagnetischen Resonanz.



Danila Barskiy studierte an der Universität Nowosibirsk und promovierte dort im Jahr 2015. Danach Postdoktorand am Vanderbilt University Institute of Imaging Science und an der UC Berkeley. Seit 2020 ist er Sofja-Kovalevskaja-Forschungsgruppenleiter an der Johannes Gutenberg-Universität und am Helmholtz-Institut Mainz. Er ist Mitglied der American Chemical Society (ACS), der American Association for the Advancement of Sciences (AAAS) und stellvertretender Vorsitzender des Hyperpolarization Methods Study Group Committee der International Society of Magnetic Resonance in Medicine (ISM-RM). Zusammen mit Prof. Budker erhielt er den Erwin-Schrödinger-Preises 2021.



Till Lenz schloss 2017 sein Studium der Physik an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz ab und promovierte 2022. Während seiner Promotion veröffentlichte er mehrere Arbeiten zum Thema Magnetometrie mit NV-Zentren in Diamant und war Mitglied der Gutenberg Akademie Mainz.

Anschrift

Dr. Till Lenz, Adelingstr. 11, 55131 Mainz, tilenz@uni-mainz.de.
 Dr. Danila Barskiy, Prof. Dr. Dmitry Budker, Helmholtz Institute Mainz, Johannes Gutenberg University, 55099 Mainz, dbarskiy@uni-mainz.de, budker@uni-mainz.de.

WILEY-VCH



Der alternative Energieträger Wasserstoff

Umsetzungsorientierter Überblick über technologische, wirtschaftliche und politische Aspekte

Wasserstoff

Technik - Projekte - Politik

Christian Synwoldt, David Novak. 79,90 Euro. ISBN 978-3-527-34988-3

Wasserstoff etabliert sich zunehmend als ernstzunehmender Energieträger in Ergänzung bzw. als Alternative zu konventionellen, fossilen Brennstoffen.

Das Buch befasst sich mit Technologie und Anwendungen des alternativen Energieträgers Wasserstoff und den ökonomischen und politischen Rahmenbedingungen, die auf eine Erhöhung des Wasserstoffanteils am europäischen Energiemix abzielen. Die Autoren behandeln dabei im

Technologie-Teil die chemischen und physikalischen Eigenschaften, die Herstellung von Wasserstoff im industriellen Maßstab, dessen Transport und Speicherung sowie die Hauptanwendungsfelder Mobilität, Elektrizitätsversorgung und Wärmeversorgung. Im Ökonomie-Teil widmen sich die Autoren den staatlichen und privatwirtschaftlichen Aktivitäten in Deutschland und Europa, die eine Ausweitung des Wasserstoffanteils am Energiemix zum Ziel haben.



Titeldetailseite
 ansehen
 und direkt
 bestellen!

wiley-vch.de/ISBN9783527349883