

1 Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

1.1 Einführung

1946 gelang den beiden Arbeitsgruppen Bloch, Hansen und Packard sowie Purcell, Torrey und Pound unabhängig voneinander der erste Nachweis von Kernresonanz-Signalen. Für die Entdeckung wurden Bloch und Purcell 1952 gemeinsam mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Seither entwickelte sich die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) zu einem für Chemiker, Biochemiker, Biologen, Physiker und neuerdings auch für Mediziner unentbehrlichen Werkzeug. Wie gerade die neuen Verfahren der letzten Jahre beweisen, ist die Entwicklung auch nach über 40 Jahren noch längst nicht abgeschlossen.

Dieses Buch will eine Antwort darauf geben, weshalb die NMR-Spektroskopie speziell für den Chemiker zur (vielleicht) wichtigsten spektroskopischen Methode wurde.

Hauptanwendungsgebiet der NMR-Spektroskopie ist die Strukturaufklärung von Molekülen. Um die entsprechenden Informationen zu gewinnen, mißt, analysiert und interpretiert man hochaufgelöste NMR-Spektren, die von niederviskosen Flüssigkeiten aufgenommen wurden. Wir beschränken uns im folgenden auf diese sogenannte *hochauflösende* NMR-Spektroskopie. Untersuchungen an Festkörpern sind zwar ebenfalls möglich, doch erfordern sie völlig andere Aufnahmetechniken und zum Teil eine andere Interpretation.

Unser Hauptinteresse gilt vor allem Protonen (^1H) und Kohlenstoffkernen (^{13}C), da deren Resonanzen für die Strukturaufklärung organischer Moleküle am wichtigsten sind. Beispiele für ^1H -NMR-Spektren begegnen uns im Kapitel über *in vivo*-Untersuchungen. Aber auch die Aufnahme von NMR-Signalen anderer Kerne, die wir im Rahmen dieses Buches nicht behandeln werden, stellt heute kein Problem mehr dar.

Zum Verständnis der NMR-Spektroskopie müssen wir zunächst lernen, wie sich Kerne mit einem Kerndrehimpuls P und einem magnetischen Moment μ in einem statischen Magnetfeld verhalten. Im Anschluß werden wir das NMR-Experiment, die verschiedenen Meßmethoden und die spektralen Parameter diskutieren.

1.2 Kerndrehimpuls und magnetisches Moment

Die meisten Kerne haben einen Kern- oder Eigendrehimpuls P . In der klassischen Vorstellungsweise rotiert der kugelförmig angenommene Atomkern um eine Kernachse. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, daß dieser Drehimpuls wie so viele atomare Größen gequantelt ist:

$$P = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (1-1)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum ($= 6.6256 \cdot 10^{-34}$ Js; $h = h/2\pi$) und I die Drehimpuls- oder Kernspinkquantenzahl, vereinfacht als Kernspin bezeichnet. Der Kernspin kann die Werte $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ bis 6 annehmen (siehe auch Tab. 1-1). Weder die Werte von I noch von P lassen sich bis jetzt theoretisch voraussagen.

Tabelle 1-1.

Kernspin, natürliche Häufigkeit, Meßfrequenz und gyromagnetisches Verhältnis γ^* einiger für die NMR-Spektroskopie wichtiger Kerne.

Kern-Isotop	Spin I	natürliche Häufigkeit [%]	NMR-Frequenz [MHz] ($B_0 = 2.3488 \text{ T}$)	gyromagnetisches Verhältnis γ^* [$10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
^1H	1/2	99.98	100.000	26,7519
^2H	1	0.016	15.351	4,1066
$^3\text{H}^a$	1/2	—	106.663	28,535
^{10}B	3	19.58	10.746	2,8746
^{11}B	3/2	80.42	32.084	8,5843
^{12}C	0	98.9	—	—
^{13}C	1/2	1.108	25.144	6,7283
^{14}N	1	99.63	7.224	1,9338
^{15}N	1/2	0.37	10.133	— 2,712
^{16}O	0	99.96	—	—
^{17}O	5/2	0.037	13.557	— 3,6279
^{19}F	1/2	100	94.077	25,181
^{29}Si	1/2	4.70	19.865	— 5,3188
^{31}P	1/2	100	40.481	10,841

^a γ^* -Werte aus [1]. ^{14}N , ^{15}H ist radioaktiv.

Mit dem Drehimpuls P ist ein magnetisches Moment μ verknüpft. Beides sind vektorielle Größen, die einander proportional sind:

$$\mu = \gamma P \quad (1-2)$$

γ , die Proportionalitätskonstante, ist für jedes Isotop der verschiedenen Elemente eine charakteristische Konstante und heißt gyromagnetisches oder auch magnetogyrisches Verhältnis. Von γ hängt die Nachweisempfindlichkeit eines Kernes im NMR-Experiment ab: Kerne mit großem γ werden als empfindlich, solche mit kleinem γ als unempfindlich bezeichnet.

Mit den Gleichungen (1-1) und (1-2) erhält man für das magnetische Moment μ :

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (1-3)$$

Kerne mit dem Kernspin $I=0$ haben folglich kein magnetisches Kernmoment. Für unsere Betrachtungen ist besonders wichtig, daß das Kohlenstoff-Isotop ^{12}C und das Sauerstoff-Isotop ^{16}O zu diesen Kernen gehören – das heißt, die Hauptbausteine organischer Verbindungen sind NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Für die meisten Kerne zeigen Kernimpulsvektor P und magnetisches Moment μ in die gleiche Richtung, sie sind parallel. In einigen Fällen, beispielsweise bei ^{15}N und ^{29}Si (und auch beim Elektron!), stehen sie jedoch antiparallel. Auf die Folgen dieser Tatsache werden wir in Kapitel 10 eingehen.

1.3 Kerne im statischen Magnetfeld

1.3.1 Richtungsquantelung

Wird ein Kern mit dem Drehimpuls P und dem magnetischen Moment μ in ein statisches Magnetfeld B_0 gebracht, orientiert sich der Drehimpuls im Raum so, daß seine Komponente in Feldrichtung, P_z , ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von $\hbar$ ist:

$$P_z = m \hbar \quad (1-4)$$

m ist die magnetische Quantenzahl oder Orientierungsquantenzahl und kann folgende Werte annehmen: $m = I, I-1, \dots, -I$.

Wie sich leicht abzählen läßt, gibt es $(2I+1)$ verschiedene m -Werte und somit entsprechend viele Einstellmöglichkeiten von Drehimpuls und magnetischem Moment im Magnetfeld. Man bezeichnet dieses Verhalten der Kerne im Magnetfeld als **Richtungsquantelung**. Für Protonen und ^{13}C -Kerne mit $I = 1/2$ ergeben sich zwei m -Werte ($+1/2$ und $-1/2$); für Kerne mit $I=1$, wie bei ^2H und ^{14}N , dagegen drei ($m=+1, 0$ und -1) (Abb. 1-1).

Mit den Gleichungen (1-2) und (1-4) erhält man die Komponenten des magnetischen Momentes in Feldrichtung z :

$$\mu_z = m \gamma \hbar \quad (1-5)$$

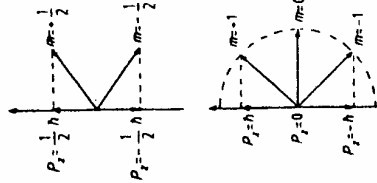


Abbildung 1-1.
Richtungsquantelung des Drehimpulses P im Magnetfeld für Kerne mit $I = 1/2$ und 1.

In der klassischen Betrachtungsweise präzedieren die Kerndipole um die z -Achse, die der Richtung des Magnetfeldes entspricht – sie benehmen sich wie Kreisel (Abb. 1-2). Die Präzessions- oder Larmor-Frequenz ν_L ist hierbei der magnetischen Flußdichte B_0 proportional:

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \right| \quad (1-6)$$

Im Unterschied zum klassischen Kreisel sind aber für einen präzedierenden Kerndipol wegen der Richtungsquantelung nur bestimmte Winkel erlaubt. Für das Proton mit $I = 1/2$ beträgt dieser Winkel beispielsweise $54^\circ 44'$.

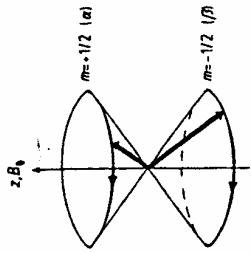


Abbildung 1-2.
Doppelprezeensionskegel für Kerne mit dem Kernspin $I = 1/2$; der halbe Öffnungswinkel des Kegels beträgt $54^\circ 44'$.

1.3.2 Energie der Kerne im Magnetfeld

Die Energie eines magnetischen Dipols in einem Magnetfeld der magnetischen Flußdichte B_0 beträgt

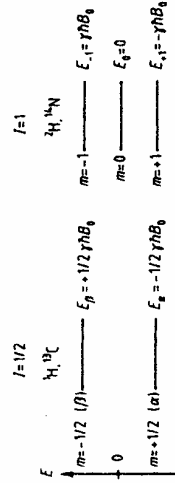
$$E = -\mu_z B_0 \quad (1-7)$$

Damit ergeben sich für einen Kern mit $(2I+1)$ Orientierungsmöglichkeiten auch $(2I+1)$ Energiezustände, die sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus. Aus Gleichung (1-5) folgt:

$$E = -m \gamma \hbar B_0 \quad (1-8)$$

Für das Proton und den ^{13}C -Kern – für beide ist $I = 1/2$ – erhält man im Magnetfeld entsprechend der beiden m -Werte $+1/2$ und $-1/2$ zwei Energiewerte. Ist $m = +1/2$, steht μ_z parallel zur Feldrichtung, wobei dies der energetisch günstigsten Anordnung entspricht; bei $m = -1/2$ steht μ_z dagegen antiparallel. In der Quantenmechanik wird der Zustand $m = +1/2$ durch die hier nicht näher spezifizierte Spinfunktion α beschrieben, der Zustand $m = -1/2$ durch die Spinfunktion β .

Für Kerne mit $I = 1$ wie ^2H und ^{14}N gibt es drei m -Werte ($+1, 0$ und -1) und folglich drei Energieniveaus (Abb. 1-3).



Der Energieunterschied zweier benachbarter Energieniveaus beträgt:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-9)$$

Abbildung 1-3.
Energieniveauschemata für Kerne mit $I = 1/2$ (links) und mit $I = 1$ (rechts).

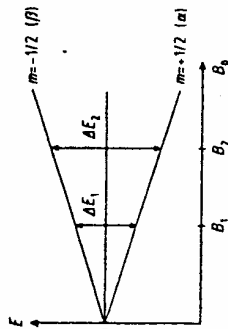


Abbildung 1-4.
Energieunterschiede (ΔE) zweier benachbarter Energieniveaus in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte B_0 .

1.3.3 Besetzung der Energieniveaus

Wie verteilen sich die Kerne in einer makroskopischen Probe (dem NMR-Probenröhrchen) im thermischen Gleichgewicht auf die verschiedenen Energiezustände? Hierüber gibt die Boltzmann-Statistik Auskunft. Für Kerne mit $I = 1/2$ sei N_0 die Zahl der Kerne im energiereicheren Niveau, N_a die der Kerne im energieärmeren Niveau, dann ist:

$$\frac{N_0}{N_a} = e^{-\Delta E/k_B T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad (1-10)$$

k_B = Boltzmann-Konstante = $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
 T = absolute Temperatur in K

Da für Protonen – und auch für alle anderen Kerne – der Energieunterschied ΔE sehr klein ist im Vergleich zur mittleren Energie der Wärmebewegung ($k_B T$), sind die meisten Niveaus nahezu gleichbesetzt. Der Überschuss im energieärmeren Niveau liegt nur im Bereich von tausendstel Promille (ppm).

Zahlenbeispiel für Protonen:

- Bei einer magnetischen Flussdichte von $B_0 = 1,41 \text{ T}$ (Messfrequenz 60 MHz) beträgt der Energieunterschied ΔE nach Gleichung (1-9): $\Delta E \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ J mol}^{-1}$ (oder $\approx 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ cal mol}^{-1}$).
- Den für die Berechnung erforderlichen γ -Wert entnehmen wir Tabelle 1-1, oder wir berechnen ihn im Vorgriff auf Abschnitt 1.4.1 nach Gleichung (1-12).

Damit ergibt sich für eine Temperatur von 300 K:

$$N_0 \approx 0,9999904 N_a$$

Bei $B_0 = 7,05 \text{ T}$ (Messfrequenz 300 MHz) ist der Unterschied größer: $N_0 \approx 0,99995 N_a$.

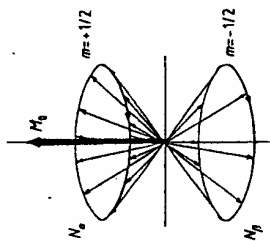


Abbildung 1-5.
Verteilung von $N (= N_a + N_b)$ Kernen auf dem Doppelpräzessionskegel. Da $N_a > N_b$ resultiert eine makroskopische Magnetisierung M_0 .

Im klassischen Bild präzessieren die Kerne mit $I = 1/2$ (^1H und ^{13}C) auf einem Doppelpräzessionskegel um die Feldrichtung z (Abb. 1-5). Summiert man die z -Komponenten aller magnetischen Kernmomente einer Probe, so ergibt sich eine makroskopische Magnetisierung M_0 in Feldrichtung, da N_a größer als N_b ist. M_0 spielt bei der Beschreibung aller Impuls-Experimente eine wichtige Rolle.

1.4 Grundlagen des Kernresonanz-Experimentes

1.4.1 Resonanzbedingung

Im Kernresonanz-Experiment werden Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus induziert, indem die Kerne mit einem Zusatzfeld B_1 der richtigen Energie, das heißt, mit einer elektromagnetischen Welle der richtigen Frequenz ν_1 , bestrahlt werden. Dabei tritt die magnetische Komponente der Welle mit den Kerndipolen in Wechselwirkung.

Betrachten wir die Protonen einer Chloroformlösung (CHCl_3): Für diesen Fall gilt das linke Energieniveauschema in Abbildung 1-3. Übergänge zwischen den Niveaus sind möglich, wenn die Frequenz ν_1 so gewählt ist, daß Gleichung (1-11) erfüllt ist

$$h \nu_1 = \Delta E \quad (1-11)$$

Die Übergänge vom energieärmeren ins energiereichere Niveau entsprechen einer Energieabsorption, umgekehrte einer Energieemission. Beide sind möglich und auch gleich wahrscheinlich. Jeder Übergang ist mit einer Umkehr der Kernspin-Orientierung verbunden. Wegen des Besetzungsüberschusses im energieärmeren Niveau überwiegt die Energieabsorption aus dem eingestrahlten Zusatzfeld. Dies wird als Signal gemessen, wobei die Intensität dem Besetzungsunterschied $N_a - N_b$ proportional ist und damit auch proportional der Gesamtzahl der Spins in der Probe, also der Konzentration. Bei Gleichbesetzung ($N_a = N_b$) kompensieren sich Absorption und Emission, und ein Signal ist nicht zu beobachten. Dieser Fall wird als Sättigung bezeichnet.

Aus den Gleichungen (1-9) und (1-11) folgt die Resonanzbedingung:

$$\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \right| \quad (1-12)$$

Der Ausdruck Resonanz ist auf die klassische Deutung des Phänomens zurückzuführen, denn Übergänge erfolgen nur dann, wenn die Frequenz der eingestrahnten elektromagnetischen Welle ν_1 und die Larmor-Frequenz ν_L übereinstimmen.

Bis jetzt betrachteten wir Kerne mit $I = 1/2$, für die es nur zwei Energieniveaus gibt. Welche Übergänge sind aber erlaubt, wenn mehr als zwei solcher Niveaus vorhanden sind wie bei Kernen mit $I \geq 1$ (Abb. 1-3, rechtes Schema) und den noch zu besprechenden gekoppelten Spinsystemen mit mehreren Kernen? Die Antwort liefert die Quantenmechanik: Erlaubt sind nur Übergänge, bei denen sich die magnetische Quantenzahl m um 1 ändert; man spricht daher auch von Einquantenübergängen.

$$\Delta m = \pm 1 \quad (1-13)$$

Übergänge finden demzufolge ausschließlich zwischen benachbarten Energieniveaus statt. Nach dieser Auswahlregel ist der Übergang eines ^{14}N -Kernes von $m = +1$ nach $m = -1$ verboten.

Obwohl wir gekoppelte Spinsysteme erst später behandeln werden, sei schon darauf hingewiesen, daß ein gleichzeitiges Umklappen zweier oder mehrerer Spins verboten ist. Zum Beispiel wären bei einem Zweispinsystem neben den Einquantenübergängen zwei weitere Übergangsmöglichkeiten denkbar: Die Kerne befinden sich beide im α -Zustand ($m = +1/2$) und gehen gleichzeitig in den β -Zustand ($m = -1/2$) über. Ein solcher Übergang wäre ein Doppelquantenübergang, da sich die Summe der magnetischen Quantenzahlen m um zwei ändert ($\Delta m = 2$). Oder aber ein Kern wechselt vom α - in den β -Zustand, während gleichzeitig der andere vom β - in den α -Zustand übergeht. Hier wäre $\Delta m = 0$, und der Übergang entspräche einem Nullquantenübergang. Nach Gleichung (1-13) sind derartige Doppel- und Nullquantenübergänge jedoch verboten.

1.4.2 CW-Spektrometer

Abbildung 1-6 zeigt den schematischen Aufbau eines einfachen NMR-Spektrometers, wie es im Prinzip schon von Bloch benutzt wurde. Es besteht aus einem Magneten (b), einem Sender (e) zur Erzeugung der Resonanzfrequenz und einem Empfänger (d) zum Nachweis der Resonanzsignale. Sender- und Empfängerspule sind senkrecht zueinander und senkrecht zur Magnetfeldrichtung z angeordnet. In der Substanzprobe (a) werden dann Übergänge induziert, wenn die Resonanzbedingung,

Gleichung (1-12), erfüllt ist. Dies ist technisch auf zweierlei Weise zu erreichen. Entweder man verändert

- die magnetische Flußdichte B_0 über Sweep-Spulen (c) bei konstanter Senderfrequenz ν_1
 - oder die Senderfrequenz ν_1 bei konstantem B_0 .
- Beide Verfahren, das *Feld-Sweep*- und das *Frequenz-Sweep-Verfahren*, sind in der Praxis verwirklicht.

Im Resonanzfall wird in der Empfängerspule (d) ein Signal induziert, das nach Verstärkung (f) auf einem Schreiber (h) registriert oder auf einem Oszilloskop (g) sichtbar gemacht wird. Bei beiden Verfahren wird das Spektrum Punkt für Punkt aufgezeichnet, während B_0 oder ν_1 kontinuierlich verändert werden. Im Angelsächsischen heißt das Verfahren daher *Continuous Wave* – kurz *CW-Verfahren*.

Nach diesem Prinzip arbeiteten bis ungefähr 1970 alle Geräte.

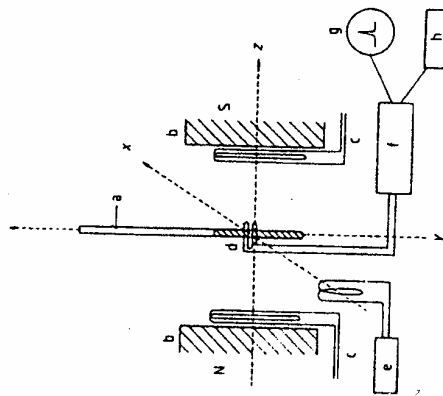


Abbildung 1-6. Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers, das nach dem Continuous Wave-(CW)-Verfahren arbeitet
a Substanzprobe; b Magnet; c Sweep-Spulen; d Empfänger; e Sender; f Verstärker; g Oszilloskop; h Schreiber.

NMR-Spektrometer sind aufwendige Meßinstrumente, denn sowohl an Homogenität und Stabilität des Magnetfeldes als auch an der Elektronik werden hohe Anforderungen gestellt.

In der Praxis werden Magnete mit magnetischen Flußdichten von 1.41 bis 14.09 T verwendet. Dies entspricht nach Gleichung (1-12) Meßfrequenzen von 60 bis 600 MHz für Protonen. In Tabelle 1-2 sind magnetische Flußdichten B_0 und Meßfrequenzen für einige der in der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie gängigen Spektrometer angegeben.

Bis zu einer magnetischen Flußdichte von 2.1 T werden die stationären Magnetfelder durch Dauer- oder Elektromagnete erzeugt. 2.35 T ausschließlich durch Elektromagnete. Höhere magnetische Flußdichten erreicht man nur noch mit Kryoma-

findlichen Kernen, wie ^1H , ^{19}F und ^{31}P . Kernen mit $I = 1/2$, großem magnetischem Moment und zudem hoher natürlicher Häufigkeit. Ein routinemäßiges Messen von unempfindlichen Kernen und von solchen mit geringer natürlicher Häufigkeit, beispielsweise ^{13}C , aber auch von sehr verdünnten Lösungen war zunächst ausgeschlossen. Um dies zu ermöglichen, mußten neue Geräte und Meßmethoden entwickelt werden.

Auf Seiten der Geräte ist vor allem der Einsatz von Kryomagneten zu nennen, mit denen wesentlich höhere Magnetfeldstärken und damit auch größere Empfindlichkeiten erreicht werden als mit Permanent- und Elektromagneten. Der entscheidende Fortschritt wurde jedoch durch die *Impuls-Spektroskopie* erreicht, deren Entwicklung mit dem stürmischen Fortschritt in der Computertechnik eng gekoppelt ist. Dieses Verfahren wird im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen, da es die Grundlage der modernen NMR-Spektroskopie ist.

1.5 Impuls-Verfahren

1.5.1 Impuls

Beim Impuls-Verfahren werden in der Meßprobe durch einen Hochfrequenzimpuls *gleichzeitig* alle Kerne einer Sorte angeregt, zum Beispiel sämtliche Protonen oder ^{13}C -Kerne. Was versteht man unter einem solchen Impuls, und wie erzeugt man ihn?

Ein Hochfrequenz-Generator arbeitet normalerweise bei einer festen Frequenz ν_1 . Wird er aber nur für eine kurze Zeit t_p eingeschaltet, erhält man einen Impuls, der nicht nur die Frequenz ν_1 enthält, sondern ein kontinuierliches Frequenzband, das symmetrisch zur Frequenz ν_1 liegt. Für die Anregung der Übergänge ist jedoch nur ein Teil des Frequenzbandes verwertbar, und dieser Teil ist in etwa $\nu_1 t_p^{-1}$ proportional. (Die mathematische Ableitung dafür ist in den Lehrbüchern der Mathematik zu finden (zum Beispiel in [2])). Bei NMR-Experimenten liegt die *Impulslänge* t_p in der Größenordnung von einigen μs (Abb. 1-7).

Die Wahl der Generatorfrequenz ν_1 ist durch B_0 und die zu untersuchende Kern-Sorte bestimmt. Um beispielsweise bei $B_0 = 1,41\text{ T}$ Protonenübergänge nachweisen zu können, muß die Generatorfrequenz 60 MHz betragen, zum Nachweis der ^{13}C -Resonanzen muß die Frequenz bei $15,1\text{ MHz}$ liegen. Welche Impulslänge für das Experiment notwendig ist, hängt von der Spektralbreite ab. So ist das Frequenzband ungefähr 10^5 Hz breit, wenn $t_p = 10^{-5}\text{ s}$ beträgt. Ist ν_1 richtig gewählt, sind in die-

ne Frequenzen in der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei verschiedenen magnetischen Flussdichten B_0 .

B_0 [T]	Resonanzfrequenzen [MHz]	^1H	^{13}C
1,41		60	15,1
1,88		80	20,1
2,11		90	22,63
2,35		100	25,15
4,70		200	50,3
5,87		250	62,9
7,05		300	75,4
9,40		400	100,6
11,74		500	125,7
14,09		600	150,9

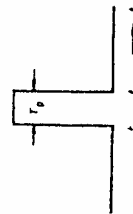


Abbildung 1-7.
Schematische Darstellung eines Impulses. Zur Zeit t_0 wird der Generator (Frequenz ν_1) eingeschaltet. Die Zeit t_1 wieder ausgeschaltet. Die Impulslänge t_p beträgt einige μs .

ten (Abb. 1-8).

Die Amplituden der Frequenzkomponenten eines Impulses nehmen mit dem Abstand von ν_1 ab. Im Experiment sollen jedoch alle Kerne – in Abbildung 1-8 sind dies ν_A und ν_B – möglichst gleich angeregt werden (siehe Abschnitt 1.6.3). Daher wählt man die Impulslänge immer so, daß das Frequenzband ein bis zwei Zehnerpotenzen größer ist als die interessierende Spektralbreite.

1.5.2 Klassische Beschreibung des Impuls-Experimentes

1.5.2.1 Impulswinkel

Betrachten wir den einfachsten Fall: eine Probe mit nur einer Kernsorte I , zum Beispiel die Protonen einer Chloroformlösung (CHCl_3). Wie in Abbildung 1-5 gezeigt, präzisieren die Kernmomente mit der Larmor-Frequenz ν_1 auf der Oberfläche eines Doppelkegels. M_0 ist die makroskopische Magnetisierung in Feldrichtung. Im NMR-Experiment wirkt der Impuls in x -Richtung auf die Substanzprobe. Der magnetische Vektor dieser in x -Richtung mit der Frequenz ν_1 oszillierenden elektromagnetischen Welle tritt in Wechselwirkung mit M_0 . Dabei wird M_0 in der zur Einstrahlrichtung x senkrecht stehenden xy -Ebene um den Winkel θ gedreht. Gemäß Gleichung (1-14) ist die Auslenkung um so größer, je höher die Amplitude B_1 der Frequenzkomponente ν_1 des Impulses ist und je länger der Impuls wirkt.

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (1-14)$$

Der Winkel θ heißt *Impulswinkel*. Zum Verständnis der meisten Impuls-Verfahren sind zwei Spezialfälle von Bedeutung: Experimente mit den Impulswinkeln 90° und 180° . In Abbildung 1-9 sind die Magnetisierungsvektoren M_0 nach 90° - und 180° -Impulsen sowie für einen beliebigen Impulswinkel θ aufgezeichnet.

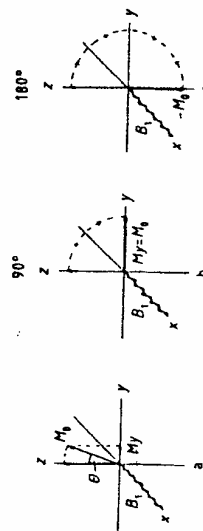


Abbildung 1-9.
Richtung des makroskopischen Magnetisierungsvektors M_0 :
a) nach einem beliebigen Impuls;
b) nach einem 90° -Impuls;
c) nach einem 180° -Impuls.
Einstrahlrichtung ist die x -Achse.

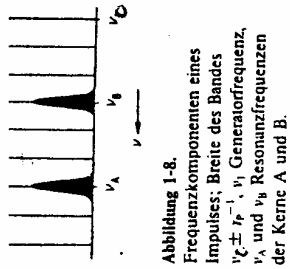


Abbildung 1-8.
Frequenzkomponenten eines Impulses; Breite des Bandes $\nu_A \pm \nu_1^{-1}$, ν_1 Generatorfrequenz, ν_A und ν_B Resonanzfrequenzen der Kerne A und B.

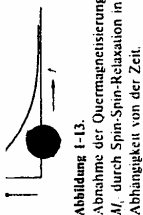


Abbildung 1-13.
Abnahme der Quermagnetisierung M_x durch Spin-Spin-Relaxation in Abhängigkeit von der Zeit.

der y -Achse übereinstimmt. Folglich ist $M_0 = M_y = M_z$. Da y jetzt aber ebenfalls mit der Larmor-Frequenz der Kerne rotiert, bleibt die Quermagnetisierung in y -Richtung konstant, das heißt, ihr Betrag nimmt im Laufe der Zeit um den Anteil ab, der durch Relaxation verloren geht. Dies erfolgt nach Gleichung (1-16) exponentiell (Abb. 1-13), wobei die transversale Relaxationszeit T_2 die Geschwindigkeit dieser Abnahme bestimmt.

Wir werden in den Kapiteln 8 und 9 bei der Besprechung von ein- und zweidimensionalen Impuls-Techniken auf die Bewegung der Vektoren im feststehenden und rotierenden Koordinatensystem ausführlich zurückkommen. Das Phänomen Relaxation behandeln wir in Kapitel 7.

1.5.2.3 Zeit- und Frequenzdomäne

Eine Abklingkurve, wie sie in Abbildung 1-13 gezeigt ist, wird normalerweise nicht gemessen. Aufgrund des Meßverfahrens erhält man diese nur, wenn zufällig Generatorfrequenz ν_1 und Resonanzfrequenz der beobachteten Kerne übereinstimmen. Im Empfänger wird vielmehr eine Kurve beobachtet, wie sie in Abbildung 1-14 A für CH_3I (1) wiedergegeben ist. Dabei stimmt die Umhüllende mit der in Abbildung 1-13 gezeichneten Kurve überein. In diesem Beispiel mit nur einer Resonanzfrequenz für die drei äquivalenten Protonen der Methylgruppe entspricht der Abstand zweier Maxima dem reziproken Frequenzabstand zwischen ν_1 und der Resonanzfrequenz ν der Kerne $1/\Delta\nu$. Die im Empfänger registrierte Abnahme der Quermagnetisierung heißt freier Induktionsabfall – im angelsächsischen Free Induction Decay oder kurz FID genannt.

Enthält eine Probe Kerne mit verschiedenen Resonanzfrequenzen oder besteht das Spektrum aus einem Multipliet infolge von Spin-Spin-Kopplung (siehe Abschnitt 1.6), so überlagern sich die Abklingkurven der Quermagnetisierungen, sie interferieren. Abbildung 1-15 A zeigt ein derartiges Interferogramm für das ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (2). Das Interferogramm der FID, enthält sowohl die uns interessierenden Resonanzfrequenzen als auch die Intensitäten. Wir können das Interferogramm jedoch nicht direkt analysieren, da wir gewohnt sind, ein Spektrum in der Frequenzdomäne und nicht in der Zeitdomäne zu interpretieren. Beide Spektren lassen sich aber durch eine mathematische Operation, die Fourier-Transformation (FT), ineinander umrechnen. Die Abbildungen 1-14 B und 1-15 B zeigen die nach der FT erhaltenen Frequenzspektren: Für Methyljodid besteht dieses aus einem Singulett, für $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ aus einem

Die Theorie der FT, die Programmierung des für die Berechnung der FT notwendigen Computers und andere technische Einzelheiten sind in der Spezialliteratur [3-6] nachzulesen.

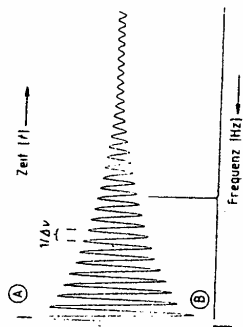


Abbildung 1-14.
90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von Methyljodid CH_3I (1): 17 Impulse, Spektralbreite 1200 Hz, 8 K Datenpunkte. Die Aufnahmezeit (Acquisition time) betrug 0,8 s. A: Spektrum in der Zeitdomäne (FID), wobei die Generatorfrequenz ungefähr gleich der Resonanzfrequenz ist; B: Spektrum in der Frequenzdomäne, erhalten aus A durch Fourier-Transformation.

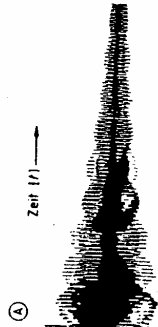


Abbildung 1-15.
22,63-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von Methanol $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (2): 17 Impulse, Spektralbreite 1000 Hz, 8 K Datenpunkte. A: Spektrum in der Zeitdomäne (FID); B: Spektrum in der Frequenzdomäne, erhalten aus A durch Fourier-Transformation. Es besteht aus einem Quartett, da der ^{13}C -Kern mit den drei Protonen der Methylgruppe koppelt.

Man erkennt aus diesen Vektordiagrammen: Die Quermagnetisierung M_x ist direkt nach einem 90°-Impuls am größten, sie ist Null für $\theta = 0^\circ$ und 180° . Die Querkomponenten M_x sind aber entscheidend für den Nachweis der Kernresonanz-Signale, denn die Empfängerspule ist in der y -Achse angeordnet (Abb. 1-6). In ihr wird ein zu M_x proportionales Signal induziert. Bei einem 90°-Impuls ist dieses Signal maximal, beim 180°-Impuls kann dagegen kein Signal beobachtet werden.

Ohne auf Einzelheiten und auf die Meßmethode einzugehen, verdeutlicht dies folgendes Experiment: Gemäß Gleichung (1-14) kann man den Impulswinkel vergrößern, indem man die Amplitude der Impuls-Komponente B erhöht oder die Impuls-länge τ_p verlängert. Für das in Abbildung 1-10 wiedergegebene Experiment haben wir B konstant gelassen und die Impuls-länge τ_p in Schritten von 1 μs vergrößert; das registrierte Signal ist jeweils abgebildet. Die Signalamplitude durchläuft bei τ_p -Werten von ungefähr 7 bis 9 μs ein Maximum, sie nimmt dann wieder ab und ist bei $\tau_p = 15$ bis 16 μs ungefähr Null. Das Maximum entspricht einem Impulswinkel von 90° , beim Nulldurchgang beträgt der Impulswinkel 180° . Damit ist auch gezeigt, daß die für einen 90°-Impuls notwendige Zeit τ_p verdoppelt werden muß, um einen 180°-Impuls zu erzeugen.

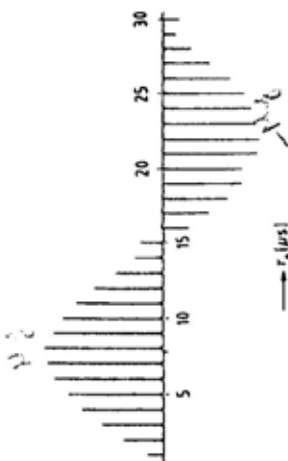


Abbildung 1-10. NMR-Signal von H_2O in Abhängigkeit vom Impulswinkel θ . Beim Experiment wurde die Impuls-länge τ_p in Schritten von 1 μs vergrößert. Die maximale Signalamplitude erhält man beim 90°-Impuls; dies wurde nach ungefähr 8 μs erreicht. Für $\tau_p = 15$ bis 16 μs ist die Amplitude Null, der Impulswinkel beträgt 180° . Bei noch größeren Impuls-längen hat das Signal eine negative Amplitude.

Bei noch längeren Zeiten τ_p beobachtet man wieder ein Signal, aber mit negativer Amplitude, das heißt, es zeigt im Spektrum nach unten. Dies wird aus dem Vektordiagramm verständlich: Bei einem Impulswinkel größer als 180° entsteht eine Querkomponente $-M_x$ in Richtung der $-y$ -Achse, und dadurch wird in der Empfängerspule ein negatives Signal induziert.

Bisher haben wir mit Hilfe von Vektordiagrammen (Abb. 1-9) die Wirkung der Impulse auf den makroskopischen Magnetisierungsvektor M_0 dargestellt. Doch, was ist mit den $N = N_a + N_b$ Einzelspins geschehen, aus denen sich M_0 zusammensetzt? Der Zustand des Spinsystems nach dem 180°-Impuls läßt sich einfach veranschaulichen: Die Besetzungszahlen N_a und N_b haben sich durch das Experiment genau umgekehrt, es befinden sich somit mehr Kerne im energiereicheren Energieniveau als im

energieärmeren. Komplizierter ist es, den Zustand nach dem 90°-Impuls zu beschreiben. Hier ist $M_z = 0$, die beiden Zeeman-Niveaus sind gleichbesetzt. Der Zustand unterscheidet sich jedoch von dem der schon erwähnten Sättigung (siehe Abschn. 1.3.4), denn nach dem 90°-Impuls ist eine Magnetisierung in y -Richtung vorhanden, bei der Sättigung nicht. Man kann sich das Entstehen dieser Quermagnetisierung durch folgendes Bild erklären: Unter der Einwirkung des B_1 -Feldes präzedieren die einzelnen Kerndipole nicht mehr statistisch gleichmäßig verteilt auf der Oberfläche des Doppelkegels, sondern ein (kleiner) Teil präzediert in Phase, ist gebündelt. Dieser Vorgang wird auch als *Phasenkohärenz* bezeichnet. (Abb. 1-11; siehe auch Abschn. 7.3).

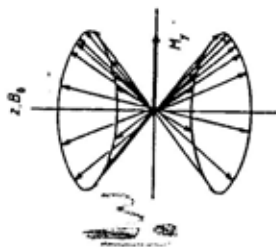


Abbildung 1-11. Anschauliches Bild der Phasenkohärenz: Nach einem 90°-Impuls präzedieren einige – nicht alle! – Kerne gebündelt, in Phase, um die Feldrichtung z .

1.5.2.2 Relaxation

Der Magnetisierungsvektor M_0 sei nach Abschalten des Impulses um θ in der y,z -Ebene aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt. M_0 beginnt jetzt wie die Einzelspins mit der Larmorfrequenz ν_L um die z -Achse zu präzedieren, wobei seine Orientierung im Raum immer durch die drei (mit der Zeit t variierenden) Komponenten M_x , M_y und M_z festgelegt ist (Abb. 1-12). Durch Relaxation kehrt das Spinsystem wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Dabei wächst M_z wieder auf M_0 an, und M_x und M_y gehen gegen Null. Bloch hat diese Vorgänge mit zwei verschiedenen Relaxationszeiten T_1 und T_2 beschrieben, wobei er annahm, daß die Relaxationsprozesse nach 1. Ordnung ablaufen:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1-15)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1-16)$$

T_1 ist die *Spin-Gitter-* oder *longitudinale Relaxationszeit*, T_2 ist die *Spin-Spin-* oder *transversale Relaxationszeit*.

Die reziproken Relaxationszeiten T_1^{-1} und T_2^{-1} entsprechen den Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Relaxationsprozesse.

Im feststehenden Koordinatensystem ist die Bewegung des Magnetisierungsvektors M_0 schwer darzustellen. Daher verwendet Bloch bei seiner klassischen Behandlung des Kernresonanz-Phänomens ein mit der Larmor-Frequenz *rotierendes Koordinatensystem* x', y', z' . Folgendes Beispiel zeigt, daß sich in diesem die

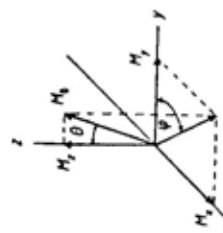


Abbildung 1-12. Der makroskopische Magnetisierungsvektor M_0 wurde unter der Einwirkung eines Impulses um den Winkel θ aus seiner Gleichgewichtslage herausgedreht und präzediert anschließend mit der Larmor-Frequenz ν_L im ortsfesten Koordinatensystem. Hat M_0 zur Zeit t die Koordinaten M_x , M_y und M_z .