

4 Die magnetische Kernresonanz

Pieter Zeeman beobachtete 1896, dass im Feld eines Elektromagneten optische Spektrallinien aufspalten. Seitdem bezeichnet man die zu einem äußeren Magnetfeld proportionale Aufspaltung von Energieniveaus als "Zeeman-Effekt". Der "Zeeman-Resonanzeffekt" erzeugt die magnetischen Resonanzen, die in den Bereich der Hochfrequenz-Spektroskopie (HF-Spektroskopie) gehören. Bei diesen Resonanzen werden meist im Megahertz- und Gigahertz-Bereich die Übergänge zwischen zwei Zweigen *eines* im äußeren Magnetfeld aufgespaltenen Energieniveaus beobachtet. 1944 fand Jewgeni Konstantinowitsch Sawoiski in Kasan die Elektronenspinresonanz (siehe Kapitel 5). 1945 erfolgte fast gleichzeitig der Nachweis der Kernspinresonanz in Boston durch Edward Mills Purcell und in Stanford durch Felix Bloch. Andere deutsche Bezeichnungen für Kernspinresonanz sind Kerninduktion, magnetische Kernresonanz, kernmagnetische Resonanz (veraltete Abkürzung: KMR) und paramagnetische Kernresonanz. Als Abkürzung wird auch im deutschen Sprachgebrauch NMR (engl. *nuclear magnetic resonance*) verwendet. Um nicht den Eindruck der Verwendung harter Kernstrahlung zu erwecken, bezeichnet man die bildgebenden Verfahren in der Medizin nur als "magnetische Resonanz" und spricht von MR-Tomographie (MRT), MR-Scanner oder *magnetic resonance imaging* (MRI).

4.1 Der Kernresonanz-Effekt

Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin), der durch die Kernspinquantenzahl I charakterisiert wird. Der Betrag des Drehimpulses ist

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}. \quad (4.01)$$

Die Komponente in Richtung eines angelegten Feldes ist

$$L_z = I_z \hbar \equiv m \hbar. \quad (4.02)$$

Vereinbarungsgemäß zeigt das äußere Magnetfeld in z -Richtung. Die Richtungsquantenzahl (magnetische Quantenzahl) wird als I_z oder m bezeichnet und nimmt $2I+1$ Werte an:

$$I_z \equiv m = -I, -I+1, \dots, I-1, I. \quad (4.03)$$

Für die Kernspinquantenzahl I gilt:

- I ist halbzahlig für ungerade Isotopenzahl;
- I ist ganzzahlig für gerade Isotopenzahl bei ungerader Protonenzahl;
- I ist null für gerade Isotopenzahl bei gerader Protonenzahl.

Der Kern ^1H ist in den meisten NMR-Arbeiten untersucht worden. In den Current Contents[©] Physik, Chemie und Geowissenschaften sind im Jahrgang 2000 etwa 9000 Arbeiten mit Bezug auf die NMR enthalten. Ca. 35% diese Arbeiten nennen ^1H , ca. 25% ^{13}C , ca. 8% ^{31}P , ca. 8% ^{15}N , ca. 4% ^{29}Si und ca. 2% ^{19}F als untersuchte Kerne. Für alle diese Kerne ist der Kernspin $I = \frac{1}{2}$. Betrachten wir die Kerne mit einem Quadrupolmoment und halbzahligen Spin $I > \frac{1}{2}$, finden wir in ca. 3% aller NMR-Arbeiten den Kern ^{27}Al und in jeweils ca. 1% aller Arbeiten die Kerne ^{11}B , ^7Li , ^{23}Na und ^{51}V . Für geradzahligem Spin sind nur die $I = 1$ -Kerne häufiger anzutreffen und zwar ^2H in ca. 4% und ^{14}N sowie ^6Li in ca. 0,5% der NMR-Arbeiten.

Nicht messbare Kerne (kein Kernspin) mit gerader Isotopenzahl und gerader Kernladungszahl dominieren in der Masse der uns umgebenden Materie: $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$ und $^{12}_6\text{C}$. Für NMR-Untersuchungen der entsprechenden Atome muss auf Isotope mit geringer natürlicher Häufigkeit ausgewichen werden, z. B. $^{13}_6\text{C}$ (n. H. = 1%), $^{29}_{14}\text{Si}$ (n. H. = 5%) und $^{17}_8\text{O}$ (n. H. = 0.04%). Oft werden diese Isotope in angereicherter Form eingesetzt.

Das magnetische Moment der Kerne kann man sich so erklären: Atomkerne tragen eine elektrische Ladung. Für Kerne mit einem Spin entsteht durch die Drehung ein Kreisstrom, der ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ erzeugt. Ein äußeres homogenes Magnetfeld \boldsymbol{B} verursacht ein Drehmoment

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B}, \quad (4.04)$$

und die entsprechende Energie ist

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}. \quad (4.05)$$

Magnetische Größen sind in G (2.03) eingeführt worden. Wir werden auch im weiteren die magnetische Induktion \boldsymbol{B} mit der Dimension Tesla ($T = \text{Vs/m}^2$) und nicht die magnetische Feldstärke \boldsymbol{H} mit der Dimension A/m zur Charakterisierung der magnetischen Felder verwenden. Die Magnetisierung \boldsymbol{M} entspricht der Summe der magnetischen Dipolmomente $\boldsymbol{\mu}$ pro Volumen.

Die Drehung eines elektrisch geladenen Teilchens wird als Gyration (griech. *Gyros* = Kreis) bezeichnet. Das für die magnetische Resonanz wichtige gyromagnetische (eigentlich: magnetogyrische) Verhältnis γ ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{L}. \quad (4.06)$$

Für die z -Komponente des magnetischen Kernmoments gilt bei Beachtung von G (4.02)

$$\mu_z = \gamma L_z = \gamma I_z \hbar \equiv \gamma m \hbar. \quad (4.07)$$

Damit spaltet das Energieniveau eines Kerns mit dem Kernspin I in einem in z -Richtung angelegten äußeren Magnetfeld \boldsymbol{B}_0 in $2I+1$ Zeeman-Niveaus auf. Die Differenzenergie zum Zustand ohne Magnetfeld ist

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma m \hbar B_0. \quad (4.08)$$

Die makroskopische Magnetisierung, die sich unter dem alleinigen Einfluss des äußeren Feldes in dessen Richtung einstellt, ist $M_0 = \chi_0 H_0 = \chi_0 B_0 / \mu_0$, vgl. G (2.03). Sie ist definitionsgemäß gleich der Summe der N Kernmomente pro Volumeneinheit. Die Boltzmann-Verteilung gibt mit $\exp(-E_m/kT) / \sum_m \exp(-E_m/kT)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des Niveaus m an. Damit folgt aus den Gleichungen (4.07-08) und Summierung über alle Werte von m

$$M_0 = N \gamma \hbar \frac{\sum_{m=-I}^{m=+I} m \exp(\gamma \hbar m B_0 / kT)}{\sum_{m=-I}^{m=+I} \exp(\gamma \hbar m B_0 / kT)} = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0. \quad (4.09)$$

Beim Übergang vom mittleren zum rechten Teil der G (4.09) wurde die Exponentialfunktion wiederum bis zum linearen Glied entwickelt. Für die Summierung ist von $\sum_m 1 = 2I+1$, $\sum_m m = 0$ und $\sum_m m^2 = I(I+1)(2I+1)/3$ Gebrauch gemacht worden. Wegen $M_0 = \chi_0 H_0 = \chi_0 B_0 / \mu_0$ stellt der mit μ_0 multiplizierte Quotient auf der rechten Seite von G (4.09) die statische Kernsuszeptibilität dar. Sie gehorcht dem Curier-Gesetz $\chi_0 = C/T$, wobei sich die Curier-Konstante C aus G (4.09) ergibt.

Für $I = \frac{1}{2}$ ist $m = \pm \frac{1}{2}$ und es ergeben sich zwei Niveaus mit der Energiedifferenz

$$\Delta E_{-1/2,+1/2} = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_L = h \nu_L. \quad (4.10)$$

In G (4.10) ist die Energiedifferenz durch die Resonanzfrequenz ersetzt worden, die in der magnetischen Kernresonanz nach Joseph Larmor benannt worden ist, der 1897 die Präzession der Bahnmagnetisierung in einem äußeren Magnetfeld beschrieben hat. Die Larmor-Frequenz ν_L (bzw. Larmor-Kreisfrequenz ω_L) lässt sich durch ein klassisches Modell veranschaulichen: Das auf einen magnetischen Dipol wirkende Drehmoment \mathbf{T} ist definitionsgemäß die zeitliche Ableitung des Drehimpulses \mathbf{L} . Deshalb erhält man bei Beachtung von G (4.06)

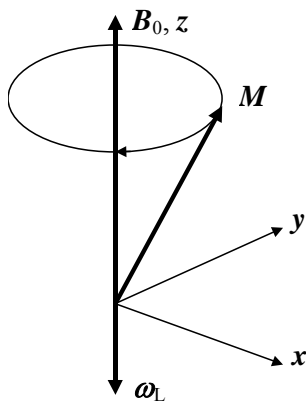
$$\mathbf{T} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}. \quad (4.11)$$

Durch Gleichsetzung mit G (4.04), $\mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, ist

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}. \quad (4.12)$$

Die Summierung aller Kerndipole der Volumeneinheit ergibt die Magnetisierung. Für eine Magnetisierung, die sich nicht parallel zum äußeren Magnetfeld eingestellt hat, ist also folgende Bewegungsgleichung zu lösen:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}. \quad (4.13)$$



Vereinbarungsgemäß ist $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$. Wählen wir $\mathbf{M}(t=0) = |\mathbf{M}| (\sin\alpha, 0, \cos\alpha)$ als Anfangsbedingung, sind die Lösungen

$$\begin{aligned} M_x &= |\mathbf{M}| \sin\alpha \cos\omega_L t, \\ M_y &= |\mathbf{M}| \sin\alpha \sin\omega_L t, \\ M_z &= |\mathbf{M}| \cos\alpha, \end{aligned} \quad (4.14)$$

wobei $\omega_L = -\gamma B_0$ eingesetzt worden ist. Damit ergibt sich die Aussage, dass die Magnetisierung mit der Kreisfrequenz ω_L um eine Achse, die parallel zum äußeren Magnetfeld liegt, rotiert. Beschreibt man die Rotation durch einen Vektor in Richtung der Rotationsachse, gilt

$$\boldsymbol{\omega}_L = -\gamma \mathbf{B}_0. \quad (4.15)$$

Abb. 4.1 Die Larmor-Präzession um die Richtung des äußeren Magnetfeldes.

Der Rotationsvektor ist also für positive Werte von γ dem \mathbf{B}_0 -Feld entgegengerichtet. Für negative Werte von γ stimmen beide Richtungen überein. Meist wird die Larmor-Beziehung als Gleichung der Beträge in der Form $\omega_L = \gamma B_0$ bzw. als

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (4.16)$$

dargestellt. Diese wichtigste Gleichung der NMR verbindet das Magnetfeld mit der Resonanzfrequenz. Einige Werte für $\gamma/2\pi$ sind in Tab. 4.1 angegeben. Mit eisengeschlossenen bzw. supraleitenden Spulen werden gegenwärtig NMR-Magnete bis 2,4 bzw. 24 Tesla gebaut; damit ergeben sich Kernresonanzfrequenzen für ^1H -Kerne von 100 bzw. 1000 MHz.

Tab. 4.1 Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma/2\pi$ in der Einheit MHz/T, Kernspin und natürliche Häufigkeit einiger Kerne. Um aus $\gamma/2\pi$ die Larmor-Frequenz ν_L zu erhalten, muss mit dem entsprechenden Wert der magnetischen Induktion multipliziert werden. Einige gebräuchliche Werte sind (ν_L für ^1H in Klammern angefügt): 2,3488 T (100 MHz), 7,0463 T (300 MHz), 11,7440 T (500 MHz), 17,6157 T (750 MHz), 21,1389 T (900 MHz).

^1H	42,58	1/2	99,98%	^{19}F	40,05	1/2	100%	^{63}Cu	11,28	3/2	69,99%	^{121}Sb	10,19	5/2	57,25%
^2H	6,535	1	0,015%	^{23}Na	11,42	3/2	100%	^{65}Cu	12,09	3/2	30,91%	^{127}I	8,518	5/2	100%
^7Li	16,55	3/2	92,58%	^{27}Al	11,09	5/2	100%	^{75}As	7,291	3/2	100%	^{133}Cs	5,584	7/2	100%
^9Be	5,984	3/2	100%	^{29}Si	8,458	1/2	4,7%	^{77}Se	8,118	1/2	7,58%	^{195}Pt	9,153	1/2	33,8%
^{10}B	4,575	3	19,58%	^{31}P	17,24	1/2	100%	^{79}Br	10,67	3/2	50,54%	^{199}Hg	7,590	1/2	16,84%
^{11}B	13,66	3/2	80,42%	^{35}Cl	4,172	3/2	75,53%	^{81}Br	11,50	3/2	49,46%	^{201}Hg	2,809	3/2	13,22%
^{13}C	10,71	1/2	1,108%	^{37}Cl	3,473	3/2	24,47%	^{87}Rb	13,93	3/2	27,85%	^{203}Tl	24,33	1/2	29,5%
^{14}N	3,076	1	99,63%	^{51}V	11,19	7/2	99,76%	^{93}Nb	10,41	9/2	100%	^{205}Tl	24,57	1/2	70,5%
^{15}N	4,314	1/2	0,37%	^{55}Mn	10,50	5/2	100%	^{117}Sn	15,17	1/2	7,61%	^{207}Pb	8,907	1/2	22,6%
^{17}O	5,772	5/2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	^{59}Co	10,05	7/2	100%	^{119}Sn	15,87	1/2	8,58%	^{209}Bi	6,841	9/2	100%

Am Ende der Einführung soll noch der Unterschied der magnetischen Kernresonanz zur eigentlichen Kernresonanz dargestellt werden, die durch rückstoßfreie γ -Strahlungs-Resonanzabsorption (Mößbauer-Effekt, siehe Kapitel 9) häufig am $^{57}_{26}\text{Fe}$ -Isotop in einem äußeren Magnetfeld beobachtet wird. Im diesem Fall finden Übergänge zwischen dem Kern-Grundniveau und einem 14,4 keV darüber liegenden angeregten Kern-Niveau statt, das eine Halbwertszeit von ca. 10^{-7} s hat. Dieser Zustand wird durch den Einfang eines Elektrons der K-Schale durch den Kern $^{57}_{27}\text{Co}$ (Halbwertszeit 270 Tage) besetzt. Im Grundzustand hat der Kern den Spin $I = 1/2$ und das gyromagnetische Verhältnis $\gamma/2\pi = 1,38$ MHz/T. Im betrachteten angeregten Zustand hat der Kern den Spin $I = 3/2$ und ein negatives gyromagnetisches Verhältnis $\gamma/2\pi = -2,39$ MHz/T. Eine bezüglich der Energien nicht maßstabgerechte Darstellung der Zeeman-Aufspaltung zeigt die Abbildung 4.2. Der Energieunterschied der beiden Kernniveaus ist $E_a - E_g = 14,4$ keV, in Frequenzen ausgedrückt $3,5 \cdot 10^{18}$ Hz. Die Zeeman-Aufspaltung des Mößbauer-Spektrums in 6 Linien liegt in einem Feld von 1 Tesla etwa 12 Größenordnungen niedriger. Der NMR-Übergang ist aus Empfindlichkeitsgründen nur für den Grundzustand beobachtbar.

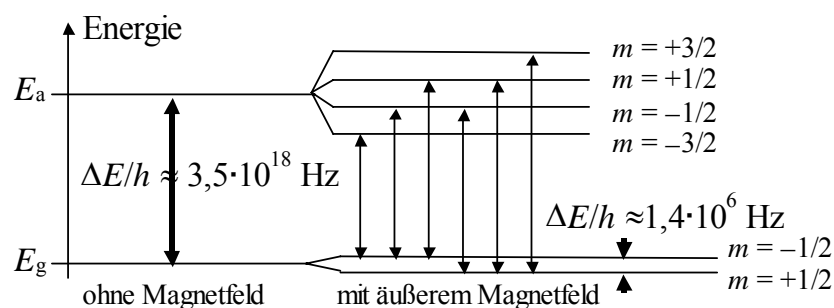


Abb. 4.2. Zeeman-Aufspaltung der Kernniveaus beim Mößbauer-Übergang in $^{57}_{26}\text{Fe}$ -Kernen.

4.2 Prinzipieller Aufbau von NMR-Spektrometern

Ein sehr stark vereinfachtes Prinzip des Aufbaus eines NMR-Spektrometers ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Ein Hochfrequenzgenerator betreibt kontinuierlich (*cw*-Spektrometer, siehe unten) oder über einen elektronischen Schalter (Impulsspektrometer) einen Sender. Die Hochfrequenz erzeugt in der Probenspule, die sich im statischen Magnetfeld eines meist supraleitenden Magneten befindetet, das Hochfrequenzfeld. Der Empfänger misst die Absorption (*cw*-Spektrometer) oder den Abfall der freien Induktion (Impulsspektrometer) in der Spule. Nach einem Analog-Digital-Konverter übernimmt der Computer die weitere Signalverarbeitung.

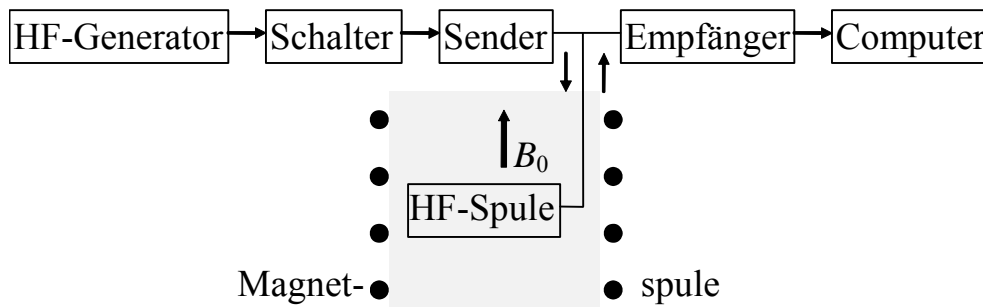


Abb. 4.3 Prinzipieller Aufbau eines NMR-Spektrometers.

Spektrometer mit stationärer HF-Einstrahlung (*cw*-Spektrometer, engl. *continuous wave spectrometer*) sind kaum noch in Gebrauch. Sie verwenden zur Vermeidung von Sättigungseffekten eine schwache HF-Einstrahlung im Bereich von μT bei konstanter Frequenz und variablem Magnetfeld oder umgekehrt. Für breite Linien wird die Linie ähnlich wie bei ESR-Verfahren (siehe Kapitel 4) differentiell abgetastet. Man erhält das Absorptionssignal (oder dessen Ableitung im Falle differentieller Abtastung) direkt als Funktion des Feldes bzw. der Frequenz, wie es in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

Impulsspektrometer strahlen die Hochfrequenz impulsförmig ein. Für die Untersuchung von Flüssigkeiten ist eine HF-Induktion im Bereich von mT ausreichend, während man zur Untersuchung von Festkörpern allgemein maximale HF-Induktion und minimale Impulsbreite anstrebt, z. B. 12 mT für eine Impulsdauer $\tau_{\pi/2}$ von 1 μs , um die Magnetisierung von ^1H -Kernen aus der z -Richtung in die x - y -Ebene zu drehen. Diese Nutation der Magnetisierung um den Winkel $\pi/2$ ($\pi/2$ -Impuls bedeutet $\gamma B_{\text{HF}} \tau_{\pi/2} = \pi/2$) wird durch G (4.13) beschrieben, wenn man $\mathbf{B} = (B_{\text{HF}} \cos \omega t, 0, B_0)$ einsetzt.

Impulsspektrometer arbeiten mit konstanter Frequenz bei konstantem Magnetfeld. Man erhält als Signal den Abfall der freien Induktion (engl. *free induction decay* = FID) nach Abschalten des Impulses. Leider entsteht durch das Ausschwingen des Senders (engl. *ring down delay*) und andere mit der Stärke des Sendeimpulses verbundene elektronische Effekte in der Eingangsstufe des Verstärkers eine Empfänger-Totzeit von einigen Mikrosekunden, die den Nachweis sehr schnell abfallender Signale erschwert. Kann man ein Spinecho erzeugen, ist diese Verzögerung der Aufnahme unbedeutend. Impulsspektrometer verwenden eine phasempfindliche Gleichrichtung der Kerninduktion mit der Senderfrequenz. Als Signal erscheint deshalb die mit dem Phasenunterschied zwischen Kerninduktion und Senderfrequenz modulierte Kerninduktion im Zeitbereich.

Diese in Abbildung 4.4 dargestellte FID ist für eine visuelle Auswertung wenig geeignet. Das übliche Spektrum im Frequenzbereich erhält man durch die in G (2.67) eingeführte Fourier-Transformation des als Funktion der Zeit aufgenommenen Signals. Meist wird jedoch das NMR-Spektrum nicht in einer Frequenzskala über ν sondern in einer Skala der chemischen Verschiebung $\delta = (\nu_{\text{ref}} - \nu) / \nu_L$ aufgetragen, die wir in Kapitel 4.4 erläutern werden. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die inverse Fourier-Transformation, G (2.66), überführt das Frequenzspektrum in das zeitabhängige Signal der freien Induktion, also z. B. Abbildung 4.4 rechts in Abbildung 4.4 links.

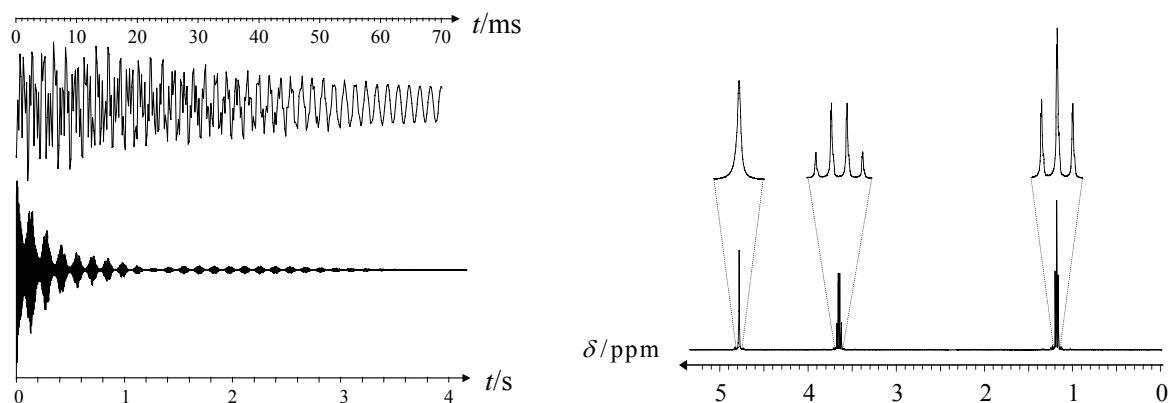


Abb. 4.4 Bei einer Larmor-Frequenz von 400 MHz gemessener Abfall der freien Induktion als Funktion der Zeit (FID) und das Fourier-transformierte ^1H NMR-Spektrum von Alkohol gelöst in deuteriertem Wasser (Dr. M. Findeisen; Leipzig). Im Spektrum sind die Einzeldarstellungen um den Faktor 10 gespreizt. Einem ppm entsprechen 400 Hz. Das Singulett entsteht aus den OH-Gruppen, die mit den Wasserstoffkernen des Lösungsmittels austauschen und deshalb keine Aufspaltung zeigen, das Quartett ist den CH_2 -Gruppen zuzuordnen, und das Triplet entspricht den CH_3 -Gruppen des Ethanols.

Das in Abbildung 4.4 dargestellte Spektrum ist bei $\nu_L = 400$ MHz aufgenommen worden und hat Linien im Abstand von ca. 8 Hz. Das entspricht dem $2 \cdot 10^{-8}$ -fachen der Larmor-Frequenz. Voraussetzung für diese Auflösung ist eine bessere Homogenität als 10^{-8} über den Probenbereich und ein ebenso große zeitliche Stabilität des Magnetfeldes. Durch Variation der Stromstärken in mehreren Shim-Spulen in der Umgebung des Probenkopfes kann die Homogenität des statischen Magnetfeldes verbessert werden. An den ersten Eisenmagneten wurde eine Homogenisierung durch Geometrieänderungen des Eisenkerns erreicht. Daher rührt die Bezeichnung Shim (techn. engl. *shim* = Keil, Unterlegscheibe). Die Verbesserung der Homogenität in einer Ebene kann man durch eine Rotation der Probe um eine Achse senkrecht zu dieser Ebene erreichen. Dabei muss die Rotationsfrequenz etwas größer als die durch die Inhomogenität in dieser Ebene verursachte Frequenzabhängigkeit sein. Gebräuchliche Werte liegen in der Größenordnung von 10 Hz.

Die ersten für die Hochauflösung von Signalen flüssiger Substanzen verwendeten NMR-Impulsspektrometer wurden als Fourier-Spektrometer bezeichnet, da für die Erzeugung des Frequenzspektrums aus der freien Induktion eine Fourier-Transformation erforderlich ist. Die Fourier-Technik hat im Vergleich zur *cw*-Technik neben vielen anderen Vorteilen auch einen deutlichen Empfindlichkeitsgewinn gebracht. Betrachten wir wieder Abbildung 4.4. Das Spektrum überstreicht einen Frequenzbereich von ca. 5 ppm bzw. 2000 Hz. Wenn wir aber den Teil des Spektrums weglassen, in dem das Signal gleich null ist, bleiben insgesamt nur ca. 100 Hz als Summe der Spektrenbreiten der Signale übrig. Mit *cw*-Verfahren wird der gesamte Spektrenbereich abgetastet, unabhängig davon, ob eine Absorption beobachtet wird oder nicht. Die Fourier-Technik regt aber die Spins auf der gesamten Spektrenbreite gleichzeitig an und beobachtet sie gleichzeitig. Damit wird bei Aufnahme des Spektrums in Abbildung 4.4 ein Empfindlichkeitsgewinn von $2000 \text{ Hz} / 100 \text{ Hz} = 20$ erreicht. Eine ähnliche Situation werden wir bei der Fourier-IR-Spektroskopie (Kapitel 7) und Fourier-Massenspektrometrie (Kapitel 10) antreffen.

4.3 Kernmagnetische Relaxationszeiten und Nachweisempfindlichkeit

Spektrn werden als Funktion der Frequenz bzw. einer Frequenzverschiebung dargestellt. Relaxationszeiten (lat. *relaxatio* = Erholung) beschreiben dagegen die Zeitabhängigkeit der Bildung oder des Zerfalls bestimmter Ordnungen. Viele Relaxationszeiten lassen sich nur schwer oder nicht mit *cw*-Spektrometern messen. Für die transversale Relaxation werden wir aber in diesem Abschnitt zeigen, dass die aus dem Abfall der freien Induktion bestimmte Relaxationszeit mit der Linienbreite des Frequenzspektrums im Zusammenhang steht.

Die Untersuchung der kernmagnetischen Relaxation hat besonders beim Studium dynamischer Prozesse eine gewisse Eigenständigkeit erlangt, so dass man teilweise zwischen Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz und Untersuchung der kernmagnetischen Relaxation unterscheidet. Letztere beruhen natürlich auch auf der Kernresonanz, sie sind aber nicht durch ein einzelnes Kernresonanzspektrum darstellbar; statt eines Spektrums wird die Abhängigkeit einer Relaxationszeit von der Messfrequenz oder Beobachtungstemperatur dargestellt. Vorerst wenden wir uns jedoch der fundamentalen Relaxationszeit der NMR, der sogenannten longitudinalen Relaxationszeit T_1 zu.

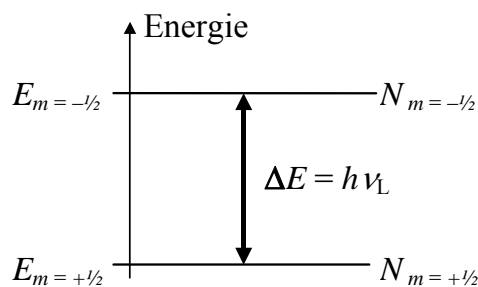


Abb. 4.5 Der Übergang $m = +1/2 \leftrightarrow m = -1/2$.

Wir betrachten die beiden Niveaus $m = -1/2$ und $m = +1/2$ in Abb. 4.5. Für Kernspin $I = 1/2$ (z. B. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P) findet zwischen den beiden Zeeman-Niveaus der einzig mögliche Resonanzübergang statt. Für halbzahligen Spin $I > 1/2$ entspricht das dem Zentralübergang, da bei weiterer Aufspaltung der Linien infolge Quadrupolwechselwirkung die Resonanz des Zentralübergangs in erster Ordnung erhalten bleibt.

Für die Larmor-Frequenz der Kernresonanz gilt zumindest oberhalb der Temperatur von 1 K $h\nu \ll kT$. Deshalb können (wie meist in der HF-Spektroskopie) die spontanen Übergänge vernachlässigt werden, und die Wahrscheinlichkeiten für Absorption und induzierte Emission sind gleich, vgl. Kapitel 2.4:

$$P = B_{+1/2, -1/2} w_L = B_{-1/2, +1/2} w_L. \quad (4.17)$$

B bezeichnet die Einstein-Koeffizienten für induzierte Übergänge und w_L ist die spektrale Strahlungsdichte bei der Larmor-Frequenz. Eine messbare Absorption (bzw. Emission) findet deshalb nur bei einem Unterschied der beiden Besetzungszahlen N statt. Im thermischen Gleichgewicht gilt für N die Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = \exp \frac{\hbar \gamma B_0}{kT} = \exp \frac{h \nu_L}{kT}. \quad (4.18)$$

Für $\nu_L = 500$ MHz und $T = 300$ K ist $h\nu_L/kT \approx 8 \times 10^{-5}$ sehr klein, und die Exponentialfunktion in G (4.18) kann in guter Näherung bis zum linearen Glied entwickelt werden. Damit ergibt sich mit n als Differenz der Besetzungszahlen

$$\frac{N_{+1/2} - N_{-1/2}}{N_{-1/2}} = \frac{n}{N_{-1/2}} \approx \frac{h \nu_L}{kT} \approx 8 \times 10^{-5}. \quad (4.19)$$

Es ist also nur ein sehr geringer Unterschied der Besetzungszahlen vorhanden, der infolge Absorption unter dem Einfluss eines kontinuierlich eingestrahlten HF-Feldes der entsprechenden Frequenz schnell ausgeglichen werden kann. Man spricht dann von einer vollständigen Sättigung des Übergangs, bei der keine makroskopische Magnetisierung mehr vorhanden ist. Da andererseits entsprechend G (4.18) auch bei unendlich hoher Temperatur die Differenz der Besetzungszahlen null wird, kann man den Besetzungszahlunterschied zur Definition einer Spintemperatur verwenden. Diese "Temperatur" muss nicht der Umgebungstemperatur entsprechen. Eine Inversion der Besetzungszahlen entspricht einem Wechsel des Vorzeichens der Temperatur, und der Ausgleich der Besetzungszahlen führt zu einer unendlich hohen Temperatur des Spinsystems. Alle Freiheitsgrade des Systems außer dem Spin (z. B. Kernschwingungen, Rotationen, Translationen, äußere Felder) werden als Gitter (engl. *lattice*) bezeichnet. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit diesem Gitter kann nun nur durch induzierte Emission erfolgen. Die fluktuierenden Felder in der Materie haben immer eine endliche (wenn auch möglicherweise extrem kleine) Frequenzkomponente bei der Larmor-Frequenz, so dass Energie vom Spinsystem an das Gitter abgegeben werden kann. Bezeichnen wir mit n_0 die Besetzungszahldifferenz im thermischen Gleichgewicht beim eingeschalteten äußeren Feld B_0 , ergibt sich der Zeitverlauf der Einstellung des Gleichgewichts nach Ausschalten des äußeren Felds B_0 zur Zeit $t = 0$ (bzw. Einschalten und Ausschalten vertauscht) in Übereinstimmung mit der weiter unten hergeleiteten G (4.22) mit

$$n = n_0 e^{\frac{-t}{T_1}} \quad \text{bzw.} \quad n = n_0 \left(1 - e^{\frac{-t}{T_1}} \right). \quad (4.20)$$

T_1 wird longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt. *Longitudinale* Relaxationszeit deshalb, weil sich die Magnetisierung in Richtung des äußeren Magnetfeldes entsprechend dem Unterschied in der Besetzung der beiden Niveaus einstellt. Der Zusammenhang zwischen der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und der Übergangswahrscheinlichkeit P ist im Zwei-Niveau-System

$$1/T_1 = 2P = 2B_{-1/2,+1/2} \omega_L, \quad (4.21)$$

wie aus

$$\frac{dN_{+1/2}}{dt} = -P(N_{+1/2} - N_{-1/2}) = -Pn = -\frac{1}{2} \frac{n}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} \quad (4.22)$$

mit $N_{+1/2} = \frac{1}{2} \{(N_{+1/2} + N_{-1/2}) + n\}$ und $dn/dt = -n/T_1$ aus G (4.20) folgt. Die Besetzungszahldifferenz n ist proportional zu B_0 und hängt von der Temperatur T entsprechend den Gleichungen (4.18-19) ab. Die Abhängigkeit von T_1 vom Wert der Spektraldichtefunktion bei der Resonanzfrequenz ω_L muss für spezielle Wechselwirkungen im Detail diskutiert werden, wie wir es weiter unten für ein homonukleares Zweispinsystem tun werden.

Bei der Einführung von G (4.20) sind wir auf der rechten Seite vom Einschalten des äußeren Feldes zur Zeit $t = 0$ ausgegangen. Praktisch misst man den Wert T_1 jedoch im einfachsten Falle mit Hilfe zweier Impulse. Im Kapitel 4.2 haben wir schon den $\pi/2$ -Impuls beschrieben, der eine im thermischen Gleichgewicht parallel zum äußeren Magnetfeld (z -Richtung) ausgerichtete makroskopische Magnetisierung in die x - y -Ebene dreht. Damit gibt es nach dem $\pi/2$ -Impuls keine Magnetisierung in z -Richtung, was im bisher verwendeten Bild (Abb. 4.5) einem Verschwinden der Differenz der Besetzungszahlen entspricht. Anstelle eines Populationsunterschieds, der mit NMR-Methoden nicht unmittelbar beobachtet werden kann, haben wir nun jedoch eine beobachtbare "Kohärenz". Der Ausdruck Kohärenz wird deshalb verwendet, weil durch das starke Hochfrequenzfeld die Phasen aller rotierenden Kernspins mit der Phase der eingestrahlten Hochfrequenz übereinstimmen. Dadurch rotiert nach dem Impuls eine makroskopische Magnetisierung in der x - y -Ebene und kann durch das in der Spule

induzierte Signal beobachtet werden. Diese freie Induktion (FID) bzw. Phasenkohärenz der Spins zerfällt mit der noch zu besprechenden transversalen Relaxationszeit T_2 .

Als nächstes betrachten wir die Wirkung eines π -Impulses, der die doppelte Länge des $\pi/2$ -Impulses hat, d.h. für die Impulslänge τ_π gilt $\gamma B_{HF} \tau_\pi = \pi$. Ein solcher Impuls dreht die Magnetisierung aus der z -Richtung in die entgegengesetzte, also $-z$ -Richtung. In unserem Bild entspricht das einer Inversion der Besetzungszahlen. Betrachten wir die Gleichungen (4.18-19), lässt sich diese Inversion der Populationen durch eine Umkehr des Vorzeichens der Temperatur beschreiben. Wir erzeugen durch den π -Impuls eine gleich große aber "negative" Temperatur des Spinsystems. Bei diesem physikalisch bedenklichen jedoch durchaus nützlichen "Temperatur"-Bild ist die für ein thermisches Gleichgewicht gültige Boltzmann-Gleichung außerhalb des thermischen Gleichgewichts eingesetzt worden.

Durch den π -Impuls sind die (mit NMR) nicht beobachtbaren Populationsunterschiede konvertiert worden. Da aber keine beobachtbaren Kohärenzen erzeugt sind, benötigt man zum Nachweis der T_1 -Relaxation nach dem π -Impuls (Angleichung der Temperatur des Spinsystems an die positive Temperatur des Gitters) einen weiteren $\pi/2$ -Impuls. Dieser Impuls hat die schon genannte Eigenschaft, die Populationsunterschiede in beobachtbare Kohärenzen umzuwandeln. Unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen ergibt die Anwendung des $\pi/2$ - unmittelbar nach dem π -Impuls ein negatives Signal, das den gleichen Betrag hat wie das positive Signal, was nach alleiniger Anwendung eines $\pi/2$ -Impulses entstehen würde. Mit wachsendem Abstand τ zwischen den Impulsen (engl. *pulse delay*) verringert sich das negative Signal entsprechend der T_1 -Relaxation des Spinsystems. Nach der Zeit τ_0 geht das Signal durch null, da keine Populationsunterschiede makroskopisch beobachtbar sind. Das entspricht dem Übergang von einer negativen Spintemperatur über "unendlich" zu einer positiven Spintemperatur. Mit weiter zunehmender Zeit τ gleicht sich das nun positive Signal dem Wert an, den man bei alleiniger Anwendung eines $\pi/2$ -Impulses beobachten könnte. Während mit G (4.20) ein ähnliches aus zwei $\pi/2$ -Impulsen bestehendes Experiment beschrieben werden kann, gehorcht der Zeitverlauf des in Abbildung 4.6 skizzierten π - $\pi/2$ -Experiments (engl. *inversion recovery experiment*) der Gleichung

$$n = n_{\text{thermisches Gleichgewicht}} \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right). \quad (4.23)$$

Man erhält durch Nullsetzen der Klammer in G (4.23) $\tau_0 = T_1 \ln 2$ für den Nulldurchgang. Damit haben wir ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von T_1 , das aber eine gute Justierung der Impulslängen und ein homogenes Hochfrequenzfeld voraussetzt.

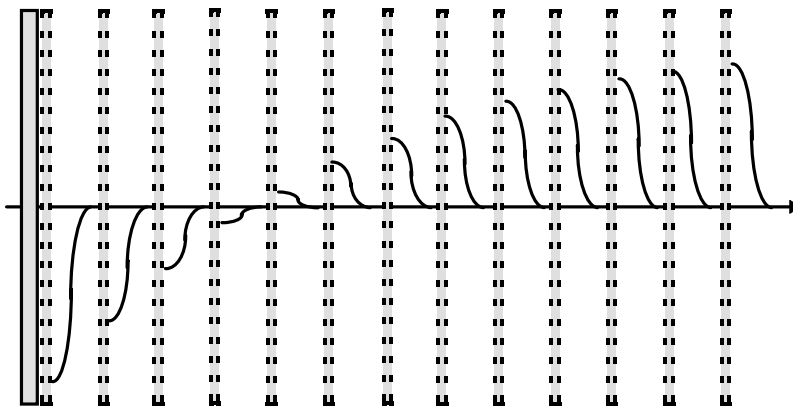


Abb. 4.6 Das π - $\pi/2$ -Impulsexperiment zur Bestimmung von T_1 .

Als Beispiel für die Berechnung von Relaxationszeiten betrachten wir nun ein homonukleares Zweispinsystem (Kernabstand r) eines Moleküls in einer Flüssigkeit, wobei wir zwischenmolekulare kernmagnetische Wechselwirkungen vernachlässigen. Jeder Spin steht unter dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes, dem die (durch die Molekülbewegung fluktuierende) z -Komponente der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Nachbarkern überlagert ist. Eine von der Zeit t unabhängige Korrelationsfunktion $G(\tau)$ einer Funktion $f(t)$ beschreibt die magnetische Wechselwirkung:

$$G(\tau) = \langle f(t)f(t+\tau) \rangle. \quad (4.24)$$

Die spitzen Klammern in G (4.24) bezeichnen das Scharmittel über eine Gesamtheit von Teilchen. Im Kapitel 8 des "klassischen" NMR-Lehrbuchs von A. Abragam wird gezeigt, dass dann für den Spezialfall einer Rotationsdiffusion mit guter Näherung ein Exponentialansatz gilt, mit dem die Korrelationszeit τ_c definiert wird:

$$G(\tau) = G(0) \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right). \quad (4.25)$$

Stellt man sich zum Beispiel vor, dass sich ein größeres Molekül durch Stöße mit Nachbarmolekülen umorientiert, ist τ_c etwa die mittlere Zeit, in der sich das Molekül um den Raumwinkel 1 umorientiert hat. Mit Ansatz (4.25) ergibt sich (Abragam S. 300) für T_1

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1) \left(\frac{2\tau_c}{1+(\omega_L \tau_c)^2} + \frac{8\tau_c}{1+(2\omega_L \tau_c)^2} \right) \quad (4.26)$$

und für die weiter unten erläuterte transversale Relaxationszeit T_2

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1) \left(3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+(\omega_L \tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1+(2\omega_L \tau_c)^2} \right). \quad (4.27)$$

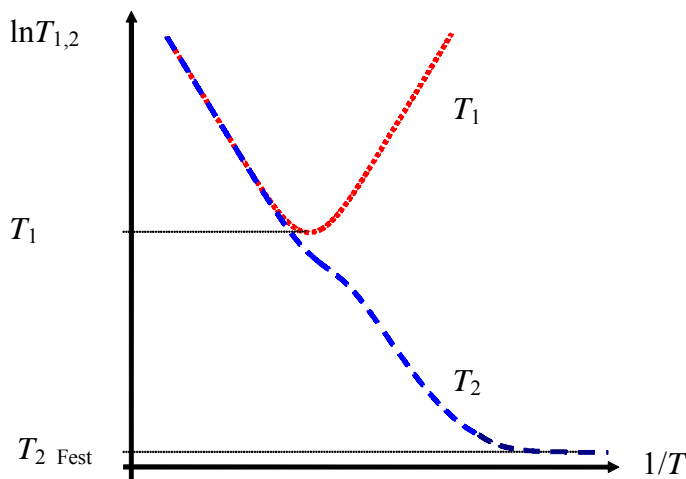


Abb. 4.7 Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur $1/T$ für ein Zweispinsystem mit *einer* Korrelationszeit, deren Temperaturabhängigkeit sich durch $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ beschreiben lässt.

Es gilt also $T_1 = T_2 \propto 1/\tau_c$ für $\omega_L \tau_c \ll 1$ und $T_1 \propto \omega_L^2 \tau_c$ für $\omega_L \tau_c \gg 1$. G (4.26) weist ein Minimum von T_1 bei $\omega_L \tau_c \approx 0,612$ bzw. $\nu_L \tau_c \approx 0,1$ aus. Misst man also bei einer Larmorfrequenz ν_L die Relaxationszeit T_1 eines Zweispinsystems in Abhängigkeit von der Temperatur und beobachtet ein Minimum entsprechend G (4.26), erhält man als charakteristischen Parameter bei der entsprechenden Temperatur $\tau_c \approx 1/(10 \nu_L)$. Außerdem kann man im vorliegenden Fall in einfacher Weise aus den linear verlaufenden Zweigen in Abbildung 4.7 eine Aktivierungsenergie E_a der Korrelationszeit, d.h. der rotatorischen Umorientierung, bestimmen.

Müssen jedoch eine *anisotrope* Rotationsdiffusion oder *mehrere Korrelationszeiten* bei der Charakterisierung des Systems beachtet werden oder gilt *kein exponentieller Ansatz* für die Temperaturabhängigkeit, dann kompliziert sich der Temperaturverlauf der Relaxationszeiten in einer Flüssigkeit erheblich. In Abbildung 4.7 geht T_2 zu tiefen Temperaturen in einen festen Wert über (gestrichelte Kurve). Das liegt daran, dass G (4.27) nur für $\tau_c < T_2$ gilt. Überschreitet τ_c den durch G (4.27) angegebenen T_2 -Wert, beobachtet man im NMR-Spektrum ein Festkörper-ähnliches Verhalten mit einem Temperatur-unabhängigen Wert für T_2 .

Da an dieser Stelle bereits die Temperaturabhängigkeit der transversalen Relaxationszeit T_2 diskutiert worden ist, muss noch die Erklärung der Ursache dieser Relaxation nachgeholt werden. Zuvor widmen wir uns noch einer phänomenologischen Beschreibung der Relaxationseffekte, die davon ausgeht, dass der Wiederaufbau einer vom statischen Gleichgewicht abweichenden Magnetisierung in z -Richtung durch die Relaxationszeit T_1 beschrieben wird, während T_2 den Zerfall einer transversalen Komponente der Magnetisierung in der x - y -Ebene beschreibt.

Um die in der Kernresonanz (und später auch in der nichtlinearen Optik) von Felix Bloch eingeführten Gleichungen herzuleiten, fügen wir zu G (4.13) zwei Relaxationsterme hinzu und berücksichtigen das Hochfrequenzfeld B_{HF} . Wir begeben uns in das sogenannte "rotierende" Koordinatensystem, das sich mit der Kreisfrequenz ω um die z -Achse des Laborkoordinatensystems dreht. Der Drehsinn wird mathematisch positiv bei negativem gyromagnetischem Verhältnis oder negativ bei positivem γ gewählt. Die Einheitsvektoren des rotierenden Systems sind e_x, e_y, e_z . Das Hochfrequenz-Feld wird durch eine Spule in x -Richtung des Laborkoordinatensystems mit der Frequenz ω und der Amplitude $2B_{\text{HF}}$ eingestrahlt. Dieses linear polarisierte Feld kann man als zwei zirkular polarisierte Felder beschreiben, die sich mit der Frequenz ω im positiven bzw. negativen Sinn um die z -Achse drehen. Dadurch entsteht im rotierenden Koordinatensystem eine x -Komponente B_{HF} , die bei stationär eingestrahelter Hochfrequenz (*cw*-Einstrahlung) zeitunabhängig ist. Anstelle des äußeren Magnetfeldes wirkt im rotierenden Koordinatensystem nur noch die magnetische Induktion der Resonanzabweichung $(\omega_L - \omega)/\gamma$, der sogenannte "Offset" oder "Resonanzoffset". Ist für die untersuchten Spins die eingestrahelte Hochfrequenz mit der Larmor-Frequenz $\omega_L = |\gamma B_0$ identisch, verschwindet der Offset. Das im rotierenden Koordinatensystem effektiv wirkende Feld ist eine vektorielle Addition von HF-Feld und Offset

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = (B_{\text{HF}}, 0, B_0 - \omega/\gamma). \quad (4.28)$$

Damit erhalten wir als Bloch-Gleichungen

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{eff}} - \frac{M_x e_x + M_y e_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) e_z}{T_1}. \quad (4.29)$$

M_0 ist die in G (4.09) eingeführte Gleichgewichtsmagnetisierung, die sich bei beliebigen Anfangsbedingungen nach Abschalten des HF-Feldes und nach Abklingen der T_1 -Relaxation in z -Richtung einstellt. Stationäre Lösungen der Bloch-Gleichungen ergeben sich für $d\mathbf{M}/dt = 0$. Sie sind

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{(\omega - \omega_L) T_2^2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_{\text{HF}}^2 T_1 T_2} \gamma B_{\text{HF}} M_0 = 2 \chi' H_{\text{HF}}, \\ M_y &= \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_{\text{HF}}^2 T_1 T_2} \gamma B_{\text{HF}} M_0 = 2 \chi'' H_{\text{HF}}, \\ M_z &= \frac{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_{\text{HF}}^2 T_1 T_2} M_0. \end{aligned} \quad (4.30)$$

$\chi = \chi' - i\chi''$ ist als komplexe Suszeptibilität des Hochfrequenz-Feldes eingeführt worden. Bei *cw*-Verfahren wird meist nur ein schwaches HF-Feld verwendet, um Sättigung zu vermeiden. Die Bedingung dafür ist

$$\gamma^2 B_{\text{HF}}^2 T_1 T_2 \ll 1. \quad (4.31)$$

In diesem Fall (keine Sättigung) vereinfachen sich die Lösungen der Bloch-Gleichungen erheblich, z. B. ist $M_z = M_0 = \chi_0 H_0$, vgl. G (4.10). Dann hängen auch χ' und χ'' nicht vom HF-Feld ab.

Die vom Spinsystem absorbierte und elektronisch an der Probenspule messbare Leistung ist der über eine Rotationsperiode gemittelte Wert von

$$P = -\mathbf{M} \frac{d\mathbf{B}_{\text{HF}}}{dt} \quad (4.32)$$

im Laborkoordinatensystem. Dort ist das HF-Feld linear polarisiert und hat nur die *x*-Komponente $2B_{\text{HF}} \cos \omega t$, deren zeitliche Ableitung $-2\omega B_{\text{HF}} \sin \omega t$ ist. Deshalb interessiert uns auch nur die *x*-Komponente von \mathbf{M} . Nach Transformation in das Laborkoordinatensystem ergibt sich

$$M_x(t) = 2B_{\text{HF}}(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) / \mu_0. \quad (4.33)$$

In dem Produkt $-M_x dB_{\text{HF}}/dt$ bleibt nach der Mittelung über eine Rotationsperiode nur der Term mit $\sin^2 \omega t$ übrig, der im Zeitmittel den Wert $1/2$ ergibt. Die absorbierte Leistung ist

$$P = 2 \omega_{\text{L}} B_{\text{HF}}^2 \chi'' / \mu_0. \quad (4.34)$$

Aus G (4.34) ist ersichtlich, dass die Linienform des als absorbierte Leistung in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz (oder als Fourier-Transformierte der freien Induktion) gemessenen Absorptionssignals vom Imaginärteil der Suszeptibilität bestimmt wird. Wegen der schwachen HF-Einstrahlung ergibt sich aus G (4.30)

$$\chi'' = \frac{1}{2} \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_{\text{L}})^2 T_2^2} \gamma \mu_0 M_0. \quad (4.35)$$

Das stellt die uns aus G (2.71) bzw. Abbildung 2.5 in Kapitel 2.6 bekannte Lorentz-Linienform dar, die in der NMR für Spinsysteme unter dem Einfluss von Bewegungen typisch ist. Als Linienbreite wird die Halbwertsbreite $\delta\nu_{1/2}$ bezeichnet (engl. *full width at half maximum = fwhm*), die in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Aus G (4.35) ergibt sich

$$\delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}, \quad (4.36)$$

wodurch die transversale Relaxationszeit mit der Linienbreite in Zusammenhang gebracht wird. Während T_1 auch Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt wird, verwendet man für T_2 als entsprechenden Begriff "Spin-Spin"-Relaxationszeit. Zum Beispiel ist im Festkörper die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Kernspins die wesentlichste Ursache der Linienverbreiterung für Kerne mit $I = 1/2$. Am Ort des betrachteten Kernes wird durch die Dipole von Nachbarkernen ein zusätzliches Feld B^{Lokal} erzeugt, so dass die Resonanzfrequenz für den betrachteten Kern bei $\nu = (B_0 + B_z^{\text{Lokal}}) \gamma / 2\pi$ liegt.

Betrachten wir wieder das homonukleare Zweispinsystem mit dem Kern-Kern-Abstand r und dem Winkel θ zwischen r und e_z , dann gilt für die Resonanzverschiebung infolge dipolarer Wechselwirkung im Festkörper bei $m = \pm 1/2$ als Zustand des Nachbarspins

$$\Delta\omega = \pm \frac{3\gamma_1^2 \hbar}{2r^3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}. \quad (4.37)$$

In Pulverproben liegen statistisch gleichverteilte Orientierungen des Kern-Kern-Vektors zum äußeren Magnetfeld vor. Der Term $3\cos^2\theta - 1$ in G (4.37) nimmt Werte zwischen 2 und -1 an. Dadurch entsteht eine Verbreiterung der Resonanzlinie. Bei Flüssigkeiten kommt es durch die schnelle Umorientierung des Kern-Kern-Vektors zu einer Ausmittlung des lokalen Feldes und die Linie wird umgekehrt proportional zu τ_c verschmälert (Verlängerung von T_2 mit zunehmender Temperatur in Abbildung 4.7). Aus den Gleichungen (4.34-36) ist sofort ersichtlich, dass bei Verschmälerung der Linie (Verlängerung von T_2) die maximale Absorption und damit die Signalhöhe wächst, wenn auch das Integral über die Funktion konstant bleibt.

Eine Verschmälerung eines Festkörpersignals kann man mit schneller Probenrotation um den magischen Winkel erreichen (engl. *magic-angle spinning* = MAS). Für den magischen Winkel $\arccos 3^{-1/2} \approx 54,74^\circ$ wird der Geometrie-abhängige Faktor in G (4.37) null, d.h. eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung in diesem Winkel zum äußeren Magnetfeld verursacht keine Resonanzverschiebung. Nun muss man noch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen senkrecht zu dieser Richtung ausmitteln. Das geschieht durch schnelle Rotation der Probe um eine Achse, die mit dem äußeren Magnetfeld den magischen Winkel einschließt. Damit lässt sich die Dipol-Dipol-Verbreiterung eines Festkörpersignals drastisch reduzieren, falls die Rotationsfrequenz größer als die durch G (4.37) gegebene Spektrenbreite ist. Die mit Luft gelagerten und angetriebenen Rotoren erreichen gewöhnlich Frequenzen zwischen 2 und 40 kHz.

Neben der homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung können auch andere Ursachen zu einer Resonanzverschiebung mit dem Geometrie-Faktor " $3\cos^2\theta - 1$ " führen: heteronukleare Wechselwirkung, Anisotropie der chemischen Verschiebung (s. Kapitel 4.4) und Quadrupolwechselwirkung (der Kernquadrupolmomente für $I < 1/2$ mit dem elektrischen Feldgradiententensor bezüglich erster Ordnung). Die Verbreiterung der Signale von Pulverproben infolge dieser Wechselwirkungen lässt sich deshalb ebenfalls mit MAS ausmitteln. Neben der mit der Linienverschmälerung verbundenen Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wird mit der MAS vor allem eine genaue Bestimmung der Resonanzfrequenz angestrebt, um chemische Verschiebungen exakt bestimmen zu können, s. Kapitel 4.4. Die schnelle Probenrotation ist eine grundlegende Technik in der Festkörper-NMR geworden.

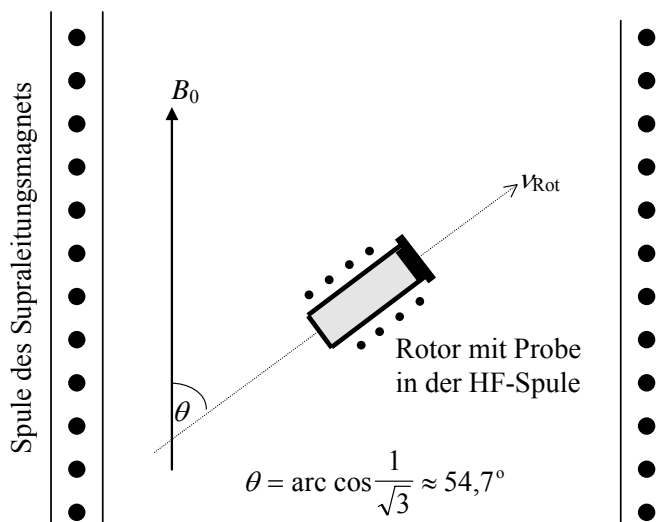


Abb. 4.8 Die schnelle Probenrotation um den magischen Winkel. Der nicht eingezeichnete Stator enthält die HF-Spule und die Düsen für Lagerluft (engl. *bearing*) und für die Antriebsluft (engl. *drive*), die schräg gegen kleine Einkerbungen in der Kappe des Rotors gerichtet sind.

Zur Diskussion der Nachweisempfindlichkeit betrachten wir das Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) einer Linie in einem Absorptionsspektrum. Als Signalgröße gilt die maximale Amplitude des Signals f_{Max} . Als Rauschgröße verwenden wir die außerhalb einer Resonanz gemessene Standardabweichung σ des gemessenen Signals vom zeitlichen Mittelwert null. Das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis wird von der Kerndichte N , dem äußerem Magnetfeld B_0 , der absoluten Temperatur T , dem gyromagnetischen Verhältnis γ , dem Kernspin I , den Relaxationszeiten T_1 , T_2 und der Messzeit t_{Mess} in folgender Weise beeinflusst:

$$\text{SRV} \propto N \gamma^{5/2} B_0^{3/2} T^{-3/2} I(I+1) \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \sqrt{t_{\text{Mess}}} \quad (4.38)$$

Die Proportionalität zu N resultiert daraus, dass die Magnetisierung der Summe der Kernmomente pro Volumen entspricht. Die G (4.09) im Kapitel 4.1 (Gleichgewichtsmagnetisierung) enthält außerdem die Faktoren $I(I+1)\gamma^2 B_0^1 T^{-1}$. Bei der Herleitung von G (4.34) ergibt sich, dass die in der HF-Spule nachweisbare Leistung proportional zu ω_L ist, woraus eine zusätzliche Proportionalität des SRV zu $\gamma^1 B_0^1$ folgt. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des (weißen) elektronischen Rauschens wird durch $\sqrt{\omega T}$ beschrieben. Daraus ergeben sich im SRV weitere zusätzliche Faktoren $\gamma^{-1/2} B_0^{-1/2} T^{-1/2}$. Das erklärt die Potenzen von γ , B_0 und T in G (4.38).

Der Nachweis von Kernresonanzen erfolgt stets über die Beobachtung einer Komponente der makroskopischen Magnetisierung in der x - y -Ebene (vorzugsweise nach einem $\pi/2$ -Impuls). Diese Komponente rotiert mit der Larmor-Frequenz um die z -Richtung und kann als Induktion in der Spule in x -Richtung beobachtet werden, bevor sie nach einem Zeitraum in der Größenordnung der transversalen Relaxationszeit T_2 zerfällt. Will man danach ein neues NMR-Experiment machen, muss man einen Zeitraum in Größenordnung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 warten, bevor die makroskopische Magnetisierung in ihren Gleichgewichtszustand in die z -Richtung zurückgekehrt ist. Dann kann man wieder einen $\pi/2$ -Impuls anlegen, die freie Induktion beobachten und im Computer das neue Signal zu dem vorhandenen addieren. Diesen Vorgang wird bei einer Signalakkumulation in einer minuten- oder tagelangen Messzeit t_{Mess} ständig wiederholt. Die Summe der effektiven Beobachtungszeit ist dann $(T_2/T_1)t_{\text{Mess}}$. Proportional zur der effektiven Beobachtungszeit vergrößert sich die Zahl n der statistisch unabhängigen Messpunkte. Den Messwerten ist durch das elektronische Rauschen ein normalverteilter Fehler überlagert. Aus der Fehlerrechnung ist bekannt, dass der Mittelwert von n Messungen im Durchschnitt nur um

$$\Delta \bar{x} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4.39)$$

vom wahren Wert abweicht. Damit erklären sich in G (4.38) die Faktoren $\sqrt{T_2/T_1} \sqrt{t_{\text{Mess}}}$. Bei n Signalakkumulationen mit $n = t_{\text{Mess}}/T_1$ kann man diese Faktoren durch $\sqrt{T_2} \sqrt{n}$ ersetzen, wodurch die Abhängigkeit von der Akkumulationszahl (engl. *number of scans*) besser demonstriert wird.

In G (4.38) stellt $\gamma^{5/2}I(I+1)$ eine Größe dar, die nur von der Kernsorte abhängt. Sie gibt die "relative Empfindlichkeit" unterschiedlicher Kerne bei gleichem Feld an. Setzen wir den Zahlenwert auf eins für ^1H , dann ergibt sich für die auf eine gleiche Zahl von ^1H -Kernen bei gleicher Feldstärke (und natürlich unterschiedlicher Larmor-Frequenz) bezogene Nachweisempfindlichkeit von ca. 0,016 für ^{13}C , 10^{-3} für ^{15}N , 0,83 für ^{19}F , 0,1 für ^{23}Na , 0,2 für ^{27}Al und 0,01 für ^{29}Si . Genauere Zahlenwerte für diese und andere Kerne können aus den Werten in Tabelle 4.1 berechnet werden.

Der hier für ^{13}C angegebene Wert verringert sich weiter, wenn man mit der natürlichen Häufigkeit der ^{13}C -Kerne (1,11%) auskommen muss. Trotz dieses Empfindlichkeitsnachteils wird dieser Kern fast ebenso häufig untersucht wie der ^1H -Kern. Das verdankt er einerseits seiner zentralen Bedeutung in der Chemie und andererseits seiner breiteren Auffächerung der chemischen Verschiebungen von Kernen in unterschiedlicher Bindung.

Bevor wir jedoch zum Abschnitt über chemische Verschiebungen übergehen, wollen wir noch einen Unterschied zwischen der Festkörper- und Flüssigkeits-NMR herausstellen. T_1/T_2 ist etwa eins für Flüssigkeiten, wie man aus den Gleichungen (4.26-27) für $\omega_L \tau_c \ll 1$ entnimmt. Für Festkörper kann jedoch der Quotient T_1/T_2 Werte bis zu 10^8 annehmen. Das ergibt in G (4.38) eine bis um den Faktor 10^{-4} verringerte Nachweisempfindlichkeit.

4.4 Die chemische Verschiebung

Das äußere Magnetfeld B_0 kann nur bei fehlender Elektronenhülle unbeeinflusst auf den Kern wirken. Durch die Elektronenhülle wird das Magnetfeld am Ort des Kernes verändert. Man kann sich das so vorstellen, dass beim Einschalten des Magnetfelds (bzw. beim Einbringen der Probe in den Probenkopf) ein Gegenstrom in der sphärischen Elektronenhülle eines s-Orbitals induziert wird. Dieser verursacht ein diamagnetisches Zusatzfeld, das zum äußerem Feld entgegengesetzt ist. Befinden sich jedoch die Valenzelektronen in den nicht kugelsymmetrischen p-Orbitalen, dann beeinflusst das äußere Feld die Elektronenhülle in einer solchen Weise, dass sich ein dem äußeren Feld wiederum proportionales aber gleichgerichtetes Zusatzfeld und damit eine paramagnetische Verschiebung ergibt. Das resultierende Feld B_0' am Ort des Kernes wird mit einer sogenannten Abschirmkonstanten σ durch

$$B_0' = (1 - \sigma)B_0 \quad (4.40)$$

beschrieben. Insbesondere die chemischen Bindungen beeinflussen die Ladungsverteilung der Bindungselektronen. Deshalb wird der Effekt der Verschiebung der magnetischen Kernresonanz als "chemische Verschiebung" (engl. *chemical shift*) bezeichnet. Die Abschirmkonstante σ verwendet man jedoch nur noch bei theoretischen Betrachtungen. Die Resonanzfrequenz des "nackten" Kernes ist als Bezugspunkt ungeeignet, da sie experimentell nicht messbar ist. Man verwendet statt dessen eine gut messbare Referenzsubstanz und definiert den dimensionslosen meist in ppm (engl. *parts per million*, 10^{-6}) angegebenen Wert der chemischen Verschiebung δ als

$$\delta = \sigma_{\text{Referenz}} - \sigma. \quad (4.41)$$

Referenzsubstanzen sind für die meisten Kerne durch Konvention festgelegt, z. B. TMS (Tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) für die drei Kerne ^1H , ^{13}C und ^{29}Si NMR. Man beachte, dass sich bei der Verwendung chemischer Verschiebung δ anstelle der magnetischen Abschirmung σ das Vorzeichen ändert: *Eine positive chemische Verschiebung δ bedeutet geringere Abschirmung und dementsprechend höhere Resonanzfrequenz bei gleichem Feld B_0 .*

Die Verteilung der Elektronendichte ist im Allgemeinen nicht isotrop. Deshalb haben Abschirmung bzw. chemische Verschiebung einen tensoriellen Charakter. Bei NMR-

Untersuchungen an Festkörpern kann man die unterschiedlichen Abschirmungen in den Hauptachsen des Bindungssystems messen. In Flüssigkeiten orientieren sich jedoch die molekularen Einheiten so schnell um, dass nur der Mittelwert der Abschirmung, d. h. die durch die Spur des Abschirmtensors charakterisierte isotrope Abschirmung bzw. isotrope chemische Verschiebung beobachtbar ist.

Bei der ^1H NMR dominieren die diamagnetischen Beiträge der Abschirmung, bei anderen Kernen können dagegen paramagnetische Beiträge überwiegen. Treten in der Nachbarschaft Mehrfachbindungen auf, wird die Unterteilung in diamagnetische und paramagnetische Anteile fragwürdig. Klassische Berechnungen können bestenfalls eine diamagnetische Verschiebung beschreiben. Semi-empirische quantenchemische Berechnungen der Abschirmung sind nicht frei von willkürlichen Annahmen, so dass vorzugsweise *ab initio*-Verfahren der Quantenchemie zur Berechnung der chemischen Verschiebungen eingesetzt werden. Wegen der überwältigenden Fülle experimenteller Daten der chemischen Verschiebung muss man nur selten berechnete Werte zur Auswertung von Spektren heranziehen. Trotzdem bleibt die Berechnung chemischer Verschiebungen ein grundlegendes Problem theoretischer Arbeiten. Andererseits können quantenchemische Berechnungsmethoden durch die Übereinstimmung berechneter mit gemessenen Werten der Abschirmkonstante getestet werden.

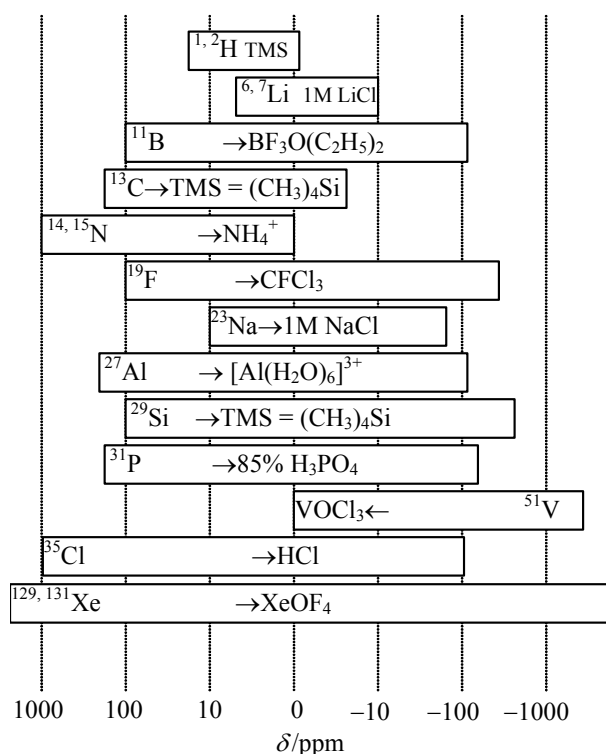
Die Größe der δ -Skala, die einzelne Kerne in unterschiedlichen Molekülen überstreichen, wächst verständlicherweise mit der Elektronenhülle. Bei ^1H -Kernen überstreicht die δ -Skala ca. 20 ppm, bei ^{13}C ca. 400 ppm und bei ^{205}Tl ca. 10 000 ppm. Die chemischen Verschiebungen von Kernen in flüssigen Substanzen sind in umfangreichen Nachschlagwerken zusammengefasst, wobei die Nutzung von Büchern zunehmend durch den Zugriff auf Rechnergestützte Datenbanken verdrängt wird.

In Abbildung 4.4 ist das ^1H NMR-Spektrum von Ethanol dargestellt, das drei Signalgruppen enthält: Die relativen Intensitäten dieser Signalgruppen kann man durch Integration des Spektrums über den Bereich einer Signalgruppe erhalten. Wenn wir dem Triplet der CH_3 -Gruppen bei 1,18 ppm die relative Intensität drei zuordnen, ergibt das Quartett der CH_2 -Gruppen bei 3,59 ppm die relative Intensität zwei und das Singulett der OH -Gruppen müsste die relative Intensität eins haben. Letzeres Signal entsteht durch Austausch der OH -Protonen mit den Protonen des Lösungsmittels Wasser, dessen chemische Verschiebung bei 4,78 ppm liegt. Wegen einer geringen Restkonzentration von H_2O in dem Lösungsmittel D_2O ist die relative Intensität des Singuletts etwas größer als eins. Die Aufspaltung der Signale der CH_2 - und CH_3 -Gruppen durch skalare Kopplung wird im Kapitel 4.5 erklärt werden.

Die chemischen Verschiebungen spezieller Gruppen in Molekülen, wie z. B. der CH_3 -Gruppen, hängen vom Molekülrest ab. Zusätzlich hängen die chemischen Verschiebungen vom Lösungsmittel, d.h. den Nachbarmolekülen ab. Tabelle 4.2 zeigt chemische Verschiebungen von ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{17}O -, ^{19}F -, und ^{31}P -Resonanzen ausgewählter Moleküle in der Flüssigkeit, in einem Lösungsmittel (das möglichst geringe intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Molekül hervorruft) oder in der Gasphase. Die üblichen Referenzsubstanzen sowie die Größe der Bereiche der chemischen Verschiebungen für einige Kerne sind in Abbildung 4.9 angegeben.

Tab. 4.2 Chemische Verschiebungen der unterschiedlichen Kerne in einigen flüssigen und gasförmigen Verbindungen. Die Verschiebungen werden für die jeweiligen Kernsorten auf die in Abb. 4.9 genannten Referenzsubstanzen bezogen und sind in der Reihenfolge angegeben, in der sie in der Formel stehen. Der Zustand "in Lösung" bezeichnet meist eine starke Verdünnung in CCl_4 oder CDCl_3 .

Name	Zustand	Formel	Chemische Verschiebungen in ppm
Ammoniak	Gas	NH_3	0,09
Acetonitril	flüssig	CH_3CN	0,3/2,0/117,2/-136,4
Benzen	in Lösung	C_6H_6	128,5/7,26
Benzen	flüssig	C_6H_6	128,7/7,4
Butan	in Lösung	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	13,0/0,90/24,8/1,23
(E)-2-Buten	in Lösung	$\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$	16,8/1,63/125,4/5,43
(Z)-2-Buten	in Lösung	$\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$	11,4/1,60/124,2/5,45
1-Buten	in Lösung	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	113,5/4,9/140,5/5,79/27,4/2,00/13,4/1,01
Ethylen	in Lösung	CH_2CH_2	123,3/5,28
Isobuten	in Lösung	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	111,3/4,80/141,8/24,2/1,70
Methan	in Lösung	CH_4	-2,3/0,23
Nitromethan	flüssig	CH_3NO_2	57,3/4,3/0,0/605
Propan	in Lösung	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	16,0/0,91/16,3/1,33
Wasser	flüssig	H_2O	4,79/0,0
Wasser	Gas	H_2O	0,31/-36,10
Wasserstoff	Gas	H_2	4,34
Tetrafluormethan	Lösung	CF_4	123,6/-63,4
Fluorwasserstoff	Lösung	HF	1,85/-221



bezogen werden.

Abb. 4.9 Bereiche der chemischen Verschiebungen einiger Kerne und die Referenzsubstanzen, auf die die jeweiligen Verschiebungen

Chemische Verschiebungen von Kernen in Festkörpern sind experimentell etwas schwerer zugänglich. Durch den Einsatz der im Kapitel 4.3 beschriebenen MAS-Technik können jedoch seit etwa 20 Jahren die meisten Festkörper-Signale so verschmälert werden, dass die Bestimmung der Resonanzposition mit ausreichender Genauigkeit möglich ist. Meist wird wie bei den Flüssigkeiten nur der isotrope Anteil der chemischen Verschiebung (Spur des Abschirmtensors) bestimmt. Damit steht nun die Messung des Parameter δ auch bei Festkörper-NMR-Experimenten an erster Stelle.

Abbildung 4.10 zeigt das ^{29}Si MAS NMR-Spektrum eines hochporösen kristallinen Materials Silicalit, das aus einem SiO_2 -Gerüst mit 24 unterschiedlichen Si-Positionen pro Einheitszelle besteht, siehe rechts. Auf diesen Positionen hat das tetraedrisch von Sauerstoff umgebene Silicium leicht unterschiedliche Bindungswinkel und Bindungslängen, die die beobachteten chemischen Verschiebungen verursachen.

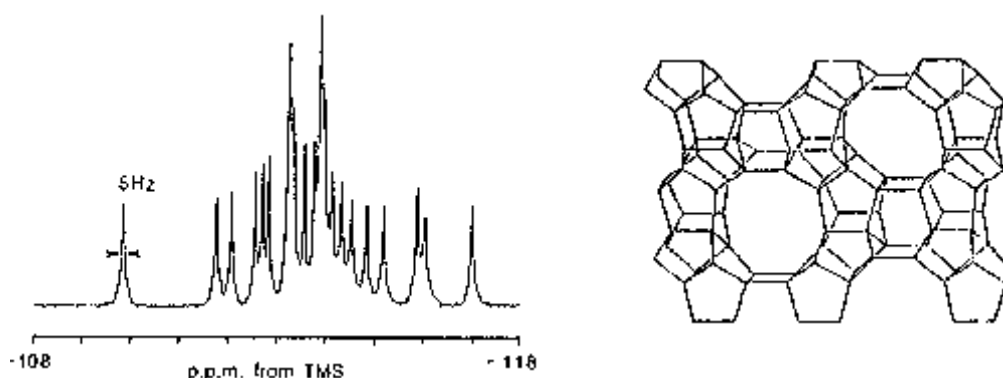


Abb. 4.10 ^{29}Si MAS NMR-Spektrum eines Zeoliths ZSM-5, Fyfe u.a. Nature 326 (1987) 281

4.5 Skalare Spin-Spin-Wechselwirkung

Wir kommen nochmals auf Abbildung 4.4 zurück, um im Ethanolpektrum die Aufspaltung des Signals der CH_3 -Gruppen bzw. der CH_2 -Gruppen in ein Triplett bzw. Quartett zu erklären. Diese Feinstruktur der Spektren wird durch die indirekte Spin-Spin-Kopplung verursacht. Synonyme Bezeichnungen sind *J*-Kopplung oder *skalare* Kopplung. Im Gegensatz dazu steht die bereits beschriebene vektorielle *Dipol-Dipol*-Wechselwirkung, die über eine direkte Spin-Spin-Kopplung zu einer Verbreiterung von Festkörper-Linien führt. Gleichung (4.27) bzw. Abbildung 4.7 zeigen, dass der Einfluss der direkten dipolaren Kopplung bei Flüssigkeiten mit abnehmender Korrelationszeit bzw. zunehmender Temperatur geringer wird. Das gilt jedoch nicht für die skalare Wechselwirkung. Ursache der skalaren Kopplung ist ein Richtungs-unabhängiger Polarisationsmechanismus, bei dem eine Kernmagnetisierung zwischen benachbarten Kernen über Bindungselektronen übertragen wird.

Vor der Erklärung des Effektes sollen noch zwei wesentliche Charakteristika genannt werden. Erstens: Die skalare Wechselwirkung erzeugt eine Aufspaltung, die gewöhnlich nicht vom äußeren Magnetfeld abhängt. Die Kopplungskonstante *J* wird in Hz angegeben. (Im Gegensatz dazu wäre die Angabe der chemischen Verschiebung in Frequenzeinheiten eine vom äußeren Magnetfeld abhängige Größe. Deshalb wird δ als Frequenzverschiebung pro Resonanzfrequenz in der dimensionslosen Einheit ppm angegeben.) Zweitens: Äquivalente Kerne spalten einander nicht auf. Außer der Zugehörigkeit zum gleichen Isotop und einer gleichen chemischen Verschiebung erfordert die Äquivalenz von Kernen in einer Gruppe, dass für alle anderen Kerne des Moleküls (unabhängig ob diese einen Kernspin besitzen oder nicht) gleiche Kopplungen zu allen Kernen dieser Gruppe bestehen. Allein aus Geometriebetrach-

tungen folgt damit, dass z. B. die ^1H -Kerne des Methans, aber auch die beiden ^1H -Kerne (und die beiden ^{19}F -Kerne) in CH_2F_2 äquivalent sind. Nicht äquivalent sind jedoch die entsprechenden Kerne in $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, da die beiden Kohlenstoffkerne unterschiedliche Abstände zu den Kernen der Gruppe haben. Ein anderer Sachverhalt ergibt sich beim Ethanol: Wegen der schnellen Rotation um die C-C-Bindungen sind die ^1H -Kerne in den CH_2 -Gruppen äquivalent ebenso wie die in den CH_3 -Gruppen. Die Aufspaltung erfolgt durch die J-Kopplung zwischen den CH_3 - und CH_2 -Protonen. Dementsprechend ergibt sich das Triplet für die CH_3 -Protonen. Das COH-Proton ist weiter entfernt und außerdem meist durch einen Deuteriumkern ersetzt. Deshalb hat es keinen Einfluss auf die Aufspaltung der CH_2 -Protonen.

Wir betrachten nun den einfachsten Fall einer $^1J_{\text{AX}}$ -Kopplung zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne A und X, die über ein Elektronenpaar gebunden sind. Die Zahl der Bindungen zwischen betrachteten Atomen wird in der Bezeichnung $^1J_{\text{AX}}$ als Index vorangestellt, während der nachgestellte Index nichtäquivalente Kerne symbolisiert. In Abbildung 4.11 ist die physikalische Grundlage der skalaren Kopplung erklärt. Eine Kern-Elektron-Wechselwirkung entsteht durch dipolare Wechselwirkung zwischen dem Kernspin und einem nicht-sphärischen Elektronenorbital oder durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung infolge einer nicht verschwindenden Elektronenladung am Ort des Kerns bei s-Orbitalen. Zwischen einem Kern und einem dem Kern zuzuordnenden Bindungselektron wird dadurch eine parallele (bzw. für einige Kombinationen eine anti-parallele) Einstellung der I- und S-Spins (Kern- und Elektronenspins) energetisch bevorzugt. Die Elektronenspins der beiden Kernen zuzuordnenden Bindungselektronen sind streng korreliert. Für s-Elektronen legt das Pauli-Prinzip entgegengesetzte Spins der Elektronenpaare fest.

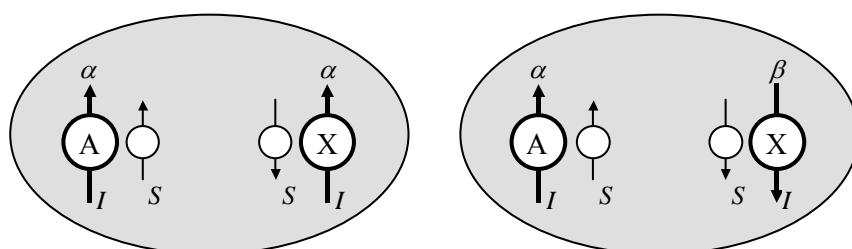
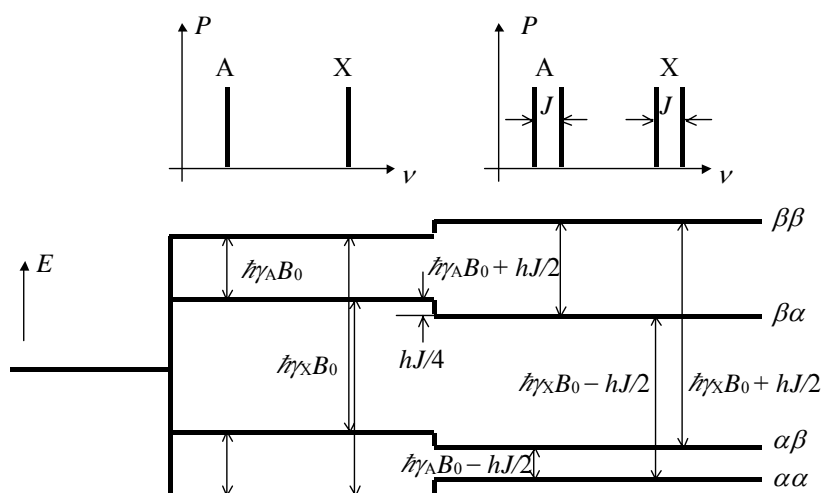


Abb. 4.11 Darstellung der parallelen ($\alpha\alpha$) und anti-parallelen ($\alpha\beta$) Stellung zweier Kernspins I in den Kernen A und X, die über ein s-Elektronenpaar mit den Spins S gekoppelt sind.

Generell wird in der magnetischen Resonanz ein Spinzustand $m = +\frac{1}{2}$ mit α und der Zustand $m = -\frac{1}{2}$ mit β bezeichnet. Betrachten wir nun zwei Kerne A und X mit positiven gyromagnetischen Verhältnissen, wobei $\gamma_X > \gamma_A > 0$ gelten und eine parallele Ausrichtung von benachbarten Kern- und Elektronenspins energetisch bevorzugt sein soll. Bei ausschließlicher Berücksichtigung der Zeeman-Energie haben nach Gleichung (4.08) der Zustand $\alpha\alpha$ die niedrigste und der Zustand $\beta\beta$ die höchste Energie. Die skalare Wechselwirkung verschiebt die Energieniveaus in unterschiedlicher Weise: Für den Zustand $\alpha\alpha$ ist $m_{\text{IA}} = +\frac{1}{2}$ und $m_{\text{IX}} = +\frac{1}{2}$. Das in der Nähe von A befindliche Elektron sollte dann einen parallelen α -Elektronenspin haben, $m_{\text{SA}} = +\frac{1}{2}$, da das entsprechende Elektron sich bevorzugt in der Nähe dieses Kerns aufhält. Weil die beiden Elektronenspins entgegengerichtet sein müssen, gilt $m_{\text{SX}} = -\frac{1}{2}$, also sind an dem X-Atom Kern- und Elektronenspin anti-parallel, was energetisch benachteiligt ist. Deshalb erzeugt die skalare Kopplung eine geringe Energieerhöhung des $\alpha\alpha$ -Niveaus. Der Zustand $\alpha\beta$ erfährt jedoch eine Erniedrigung des Energieniveaus durch die Spin-Spin-Kopplung. In diesem Zustand $\alpha\beta$ wie auch im Zustand $\beta\alpha$ können für beide Kerne die Kern- und Elektronenspins parallel sein, was energetisch günstiger (niedriger) ist. Für den Zustand $\beta\beta$ ist jedoch durch das Pauli-Prinzip eine parallele Einstellung der Elektronenspins zu ihren benachbarten Kernspins wieder ausgeschlossen, weshalb sich die Energie des $\beta\beta$ -Zustands durch die J-Kopplung im gleichem Maße wie für den $\alpha\alpha$ -Zustand erhöht.

Abb. 4.12 Das AX-Zweispinsystem ($I = 1/2$). Im unteren Teil der Abbildung sehen wir das Grundniveaus (links), die Aufspaltung durch die Zeeman-Wechselwirkung (Mitte) und die Verschiebung der Energieniveaus durch J -Kopplung (rechts). Im oberen Teil sind die dazugehörigen Absorptionsspektren gezeigt.



Bei den Übergängen der magnetischen Resonanzen ändert sich nur jeweils eine magnetische Quantenzahl m . Vier Übergänge sind bei unserem Beispiel möglich, siehe Abbildung 4.12. Ohne J -Kopplung ergeben sich für die Übergänge $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$ und $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$ nur eine Linie mit der Kreisfrequenz $\omega_A = \gamma_A B_0$ und eine weitere Linie bei $\omega_X = \gamma_X B_0$ für die beiden anderen Übergänge $\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$ und $\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta$. Mit J -Kopplung spalten die Zeeman-Niveaus für die Kerne A und X auf, die Singulett werden durch Dubletts ersetzt. Abbildung 4.12 symbolisiert im oberen Teil die Spektren.

In einem AX_2 -System hat der A-Kern zwei X-Kerne als Nachbarn, die untereinander nicht unterscheidbar sind. Analoge Betrachtungen ergeben ein Triplet für die A-Resonanz. Für die Linie mit der mittleren Frequenz ist ein Nachbarspin gleich und einer entgegengesetzt zum A-Spin. Diese Variante besitzt die doppelte Wahrscheinlichkeit gegenüber der Variante, dass beide Nachbarspins gleich oder entgegengesetzt sind. Die Intensitäten der drei Linien entsprechen also den Werten 1,2,1. Diese Betrachtungen lassen sich für mehr als zwei äquivalente Nachbarn fortsetzen. Allgemein gilt für Kernspin $I = 1/2$, dass die Resonanz eines Kernes A im AX_n -System in $n + 1$ Linien aufgespalten wird, deren Intensitäten dem Pascal-Dreieck entnommen werden können, siehe Abbildung 4.13.

n , Zahl der Nachbarn	Intensität der $n + 1$ Linien								
0	1					Singulett			
1	1	1		1		Dublett			
2		1	2	1		Triplet			
3		1	3	3	1	Quartett			
4		1	4	6	4	1	Quintett		
5		1	5	10	10	5	1	Sextett	
6		1	6	15	20	15	6	1	Septett

Abb. 4.13 Intensität der bei einer Bindung AX_n entstehenden Linien. Das Signal des resonanten Kernes A spaltet durch J -Kopplung mit n Nachbarn in ein Multiplett mit den angegebenen Intensitäten der äquidistanten Einzellinien auf.

Andere Verhältnisse ergeben sich bei Quadrupolkernen ($I > 1/2$). Ein Quadrupolkern spaltet jede Linie seines Nachbarn $2I + 1$ -fach in gleicher Intensität auf. Ein ^2H -Kern als Nachbar erzeugt also ebenso ein Triplett wie zwei ^1H -Kerne als Nachbarn, aber die Intensitätsverhältnisse (1,1,1) bzw. (1,2,1) gestatten eine Unterscheidung.

Die J -Kopplung wird als skalare Spin-Spin-Wechselwirkung im Gegensatz zur vektoriellen Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch eine molekulare Umorientierung nicht ausgemittelt. Aber eine ausreichend starke Hochfrequenzeinstrahlung mit der Larmor-Frequenz des Nachbarkerns erzeugt bei diesem eine schnelle Umorientierung des Spinvektors, wodurch sowohl skalare als auch vektorielle Spin-Spin-Wechselwirkungen ausgemittelt werden können. Auf diese sogenannte Entkopplung (engl. *decoupling*) werden wir in Kapitel 4.7 eingehen. Dort werden wir auch demonstrieren, wie die J -Kopplung zum Auffinden von Korrelationen zwischen benachbarten Kernen in der zweidimensionalen Spektroskopie eingesetzt werden kann.

4.6 Einfachstes Beispiel für ein Impuls-Programm: das Hahn-Echo

In den Anfangsjahren der magnetischen Kernresonanz war die Homogenität der Magnete noch relativ schlecht. Die Linienform der Signale flüssiger Substanzen wurde im allgemeinen durch diese Feldinhomogenität stark verbreitert, bzw. die freie Induktion des Signals nach einem $\pi/2$ -Impuls fiel schnell ab. Erwin L. Hahn zeigte 1950, dass durch die Anwendung eines zusätzlichen π -Impuls eine gewisse Zeit τ nach dem $\pi/2$ -Impuls, eine refokussierende Wirkung auf die (infolge Feldinhomogenität defokussierte) makroskopische Magnetisierung des Spinsystems ausgeübt wird. Die $\pi/2$ - π -Impulsfolge zur Erzeugung des Hahn-Echos ist heute noch häufig angewendet, z. B. zur Ausmittlung von Wechselwirkungen, die eine inhomogene Linienverbreiterung verursachen, zur Überwindung von Totzeit-Problemen in der Festkörper-NMR sowie bei Verfahren, die mit gepulsten Feldgradienten arbeiten.

Wir werden die Wirkung der Hahn-Impulsgruppe auf ein Spinsystems am einfachsten Modell veranschaulichen: Ein lokales Magnetfeld wirkt zusätzlich zum äußeren Magnetfeld, so dass sich $B_z = B_0 + \Delta B_z$ ergibt. Aus dem Laborkoordinatensystem LAB begeben wir uns wieder in das rotierende Koordinatensystem ROT, das mit der *in Resonanz* befindlichen Larmor-Kreisfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$ um die Richtung des äußeren Magnetfelds rotiert. Im diesem Fall ist das äußere Magnetfeld $B_0 = \omega_L/\gamma$ nicht mehr merkbar, wohl aber das lokale Feld.

Im weiteren wird $\tau_{\pi/2} \ll \tau$ vorausgesetzt, wobei $\tau_{\pi/2}$ durch $\gamma B_{\text{HF}} \tau_{\pi/2} = \pi/2$ festgelegt ist und τ dem Abstand der beiden Impulse entspricht. Durch Anlegen eines kurzen $\pi/2$ -Impulses klappt die Magnetisierung zur Zeit $t = 0$ aus der z -Richtung in die dazu senkrechte Ebene. Wird die Phase des $\pi/2$ -Impulses so eingestellt, dass sie mit der y^{ROT} -Richtung des rotierenden Koordinatensystems übereinstimmt, zeigt die makroskopische Magnetisierung nach dem $\pi/2$ -Impuls in die x^{ROT} -Richtung. In Abwesenheit eines lokalen Zusatzfeldes und anderer Kernresonanz-Wechselwirkungen würde diese x^{ROT} -Magnetisierung erhalten bleiben und in der y_{LAB} -Richtung liegenden HF-Spule eine ungedämpfte freie Induktion mit der Kreisfrequenz ω_L erzeugen. Unter dem Einfluss der positiven oder negativen z -Komponente des lokalen Feldes ΔB_z rotiert nun aber die Magnetisierung dieses Kerns im rotierenden Koordinatensystem mit der Kreisfrequenz

$$\Delta\omega = \gamma\Delta B_z \quad (4.42)$$

bzw. bildet einen Phasenwinkel (mit der x -Richtung des rotierenden Koordinatensystems)

$$\alpha(t) = \Delta\omega t. \quad (4.43)$$

Meist enthält eine Probe Bereiche, die unterschiedlichen lokalen Feldern ausgesetzt sind. Das gilt zum Beispiel, wenn das zusätzliche lokale Feld durch eine Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes verursacht wird, oder wenn eine anisotrope chemische Verschiebung in einer Pulverprobe das am Ort des Kernes wirkende Feld variiert. Damit nehmen B_z und dementsprechend auch $\Delta\omega$ und der Phasenwinkel α für die jeweiligen Bereiche unterschiedliche positive oder negative Werte an, und die nach dem $\pi/2$ -Impuls in der x -Richtung vorhandene makroskopische Magnetisierung zerfällt sehr schnell. Die Teilmagnetisierungen der verschiedenen Bereiche sind nach einer gewissen Zeit in der x - y -Ebene in allen Richtungen gleich verteilt, und in der Probenspule wird kein Signal mehr induziert.

Nun wird zur Zeit $t = \tau$ ein π -Impuls angelegt, der die doppelte Länge des $\pi/2$ -Impulses hat und dessen Phase mit der x -Richtung des rotierenden Koordinatensystems übereinstimmt. Die Spin-Magnetisierung dreht sich in allen Bereichen der Probe um 180° um die x -Achse des rotierenden Koordinatensystems. Damit wird durch den π -Impuls zur Zeit $t = \tau$ das Vorzeichen des Phasenwinkels α umgekehrt. Die Spins rotieren für $t > \tau$ weiter in der x - y -Ebene mit $\Delta\omega(r)$, aber für den Phasenwinkel gilt nun

$$\alpha(r,t) = -\alpha(r,\tau) + \Delta\omega(r) \cdot (t - \tau). \quad (4.44)$$

Wenn wir nach dem π -Impuls wiederum die Zeit τ verstreichen lassen, ist $t = 2\tau$. Setzen wir diese Zeit in G (4.44) ein und vergleichen mit G (4.43), erkennen wir, dass $\alpha(r,2\tau) = 0$ ist. Damit ist zur Zeit $t = 2\tau$ die gesamte makroskopische Magnetisierung, die unter dem Einfluss des lokalen Feldes auseinandergelaufen war, refokussiert und läuft natürlich für $t > 2\tau$ wieder auseinander. In der HF-Spule wird zur Zeit $t = 2\tau$ ein Signal induziert, das ein "Echo" der freien Induktion (FID) ist.

Während wir im Kapitel 4.3 einem π -Impuls verwendet hatten, der ohne vorhergehenden $\pi/2$ -Impuls eine Inversion der Besetzungszahlen bzw. aller Kernmomente verursacht hat, bewirkt beim Hahn-Echo der dem $\pi/2$ -Impuls nachgeschaltete π -Impuls eine Inversion der Kohärenzen. Die Amplitude des Echos entspricht bei Feldinhomogenitäten, heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen, skalaren Kopplungen und chemischen Verschiebungen der Anfangsamplitude der freien Induktion, soweit nicht zeitlich veränderliche Ortskoordinaten der Kerne oder die longitudinale Relaxation eine Dämpfung verursachen.

Das Hahn-Echo, siehe Abb. 4.14 auf der nächsten Seite, entspricht in Größe und Form der (zusätzlich gespiegelten) freien Induktion (engl. *free induction decay* = FID). Es hat aber die Größe des Anfangswertes des FID nur dann, wenn nicht

- eine normale T_2 -Relaxation oder
- eine Diffusion der Kerne stattgefunden hat.

Das Hahn-Echo bietet damit die Möglichkeit, den Einfluss der Magnetfeldinhomogenitäten (wie auch der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, der Anisotropie der chemischen Verschiebung u.a.m.) auf die T_2 -Relaxation auszuschließen. Außerdem bietet sich die Möglichkeit durch Anlegen eines starken Feldgradienten (evtl. impulsförmig) den Diffusions- bzw. Selbstdiffusionskoeffizienten von Molekülen zu messen.

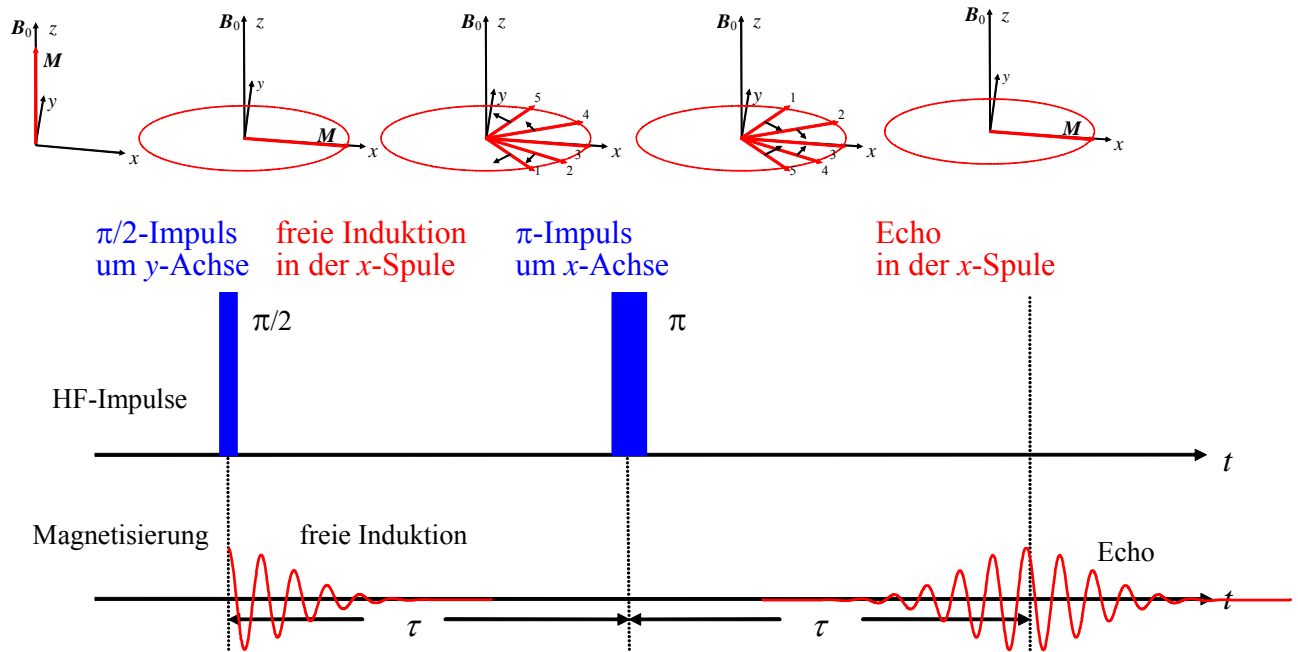


Abb. 4.14 Das Hahn-Echo: Die **Magnetisierung** im Magnetfeld B_0 unter dem Einfluss der **Hochfrequenzimpulse** und einer Feldinhomogenität. Letztere ist in der Abbildung durch fünf räumliche Gebiete der Probe gekennzeichnet, die sich in äußeren Magnetfeldern von $B_0+2\delta$, $B_0+\delta$, B_0 , $B_0-\delta$ und $B_0-2\delta$ befinden. Die statische Magnetisierung wird durch den $\pi/2$ -Impuls mit der Phase y aus der z -Richtung in die x -Richtung des rotierenden Koordinatensystems gedreht. Unter dem Einfluss der Feldinhomogenität läuft die Magnetisierung für unterschiedliche Teilbereiche der Probe verschieden schnell auseinander. Das mittlere Gebiet 3 befindet sich im Feld B_0 in Resonanz mit der Frequenz $-\omega_L = \gamma B_0$ des rotierenden Koordinatensystems und zeigt deshalb stets in dessen x -Richtung. Die Gebiete 1 und 2 befinden sich in höherem Feld und die Gebiete 4 und 5 in niedrigerem Feld. dementsprechend rotieren die Spins im Bereich 1 um die Kreisfrequenz $\Delta\omega = 2\gamma\delta$ schneller und die im Bereich 5 um den gleichen Betrag langsamer als die Kreisfrequenz des rotierenden Koordinatensystems. Der π -Impuls, der zur Zeit τ nach dem ersten Impuls mit der Phase x angelegt wird, dreht die Magnetisierung aller Teilbereiche der Probe um 180° um die x -Richtung. Die Vorzeichen der sich mit der Zeit t entwickelnden Phasendifferenzen $\Delta\omega t$ kehren sich damit um. Nach dem π -Impuls entwickeln sich die Phasendifferenzen jedoch weiter mit $\Delta\omega t$, da die Feldinhomogenität zeitlich konstant ist. Deshalb sind alle Spinpakete nach der Zeit 2τ in der x -Richtung des rotierenden Koordinatensystems fokussiert. Es entsteht das Hahn'sche Spinecho.

4.7 Zweidimensionale NMR, Entkopplung, Doppelresonanz

Ein eindimensionales Spektrum stellt die Absorption in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz (meist in Form der δ -Skala) dar. Es lässt sich wie in Kapitel 4.2 dargestellt aus dem zeitabhängigen Abfall der freien Induktion (FID) durch eine eindimensionale Fourier-Transformation berechnen. Zweidimensionale Spektren stellen die Absorption als Funktion zweier Größen dar, z. B. der chemischen Verschiebung und der J -Kopplung oder der chemischen Verschiebung zweier Kerne. Die Spektren mit den beiden Frequenzskalen ω_1 und ω_2 werden durch eine zweidimensionale Fourier-Transformation nach zwei unabhängig voneinander variablen Zeiten t_1 und t_2 erhalten.

Entkopplungs-Verfahren (*decoupling*) werden verwendet, um den Einfluss eines Fremdkernes auf den beobachteten Kern auszuschalten. Dazu wird während der Messung des Signals der beobachteten Kerne die Resonanzfrequenz des Fremdkerns eingestrahlt, was einen häufigen Niveau-Übergang der Fremdkern-Spins verursacht.

Mehrfachresonanzen erfordern die Einstrahlung mehrerer Kernresonanz-Frequenzen während eines Experimentes. Doppelresonanz im engeren Sinne liegt vor, wenn es durch Einstrahlung der Resonanzfrequenz zweier Kerne, z. B. ^1H und ^{13}C zu einer Übertragung von Polarisation (*polarization transfer*) oder zu Kohärenz (*coherence transfer*) zwischen den beiden Spinsystemen kommt. Bei einem vereinfachten Bild entspricht die Polarisierung der Magnetisierung in z -Richtung des ungestörten äußeren Magnetfeldes (unterschiedliche Besetzung der Zeeman-Niveaus) und die Kohärenz der transversalen Magnetisierung nach einem $\pi/2$ -Impuls. Quantenmechanisch werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten durch die Diagonalelemente und die Übergänge (Kohärenzen) durch die Nichtdiagonalelemente der Spin-Dichtematrix beschrieben.

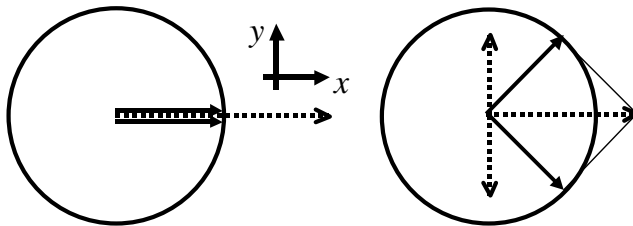


Abb. 4.15 Ausbildung der Antiphasen-Kohärenz von I -Spins ($I = 1/2$) unter dem Einfluss einer J -Kopplung der I -Spins mit S -Nachbarspins ($S = 1/2$). Die Abbildung zeigt $t = 0$ auf der linken und $t = 1/4J$ auf der rechten Seite.

Der Kohärenztransfer setzt die Ausbildung einer Antiphasen-Kohärenz voraus, die durch J -Kopplung zweier Spins entsteht. Abbildung 4.15 zeigt, wie I_x in $I_x \cos \pi J t + 2I_y S_z \sin \pi J t$ übergeht, wobei sich wegen $S_z = \pm 1/2$ (α - und β -Einstellungen der S -Spins sind etwa gleich wahrscheinlich) die Antiphasen-Kohärenz ausbildet. Dieser Übergang lässt sich auch mit dem Produktoperatorformalismus beschreiben. Er hat in der NMR eine ähnliche Funktion, wie die komplexe Wechselstromrechnung in der Elektrizitätslehre. Man kann den theoretischen Hintergrund ruhig aus den Augen verlieren, wenn man die Regeln beherrscht. Die wichtigsten Umformungen von Produktoperatoren unter dem Einfluss von Impulsen, skalarer Kopplung und chemischer Verschiebung können in wenigen Zeilen aufgeschrieben werden (siehe z. B. Ernst, Bodenhausen, Wokaun oder im Original O.W. Sørensen, G.W. Eich, M.H. Levitt, G. Bodenhausen, R.R. Ernst, Progress in NMR Spectr. 16 (1983) 163):

Ein Impuls (Resonanzfrequenz der Kerne I und gegebenenfalls auch S) mit dem Drehwinkel β und der Phase x oder y (oberes Vorzeichen bzw. vorangestellter Index für die Phase x , unteres Vorzeichen bzw. nachgestellter Index für die Phase y) transformiert

$$I_{x,y} \rightarrow I_{x,y}, \quad (4.42)$$

$$I_{y,x} \rightarrow I_{y,x} \cos \beta \pm I_z \sin \beta, \quad \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow \pm I_z, \quad (4.43)$$

$$I_z \rightarrow I_z \cos \beta \mp I_{y,x} \sin \beta, \quad \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow \mp I_{y,x}, \quad (4.44)$$

$$2I_x S_z \rightarrow -2I_{x,z} S_{y,x}, \quad \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow -2I_{x,z} S_{y,x}, \quad (4.45)$$

$$2I_y S_z \rightarrow -2I_{z,y} S_{y,x}, \quad \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow -2I_{z,y} S_{y,x}. \quad (4.46)$$

$I_{x,y}$ bzw. $S_{x,y}$ stehen für Ein-Spin-Kohärenzen und $I_{x,y}S_{x,y}$ für Zwei-Spin-Kohärenzen. Der Index z beschreibt die Magnetisierungen. Gemischte Indizes stehen für Antiphasen-Kohärenzen. Gleichungen (4.45-4.46) setzen voraus, dass Impulse mit den entsprechenden Phasen gleichzeitig auf die I - und S -Spinsysteme einwirken. Die mit der x -Phase wirkenden Impulse transformieren nach G (4.45) Antiphasen-Kohärenz in Zwei-Spin-Kohärenzen; mit der y -Phase wird eine Antiphasen-Kohärenz der I -Kerne in eine Antiphasen-Kohärenz der S -Kerne übertragen. In G (4.46) haben sind bei den jeweiligen Impulsphasen die Wirkungen ausgetauscht.

Unter dem Einfluss der skalaren Kopplung (πJtI_zS_z) transformieren sich (oberes Vorzeichen für den ersten Index):

$$I_z \rightarrow I_z \quad (4.47)$$

$$2I_xS_y \rightarrow 2I_xS_y \quad (4.48)$$

$$I_{x,y} \rightarrow I_{x,y}\cos\pi Jt \pm 2I_{y,x}S_z\sin\pi Jt \quad \text{für } Jt = \frac{1}{2} \rightarrow \pm 2I_{y,x}S_z \quad (4.49)$$

$$2I_{x,y}S_z \rightarrow 2I_{x,y}S_z\cos\pi Jt \pm I_{y,x}\sin\pi Jt \quad \text{für } Jt = \frac{1}{2} \rightarrow \pm I_{y,x} \quad (4.50)$$

Unter dem Einfluss der chemischen Verschiebung (ΩtI_z) transformiert sich

$$I_z \rightarrow I_z \quad (4.51)$$

$$I_{x,y} \rightarrow I_{x,y}\cos \Omega t \pm I_{y,x}\sin\Omega t. \quad (4.52)$$

Zweidimensionale (2D) NMR, Doppelresonanz und Entkopplung sollen am Beispiel des in Abbildung 4.16 dargestellten Experiments H,C-COSY (engl. *correlated spectroscopy*), auch HETCOR (engl. *heteronuclear correlation*) genannt, demonstriert werden. Die freie Induktion der ^{13}C -Kerne ist als Funktion von t_2 aufgezeichnet und Fourier-transformiert worden. Die ω_2 -Skala enthält deshalb die chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne. Mehrere solcher Spektren werden für wachsende Werte von t_1 aufgenommen und dann nach t_1 in die zweite Dimension Fourier-transformiert. Da sich während der Zeit t_1 die chemische Verschiebung der ^1H -Kerne entwickelt hat, ist diese auf der ω_1 -Skala dargestellt. Im 2D-Spektrum der ^1H - ^{13}C -Verschiebungskorrelation entstehen Kreuzsignale nur für die ^1H - ^{13}C -Anordnungen, die unmittelbar benachbart sind. Das ist eine wesentliche Hilfe für die Zuordnung der Signale und damit für die Strukturaufklärung komplizierter Verbindungen. Abbildung 4.16 (Abb. 5 aus H. Kessler, M. Gehrke und Ch. Griesinger, Angew. Chem. 100 (1988) 507) demonstriert die Aufteilung der Zeitskala in Präparation (für dieses Experiment ist das nur die Zeit des ersten $\pi/2$ -Impulses), Evolution (t_1), Magnetisierungstransfer ($2t_1$) und Detektion (t_2).

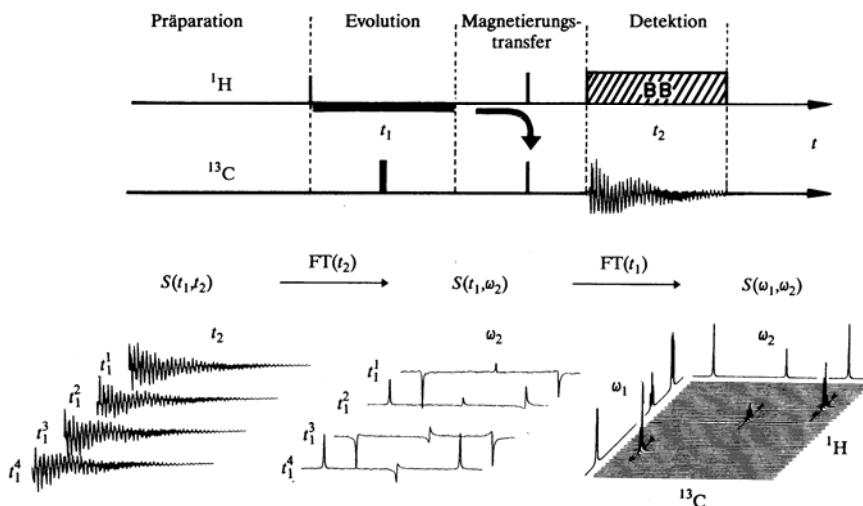


Abb. 4.16 Prinzipielle Darstellung des H,C-COSY-Experiments von Kessler u. a. Man beachte die Intensitätsveränderungen der Kohlenstoffsignale nach der ersten Fourier-Transformation, in der die Evolution der Protonenmagnetisierung während t_1 enthalten ist.

In der folgenden Beschreibung der Spindynamik des HETCOR-Experiments entspricht I den ^1H und S den ^{13}C -Spins. Unter dem Einfluss der chemischen Verschiebung der ^1H -Kerne geht während der Zeit t_1 der Produktoperator I_x in $I_x \cos \Omega_I t + I_y \sin \Omega_I t$ über, vgl. G (4.52). Während der Zeit t_2 wirkt die chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne mit Ω_S analog auf die S -Spins. Der Einfluss der Impulse und der J -Kopplung auf das Spinsystem wird in der nachfolgenden Darstellung beschrieben. Abb. 4.17 setzt voraus, dass die Impulsbreiten kurz gegen t_1 , t_J und t_2 sind.

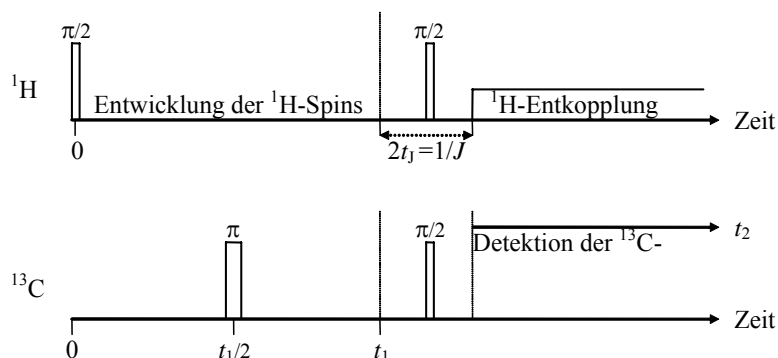


Abb. 4.17 Impulse und Zeitskalen im H,C-COSY-Experiment.

Der erste Impuls (Präparierimpuls) wirkt nur auf die I -Spins und hat eine alternierende Phase:

$$I_z \xrightarrow{\pi/2_{\pm y}(I)} \pm I_x \quad (4.53)$$

Das heißt, dass in denen für eine Signalakkumulation aufeinanderfolgenden Experimenten die Phase des Präparierimpulses um jeweils 180° gedreht wird. Wir werden noch zeigen, dass damit bei alternierender Phasengleichrichtung der FID des Signals der S -Spins einige unerwünschte Signalbeiträge wegfallen.

$$\pm I_x \xrightarrow{J_{H-C}} \pm I_x \cos \pi J t \pm 2 I_y S_z \sin \pi J t \quad (4.54)$$

Unter dem Einfluss der J -Kopplung entwickelt sich nach G (4.49) eine Antiphasen-Kohärenz. Außerdem entwickelt sich die sehr wichtige aber in den Gleichungen nicht dargestellte chemische Verschiebung der I -Spins.

$$I_x \cos \pi J t + 2 I_y S_z \sin \pi J t \xrightarrow{\pi_x(S)} \quad (4.55)$$

$$I_x \cos \pi J t + 2 I_y (-S_z) \sin \pi J t = I_x \cos \pi J (-t) + 2 I_y S_z \sin \pi J (-t)$$

Der auf die S -Spins wirkende π -Impuls invertiert zur Zeit $t = t_1/2$ alle Besetzungen der S -Spins, d.h. α und β werden ausgetauscht. Damit ändert sich das Vorzeichen von S_z . Gleichung (4.55) macht ersichtlich, dass infolge der "Zeitumkehr" aller AX-Wechselwirkungen diese zur Zeit t_1 aufgehoben sind. Da der π -Impuls jedoch nicht auf die I -Spins gewirkt hat, ist $\pm I_x$ erhalten geblieben und die Entwicklung der chemischen Verschiebung der I -Kerne nach G (4.52) setzt sich in der gesamten Zeitperiode t_1 fort. Infolge der Inhomogenität des Hochfrequenzfeldes wirkt der Impuls in der Mitte der Spule zwar als π -Impuls, am Rande der Spule spürt ein geringen Anteil von Kernen in einer Probe, die länger als die Spule ist, jedoch nur einen $\pi/2$ -Impuls, wodurch eine geringe transversale Magnetisierung entsteht. Diese wird jedoch bei phasenempfindlicher Gleichrichtung mit alternierender Phase ausgemittelt.

Nach der Evolutionsperiode entwickelt sich im Zeitraum zwischen t_1 und $t_1 + t_J$ für $J t_J = 1/2$ die maximale Antiphasen-Kohärenz, siehe G (4.49):

$$\pm I_x \xrightarrow{J_{H-C}(t_J = \frac{1}{2J})} \pm 2 I_y S_z \quad (4.56)$$

Der zweite $\pi/2$ -Impuls wird sowohl auf die ^1H als auch auf die ^{13}C -Kerne eingestrahlt. Dadurch wird gemäß G (4.46) Antiphasen-Kohärenz vom ^1H - auf das ^{13}C -Spinsystem übertragen:

$$\pm 2I_y S_z \xrightarrow{\pi/2_x(I,S)} \mp 2I_z S_y \quad (4.57)$$

Im anschließenden zweiten Zeitintervall t_1 geht die nicht beobachtbare Antiphasen-Kohärenz der ^{13}C -Kerne in beobachtbare transversale Magnetisierung der ^{13}C -Kerne über (siehe G (4.50), wobei I und S vertauscht sind):

$$\mp 2I_z S_y \xrightarrow{J_{\text{C-H}}} \pm S_x \quad (4.58)$$

Danach entwickelt sich S_x während t_2 unter dem ausschließlichen Einfluss des äußeren Feldes bzw. der ^{13}C - ^{13}C -Wechselwirkungen, da durch starke Einstrahlung der ^1H -Frequenz, deren Spins ständig umgeklappt werden und deshalb im Zeitmittel keinen Einfluss auf die ^{13}C -Spins haben. Die Detektion erfolgt mit alternierender Phase. Dadurch fällt neben dem Signalanteil von der Inhomogenität des π -Impulses auch der nicht in obige Betrachtungen einbezogene Anteil S_z , der durch den zweiten $\pi/2$ -Impuls in transversale Magnetisierung S_x überführt worden ist, heraus.

4.8 Bildgebende NMR-Verfahren

MR (Magnetische Resonanz)-Tomographie, auch *NMR Imaging* oder *magnetic resonance imaging* (MRI) genannt, ist ein auf NMR basierendes bildgebendes Verfahren. Durch die optionelle Zusatzausrüstung des MR-Scanners mit einem Zusatzgerät (Mehrkosten etwa 1 Mio €) kann damit auch orts aufgelöste Spektroskopie gemacht werden. Anwendungen in der Medizin haben eine so große Bedeutung erlangt, dass das Prinzip der Tomographie ohne Spektroskopie hier behandelt wird.

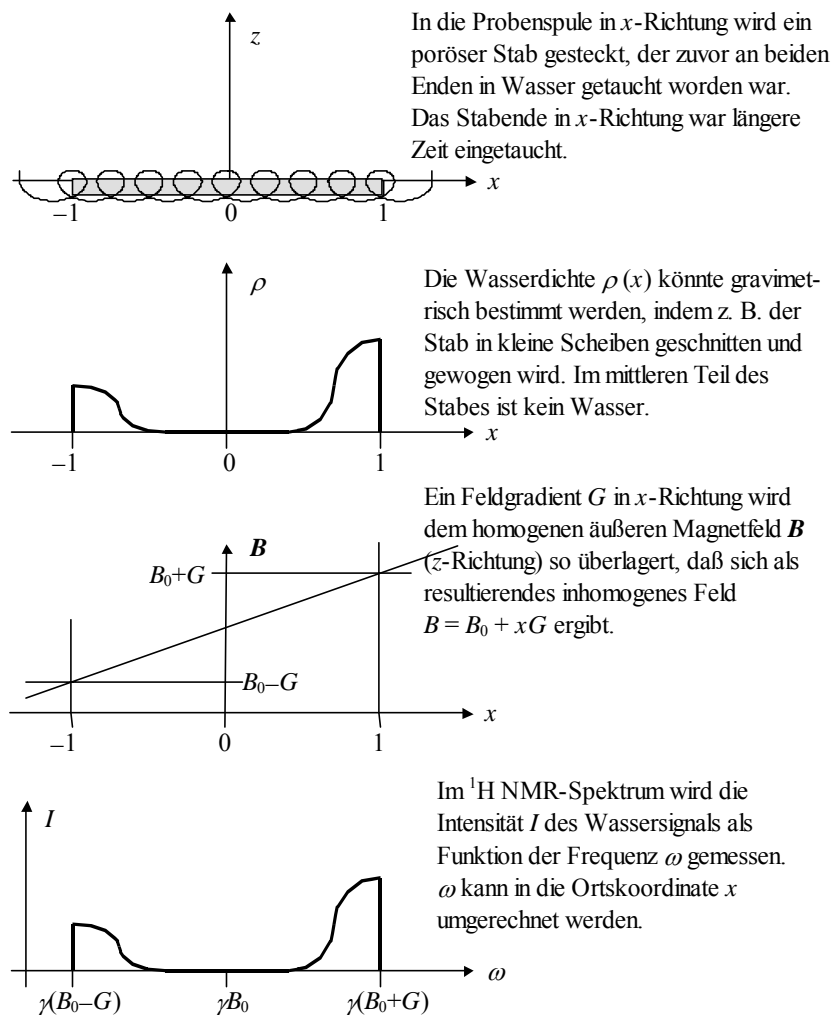


Abb. 4.18 Das eindimensionale Messprinzip der MR-Tomographie.

Dreidimensionale Messungen erfordern Gradientenspulen, die dreidimensionale orthogonale Gradienten erzeugen und innerhalb kurzer Zeit (1 ms) an- oder abgeschaltet werden können. Während des Anliegens eines Gradienten in z -Richtung wird ein selektiver $\pi/2$ -Impuls angelegt, der in einer ausgewählten Ebene senkrecht zur z -Richtung die Magnetisierung M pro mol aus der z -Richtung in die x - y -Ebene umklappt. Für das Signal im Zeitbereich gilt dann

$$S(t) = \iint dx dy M \rho(x, y) \exp(irk) f(T_1, T_2), \quad (4.59)$$

wobei $\rho(x, y)$ die Protonendichte in mol pro Volumen, $k(t) = \gamma \int G(t) dt$ mit $G(t)$ als Feldgradientenvektor und $f(T_1, T_2)$ Exponentialfunktionen der Relaxationszeiten sind. Das Bild wird nun in der k -Ebene durch festen x - und in aufeinander folgenden Experimenten variierten y -Gradienten abgetastet, wobei der y -Gradient nur zwischen den beiden HF-Impulsen der Hahn-Echo-Impulsfolge anliegt. Eine zweifache Fourier-Transformation von $S(t)$ nach k_x und k_y ergibt die Dichtefunktion für ausgewähltes z in der x - y -Ebene.

Abb. 4.19 Die Abtastung der k -Ebene. E bezeichnet die Entwicklung und N den Nachweisweg.

In Abbildung 4.19 beschreibt E die Entwicklung, bei der G_x negativ und G_y positiv gewählt wurde. N ist der Nachweisweg, bei dem $G_y = 0$ und G_x positiv sind. HF-Impulse, Gradientenimpulse und Zeitsignal sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

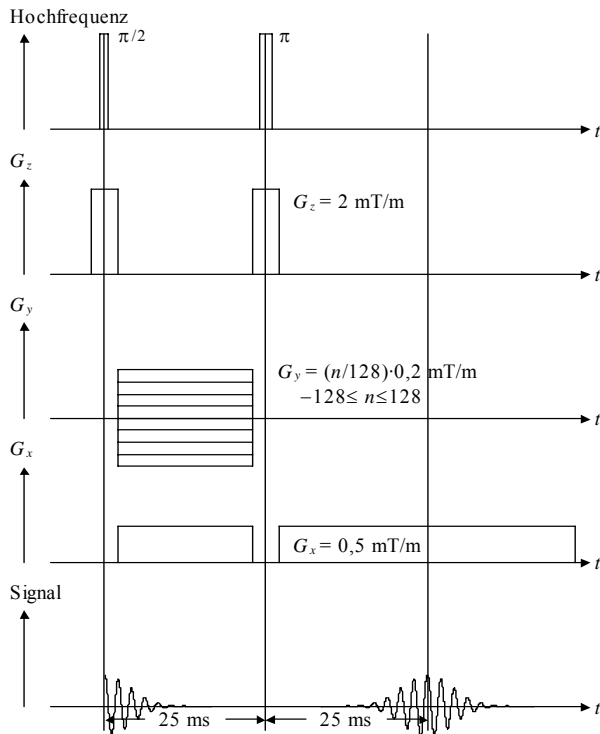
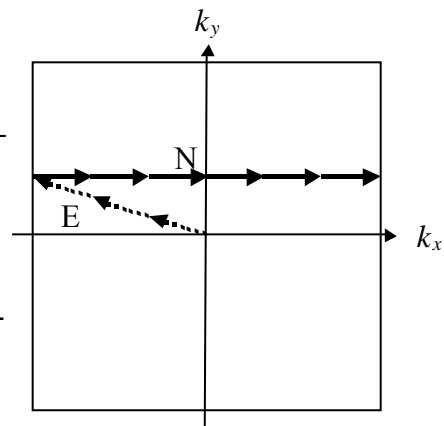


Abb. 4.20 Impuls- und Gradientenprogramm für MR-Tomographie. Dieses Programm ist für die Erläuterung des Prinzips gut geeignet, wird aber in der Praxis kaum verwendet.

Die bisherige Diskussion vernachlässigt die Relaxation während der Entwicklungs- und Nachweisperiode. Das Signal ist proportional zur Dichte der Kerne, z.B. $^1\text{H}/\text{cm}^3$. Relaxationseffekte verursachen eine Verringerung der Signalintensität und können zur Erzeugung von Kontrasten ausgenutzt werden. Bei 0,15 Tesla gilt z. B. für, dass gesunde Leber ein ^1H NMR-Signal mit einer longitudinalen Relaxationszeit von $T_1 \approx 250$ ms hat, während die Leber-Metastase $T_1 \approx 750$ ms ergibt. Um das Signal der gesunden Leber auszublenden, könnte der Impulsgruppe ein π -Impuls mit einem Abstand von $(250 \cdot \ln 2)$ ms, siehe Kap. 4.3, vorgeschaltet werden. Auch unterschiedliche transversale Relaxationszeiten, wie gesundes Gehirn: $T_2 \approx 100$ ms, Gehirn-Tumor: $T_2 \approx 200$ ms, ergeben bei Variation des Impulsabstands des Hahn-Echo unterschiedliche Kontraste.

4.9 Literatur

- Abraham A.: The Principle of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, 1978
- Bigler P.: NMR Spectroscopy: Processing Strategies, Wiley-VCH Weinheim 1997
- Braun S., Kalinowski H.-O., Berger S.: 150 and More Basic NMR Experiments, Wiley-VCH Weinheim 1998
- Breitmaier E., Voelter W.: Carbon-13 NMR Spectroscopy, VHC Verlagsgesellschaft Weinheim 1987
- Callaghan: Principles of NMR microscopy, Clarendon Press, 1991
- Canet, D.: NMR-Konzepte und Methoden, Springer-Verlag, 1994, ISBN 3-540-58204-5
- Croasmun, W.R. and R.M.K. Carlson: Two-Dimensional NMR Spectroscopy, VCH, 1994, ISBN 1-560981-664-3
- Duer M. (ed.): Solid-state NMR, Blackwell Science, 2002, 0-632-05351-8
- Dybowski C., Lichter R.L.: NMR Spectroscopy Techniques, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987
- Ernst R.R., Bodenhausen G. and Wokaun A.: Principles of NMR in One and Two Dimensions, Oxford University Press, 1986
- Freemann R.: A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, 1987
- Friebolin H.: Basic One- and Two-Dimensional NMR-Spectroscopy, Wiley-VCH Weinheim, 1993
- Fukushima E. Roeder S.B.W.: Experimental Pulse NMR, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1981
- Fyfe C.A.: Solid State NMR for Chemists, C.F.C. Press, 1983
- Gerstein B.C., Dybowski C.R.: Transit Techniques in NMR of Solids, Academic Orlando, 1985
- Günther H.: NMR Spektroskopie (¹H NMR), Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1983
- Haeberlen U.: High Resolution NMR in Solids, Academic Press, 1976
- Harris R.K.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, 1986
- Hennel, J.W.; Klinowski, J.: Fundamentals of NMR, Longman, Essex 1993, 288 S., ISBN 0 582 06703 0
- Hesse M., Meier H., Zeeh B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987
- Keeler J.: Understanding NMR Spectroscopy, Wiley, 2005
- Kitamaru R.: Nuclear Magnetic Resonance, Principles and Theory, Elsevier, 1990
- Kleinpeter E., Borsdorf R.: ¹³C-NMR in der organischen Chemie, Akademie Verlag, 1981
- Mehring M.: Principles of High Resolution NMR in Solids, Springer-Verlag, 1983
- Michel D.: Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz, Akademieverlag, 1982
- Poole C.P. and Forach H.A.: Theory of Magnetic Resonance, Wiley 1987
- Rahman A.: One and Two Dimensional NMR Spectroscopy, Elsevier, 1989
- Sanders J.K.M. and Hunter B.K.: Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, 1987
- Schraml J., Bellama J.M.: Two-Dimensional NMR Spectroscopy, John Wiley, 1988
- Slichter C.P.: Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, 1989
- Weber U., Thiele H., Hägele G.: NMR-Spectroscopy: Modern Spectral Analysis, Wiley-VCH Weinheim

MRT in Medizin:

- M.T. Vlaardingerbroek, J.A. den Boer: Magnetresonanzbildgebung, Springer 2004, ISBN 3 540 20028 2
(anspruchsvolles Buch mit sowohl theoretischen als auch techn. Grundlagen)
- R.H. Hashemi, W.G. Bradley: MRI the Basics; Williams & Wilkins 1997, (sehr einfache Einführung in die Grundlagen, mit Übungen)
- C. Westbrook, C. Kaut: MRI in Practice; Blackwell Science 1998 (gutes Buch zum Lernen auch der klinisch-praktischen Aspekte; mit Übungen und Fragen)
- L. Dilcher, M. Venator, S.Dilcher: Kleines Handbuch der Kernspintomographie; Edwin Ferger Verlag 1997; ISBN 3-931219-02-X (recht kompakte und anschauliche Darstellung der wichtigen Grundlagen und Methoden durch insbes. gute Grafiken, allerdings mit teilweise albernen Zwischentexten)
- M. NessAiver: All you really need to know About MRI Physics; Simply Physics, Baltimore 1997, ISMN 0-9660982-0-X (sehr gutes, kompaktes Kompendium mit sehr anschaulichen Graphiken, ohne sehr viel Text; direkt als Vorlesung verwendbar)
- David D. Stark, William G. Bradley, et al: Magnetic Resonance Imaging (3-Volume Set, Standardwerk, umfassend aber unbezahlbar)