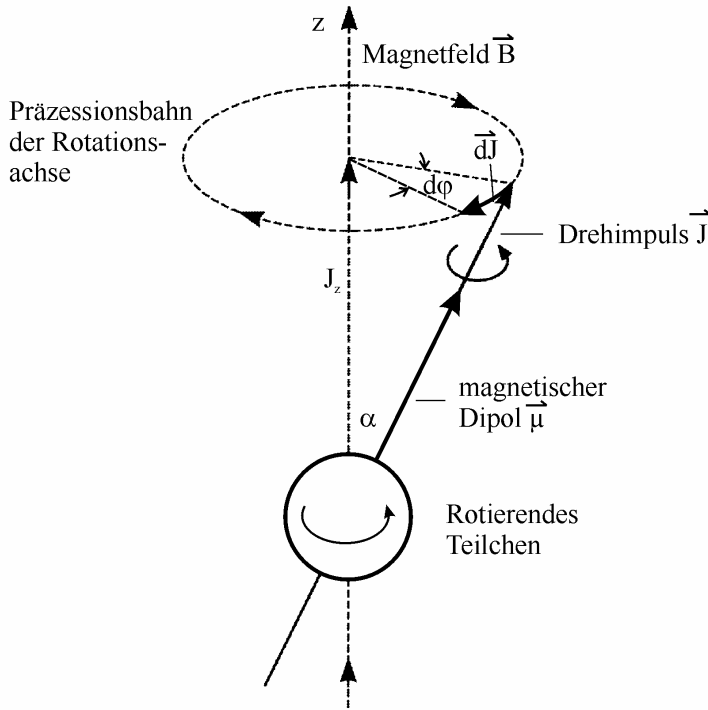


Der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment eines Atomkerns und seines mechanischen Drehimpulses lautet:  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ , wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis ist.

Der mechanische Drehimpuls ist durch die Drehimpulsquantenzahl  $I$  bestimmt:  $|\vec{J}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$



Befindet sich der Atomkern in einem Magnetfeld, so präzediert der Vektor  $\vec{J}$  auf einem Kegelmantel um die Richtung von  $\vec{B}$  und es tritt Richtungsquantelung auf. Die Komponente  $J_z$  des Drehimpulses in Richtung des Magnetfeldes kann nur die  $(2I+1)$  Werte  $m\hbar$  einnehmen, wobei die magnetische Quantenzahl  $m = I, I-1, I-2, \dots -I$  sein kann.

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \frac{d\vec{J}}{dt}$$

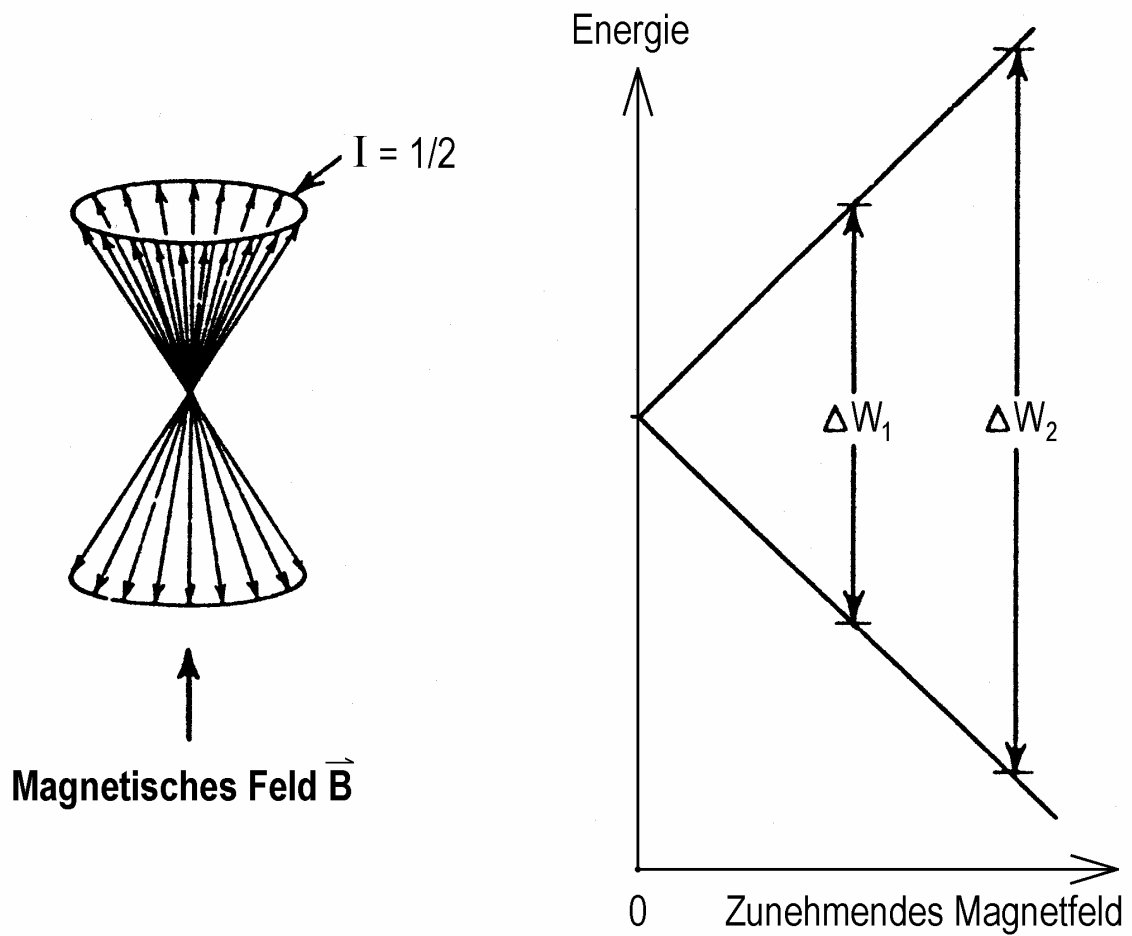
$$\mu B \sin \alpha = \frac{J \sin \alpha \, d\varphi}{dt}$$

$$\mu B = \gamma J B = J \omega_L$$

$$\omega_L = \gamma B \rightarrow \nu_L = \frac{1}{2\pi} \gamma B$$

Eigenschaften einiger für die NMR-Spektrometrie organischer Verbindungen wichtiger Kerne

Isotop	Natürliche Häufigkeit in %	$I$	$\gamma$ in $T^{-1} \cdot s^{-1}$	Resonanzfrequenz bei 2,348 T in MHz	Relative Empfindlichkeit
$^1H$	99,985	1/2	$2,680 \cdot 10^8$	100,000	1,0
$^{11}B$	80,42	3/2	$0,860 \cdot 10^8$	32,084	0,165
$^{13}C$	1,108	1/2	$0,674 \cdot 10^8$	25,144	0,0159
$^{14}N$	99,63	1	$0,194 \cdot 10^8$	7,224	0,00101
$^{15}N$	0,37	1/2	$-0,272 \cdot 10^8$	10,133	0,000104
$^{19}F$	100,0	1/2	$2,520 \cdot 10^8$	94,077	0,833
$^{31}P$	100,0	1/2	$1,090 \cdot 10^8$	40,481	0,0663
$^{33}S$	0,76	3/2	$0,206 \cdot 10^8$	7,670	0,00226
$^{35}Cl$	75,73	3/2	$0,263 \cdot 10^8$	9,798	0,00471

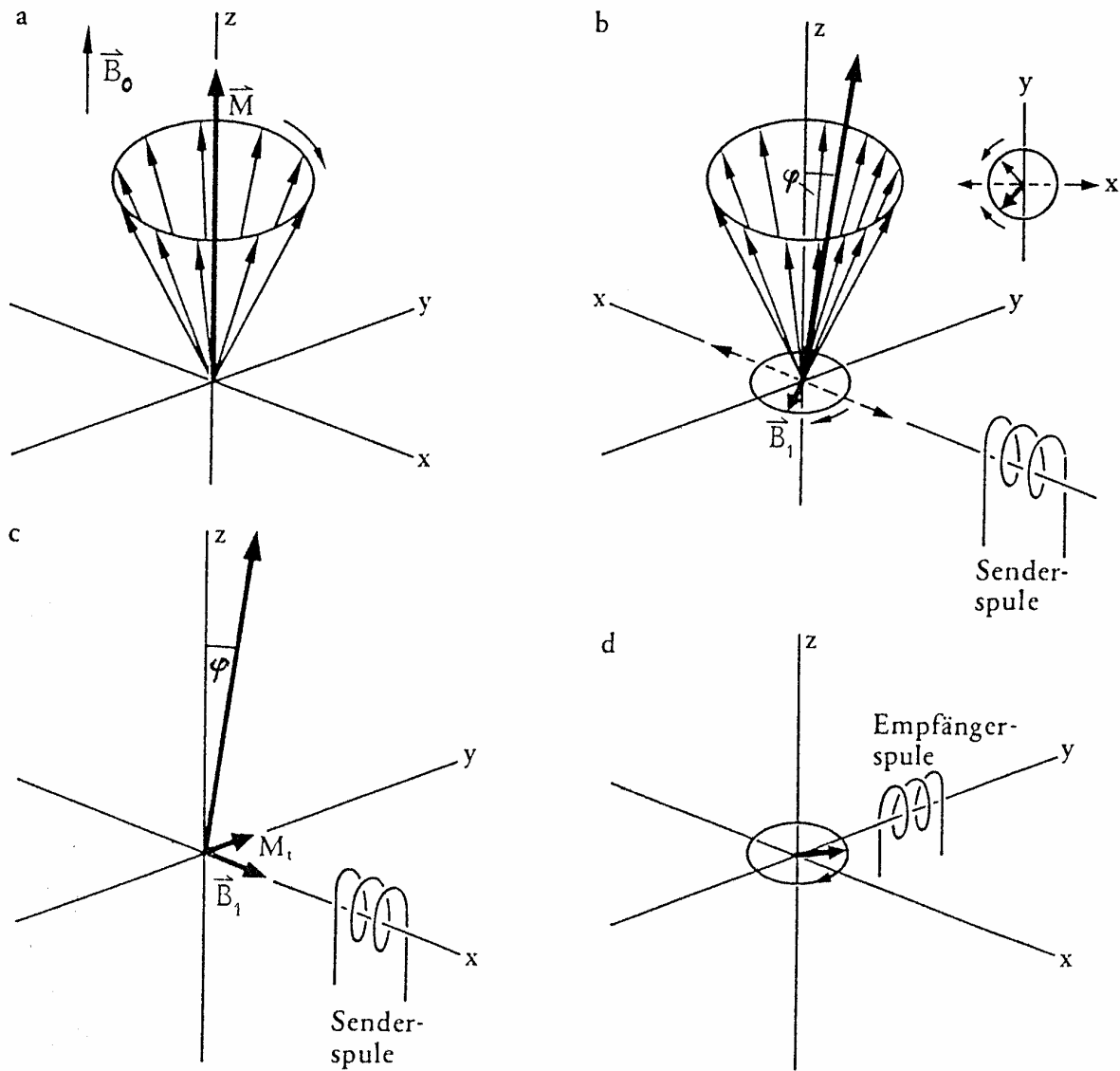


Richtungsquantelung eines Kernspins  $I = 1/2$  im Magnetfeld

$$W_{\text{pot}} = \vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu B \cos \alpha = \gamma J B \cos \alpha = \gamma J_z B = \gamma m \hbar B$$

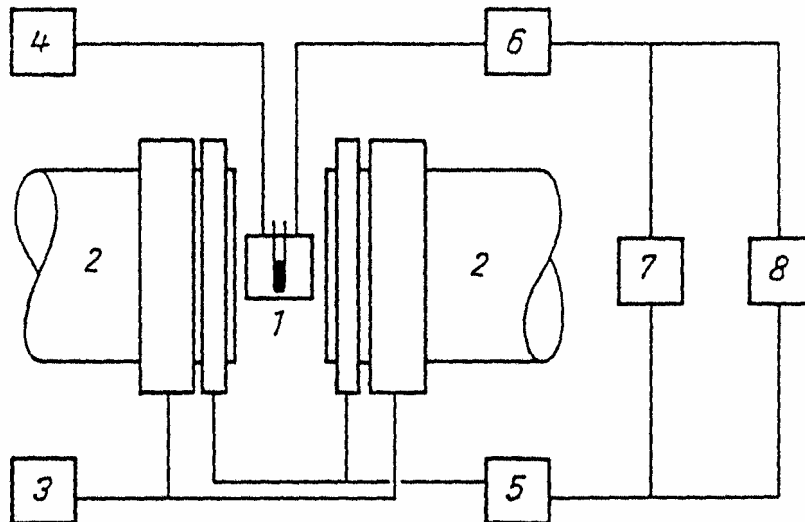
$$\Delta W_{\text{pot}} = \Delta m \cdot \gamma \hbar B \rightarrow \text{mit } \Delta m = \pm 1 \rightarrow \Delta W_{\text{pot}} = \pm \hbar \omega_L = \pm h \nu_L$$

Mit zunehmendem Magnetfeld spalten die Energieniveaus weiter auf:  $\Delta W = \gamma \hbar B$



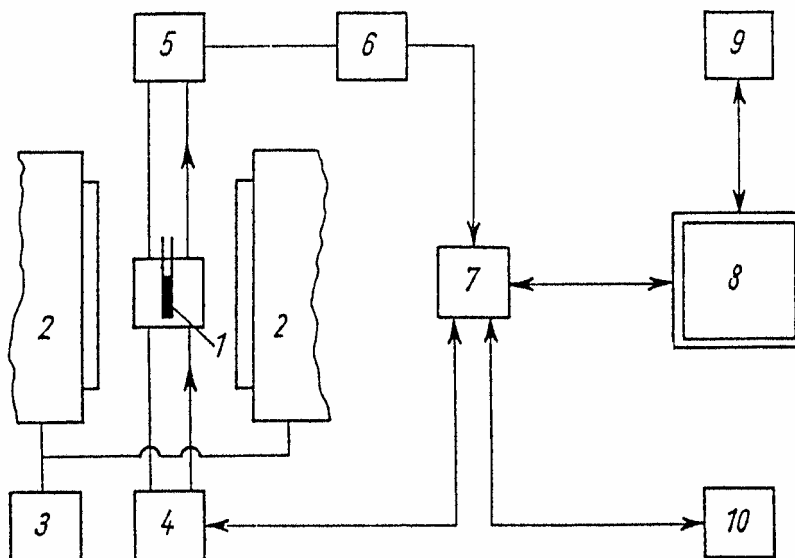
- Beim Einschalten des äußeren Magnetfeldes verteilen sich die Kernspins auf die beiden Energieniveaus wegen der Boltzmann-Verteilung mit einem kleinen Besetzungsüberschuss im energieärmeren Niveau parallel zu  $B_0$ . Die einzelnen Kerne rotieren mit ihrer Larmorfrequenz, jedoch außer Phase, so dass sich die Komponenten der Spinvektoren senkrecht zu  $B_0$  herausmitteln. Die z-Komponenten addieren sich und ergeben den Magnetisierungsvektor  $M$ .
- Über die Senderspule wird nun in x-Richtung ein hochfrequentes Magnetfeld mit der Larmorfrequenz eingestrahlt, das in zwei gegenläufig rotierende Anteile zerlegt werden kann. Der Vektor  $B_1$  mit dem gleichen Drehsinn wie die Präzession kann mit dem Vektor  $M$  in Wechselwirkung treten.
- Das Ergebnis ist ein Kippen des makroskopischen Magnetisierungsvektors  $M$  um den Winkel  $\varphi$ . Dadurch tritt nun auch in der x,y-Ebene senkrecht zu  $B_0$  und senkrecht zu  $B_1$  eine Komponente auf, die sogenannte transversale Magnetisierung  $M_t$ .
- Da  $M_t$  mit der Larmorfrequenz in der x,y-Ebene rotiert, kann in der Empfängerspule in y-Richtung ein Signal empfangen werden. Werden über die Senderspule kurze Impulse eingestrahlt, so kann in der Empfängerspule auch die Relaxation des Signals gemessen werden. Mit Impulsen genügend hoher Leistung kann der Vektor  $M$  um  $90^\circ$  oder sogar um  $180^\circ$  gekippt werden.





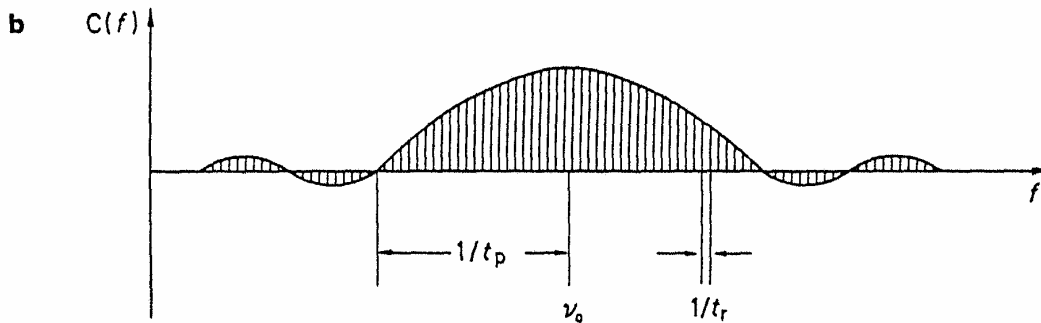
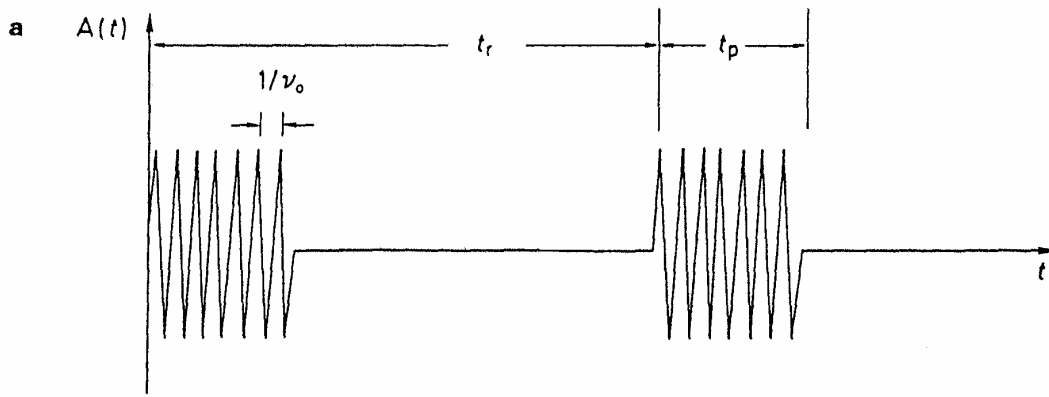
Prinzipieller Aufbau eines CW-NMR-Spektrometers mit Feldsweep

1 Probe, 2 Elektromagnet, 3 stromstabilisierte Gleichspannungsquelle,  
4 frequenzstabilisierter HF-Sender, 5 Sweep-Generator, 6 Empfänger,  
7 Oszilloskop, 8 Drucker oder Display

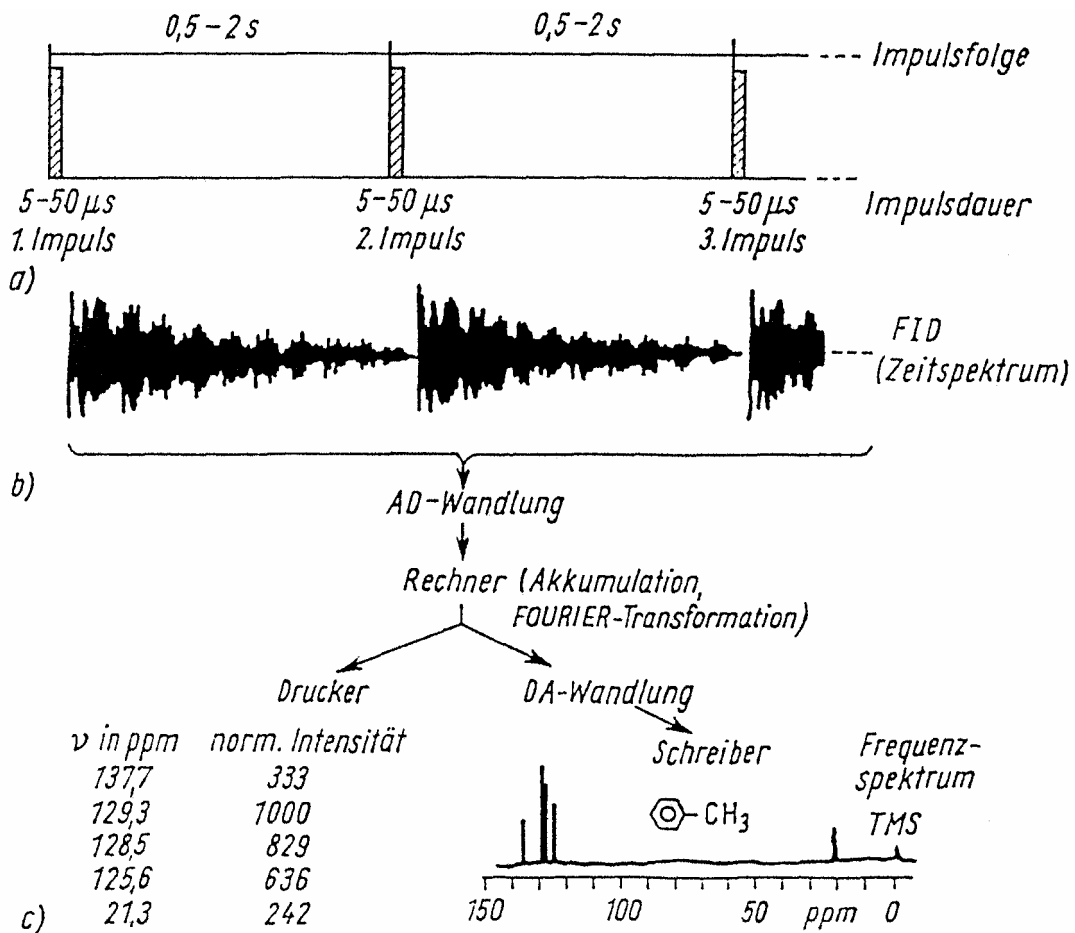


Prinzipieller Aufbau eines PFT-NMR-Spektrometers

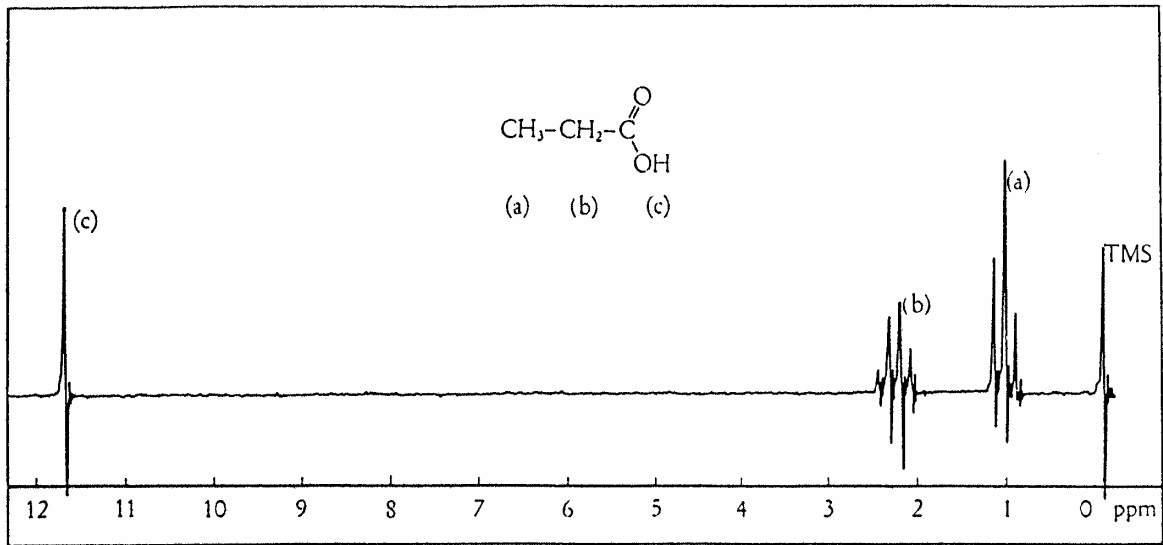
1 Probe, 2 Elektromagnet, 3 stabilisierte Gleichspannungsquelle zur Magnetfelderzeugung,  
4 Impulsgenerator, 5 Empfänger, 6 Filter, 7 AD-Converter, 8 Rechner, 9 Drucker,  
10 Schreiber zur Spektrenregistrierung



- a) HF-Impuls der Trägerfrequenz  $\nu_0$  mit der Impulsbreite  $t_p$  und der Impulsrate  $t_r$   
 b) die entsprechende Frequenzdarstellung

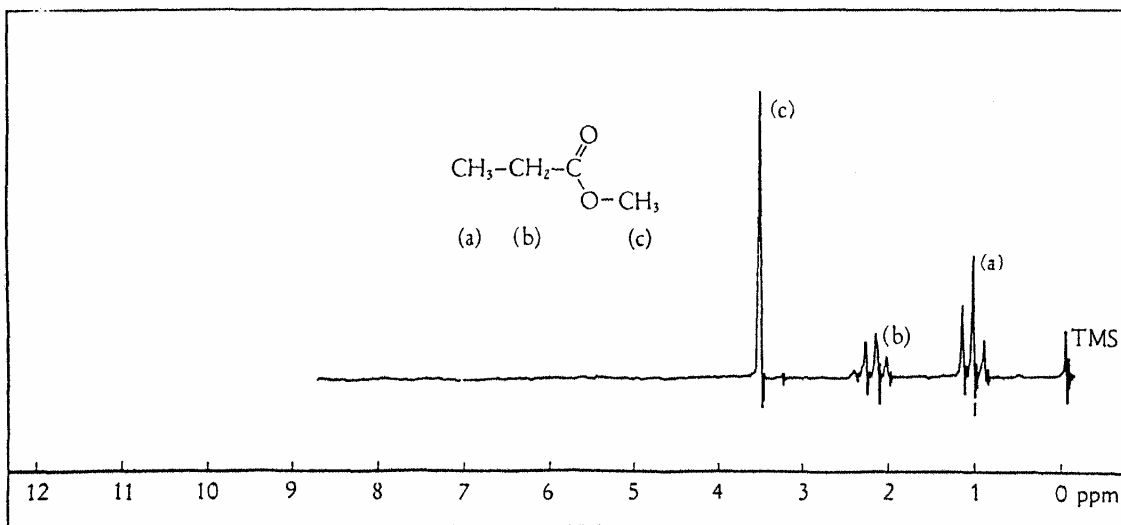


### Prinzip der PFT-NMR

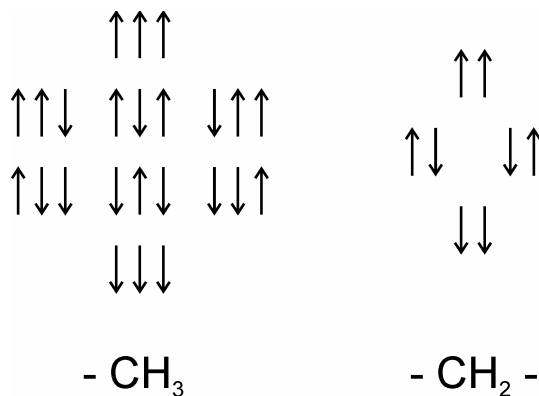


NMR-Spektrum der Propionsäure

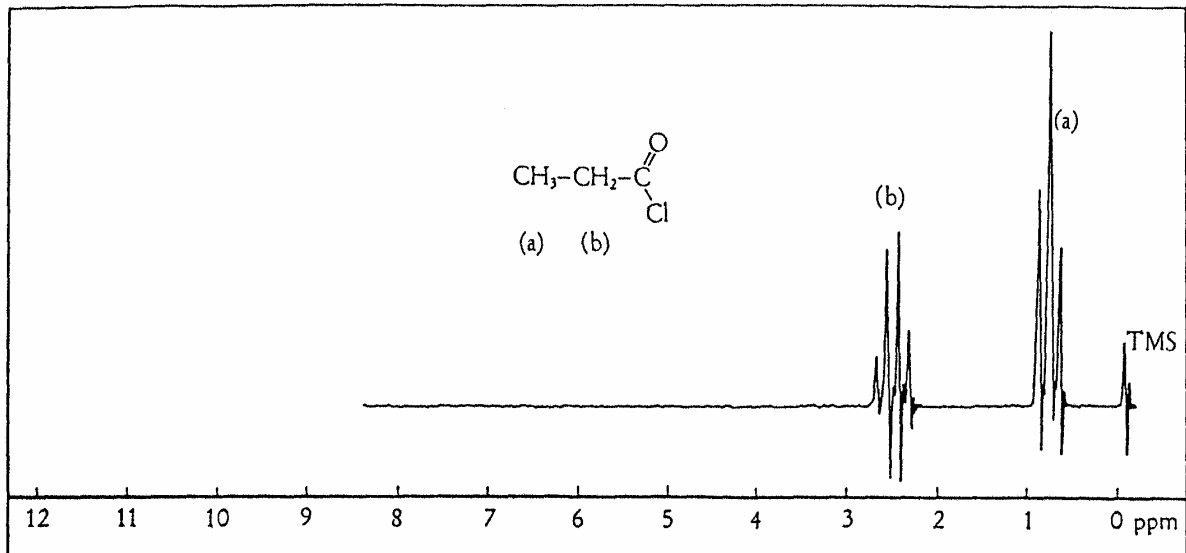
Ganz rechts, im Nullpunkt der  $\delta$ -Skala, das mit TMS bezeichnete Signal des Tetramethylsilans. Zur Zuordnung sind die Protonengruppen in der chemischen Formel und die entsprechenden Liniengruppen im Spektrum mit Buchstaben gekennzeichnet.



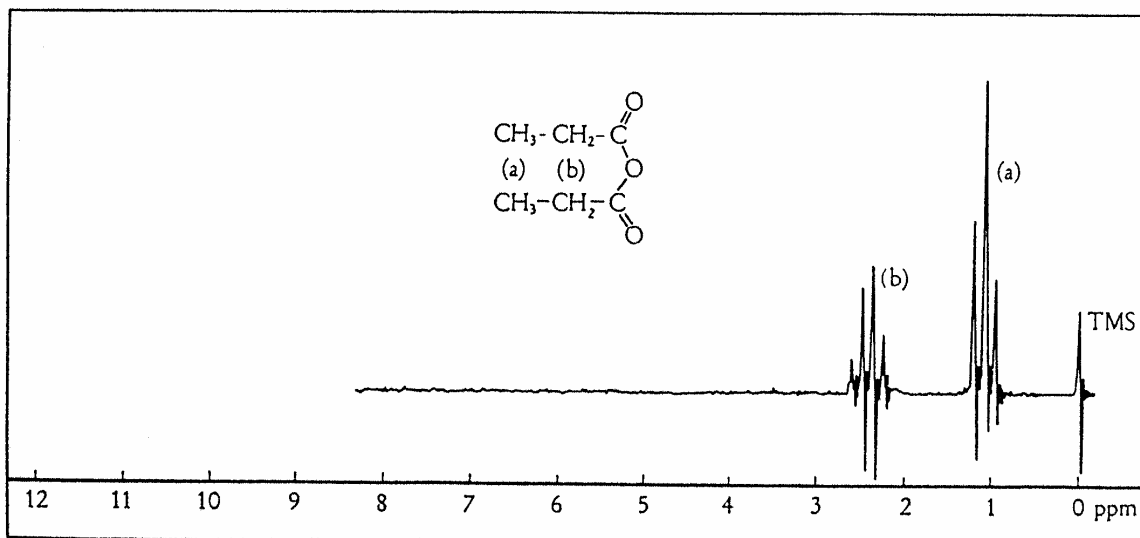
NMR-Spektrum von Propionsäuremethylester



Zur Erklärung des Aufspaltungsbildes



NMR-Spektrum von Propionsäurechlorid

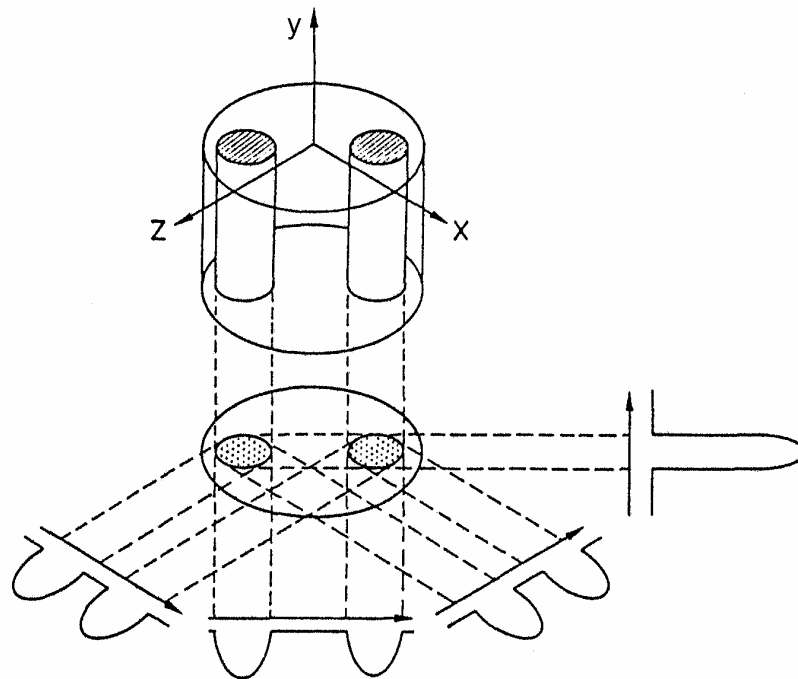


NMR-Spektrum von Propionsäureanhydrid



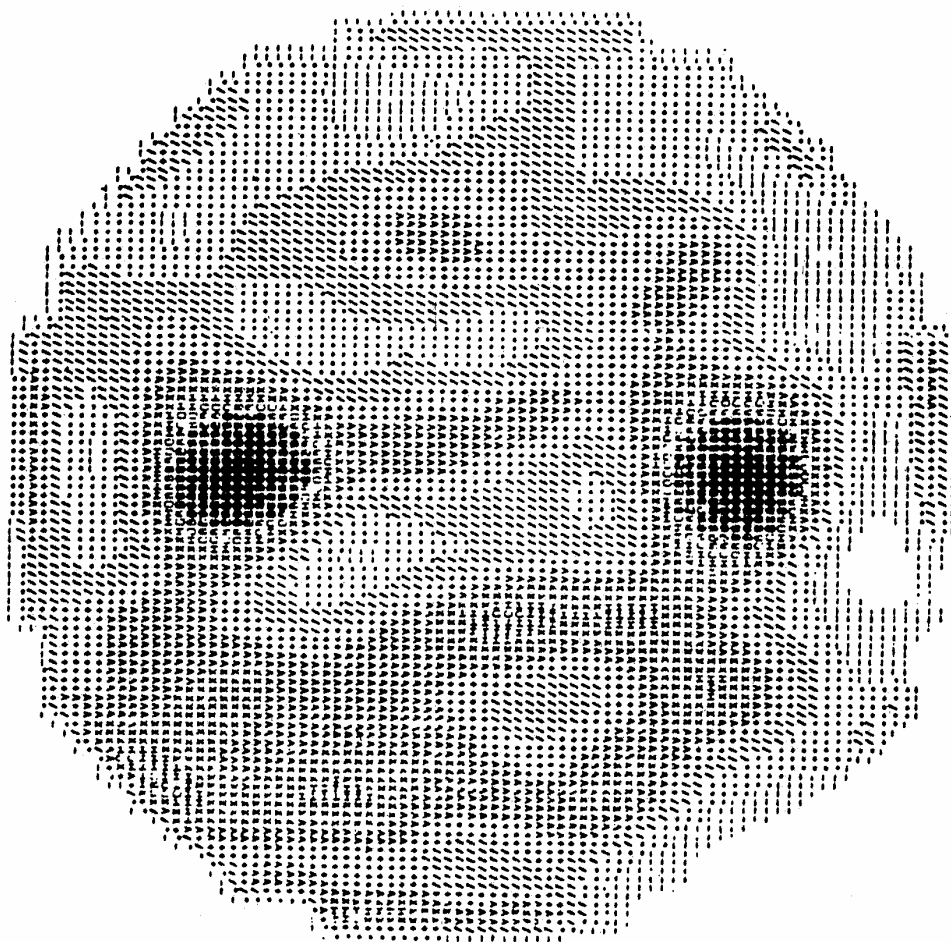
## Einige Anwendungen der hochauflösenden NMR-Spektroskopie

Information über	Anwendungsgebiet	Substanzklasse	Messgröße
allgemein	Theorie; Prinzip, Messtechnik, Anwendung, Übersicht und Einführung		$\delta, J, \text{Int.}, M$ Signalzahl $T_1, T_2$
allgemein	$^1\text{H}$		$\delta, J, \text{Int.}, M$ Signalzahl $T_1, T_2$
allgemein	$^{13}\text{C}$		$\delta, J, \text{Int.}, M$ Signalzahl $T_1, T_2$
Struktur-analyse	Konstitution, Konfiguration, Konformation	monomere organische Verbindungen	$\delta, J, \text{Int.}, M$ Signalzahl $T_1, T_2$
	stereospezifische Formen, Sequenzanalyse	polymere organische Verbindungen	$\delta, J, \text{Int.}, M$ Signalzahl $T_1, T_2$
Assoziations-vorgänge CT-Komplexe, Medien-Effekte	Ionen-Solvatation-Hydratation, Koordination, Reorientierungskorrelation	wässrige Elektrolyt-Lösungen	$\delta, T_1$
	Lösungsmittel-Effekte und Shift-Reagenzien	Lösungen organischer Verbindungen	$\delta, \text{Signalzahl}, J$
thermo-dynamische Daten	Aktivierungsenergie, Enthalpie, Entropie		Temperatur-abhängigkeit von $\delta, \text{Int.}$
kinetische Daten	Reaktions-, Konformationskinetik		Zeitabhängigkeit von $\delta, \text{Int.}$
quantitative Analyse	Gemischzusammensetzung, Isomerenzusammensetzung	organische Substanzgemische, technische Produkte	Int.



Schema des Prinzips der Kernspin-Tomographie.

Die Signale von vier Experimenten mit verschiedenen Feldgradienten-Richtungen (Pfeile) liefern vier verschiedene Projektionen der mit Wasser gefüllten Kapillaren. Diese spektralen Daten dienen zur Rekonstruktion einer zweidimensionalen Repräsentation.



Zweidimensionales NMR-Bild, das mit einer experimentellen Anordnung erhalten wurde. Zwei mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefüllte Kapillaren von 1 mm Durchmesser wurden in einer zylindrischen Messzelle von 4,2 mm Innendurchmesser, die als Medium eine Mischung von  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt, angebracht.

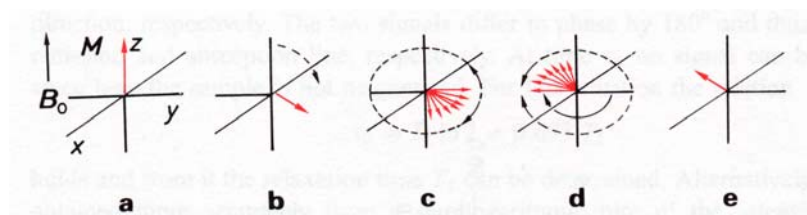
Die Längsrelaxationszeit  $T_1$  ist abhängig von der „Spin-Gitter“-Wechselwirkung, also von der chemischen Umgebung des beobachteten Kerns.

Die Querrelaxationszeit  $T_2$  beschreibt die zeitliche Auffächerung der Quermagnetisierung nach einem Auslenkungsimpuls und ist damit ein Maß für die Inhomogenität der chemischen Umgebung des beobachteten Kerns.

Typische Längsrelaxationszeiten  $T_1$  in s von menschlichem Gewebe

Gewebeart	Normal	Tumorös
Brust	0,37	1,03
Haut	0,62	1,05
Muskel	1,02	1,41
Leber	0,57	0,33
Magen	0,77	1,24
Lunge	0,79	1,10
Knochen	0,55	1,03
Milz	0,70	1,11
Fett	0,2	
H <sub>2</sub> O	3,6	

Messung der Querrelaxationszeit in einem Spin-Echo-Experiment:



- Das Feld  $B_0$  wird angelegt, die Magnetisierung  $M$  entsteht
- $M$  wird durch einen  $90^\circ$ -Impuls in die  $x,y$ -Ebene gedreht
- Wegen der Querrelaxation fächert der Vektor in der  $x,y$ -Ebene auf
- Ein  $180^\circ$ -Impuls kehrt die Drehrichtung um
- Nach der Zeit  $2T_2$  entsteht ein „Spin-Echo“, das als Impuls registriert werden kann.