

Zwei Methoden: Alt und Neu

Die NMR-Messung dient zur Feststellung der natürlichen Resonanz-Frequenzen von Spin-Systemen in einem Magnetfeld. Aus diesen Frequenzen, den Frequenzen der Absorptions-Linien, können wir die chemische Verschiebungen, die Integrale und die Spin-Spin-Kopplungen gewinnen, die wir brauchen, um chemische Strukturen zu bestimmen.

Es gibt prinzipiell zwei Methoden, diese Information zu bekommen:

1. man strahlt alle Frequenzen **nacheinander** ein und misst dabei, wieviel Leistung bei jeder Frequenz absorbiert wird.
2. man strahlt alle Frequenzen **gleichzeitig** ein, und misst dann die Leistungs-Abstrahlung als Funktion der **Zeit**.

Methode 1 (die sogenannte **CW** -Methode) herrschte bis etwa 1970.

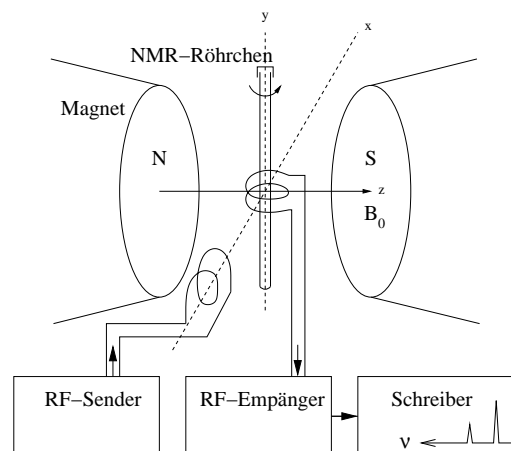
Methode 2 (**Puls/FT** -NMR) benutzen wir heutzutage.

„Continuous-Wave“ (CW) NMR

Die Frequenz der eingestrahlten Radio-Energie wird **kontinuierlich** über den Messbereich variiert. Wenn die eingestrahlte Frequenz **gleich** der Resonanzfrequenz eines Kernes ist, wird Energie **absorbiert**. Der Kern wechselt von **parallel** (\uparrow) zu **antiparallel** (\downarrow) (für $I = \frac{1}{2}$).

Eine zweite Spule registriert diese **Absorption**, die dann durch den Empfänger an den Schreiber weitergeleitet wird.

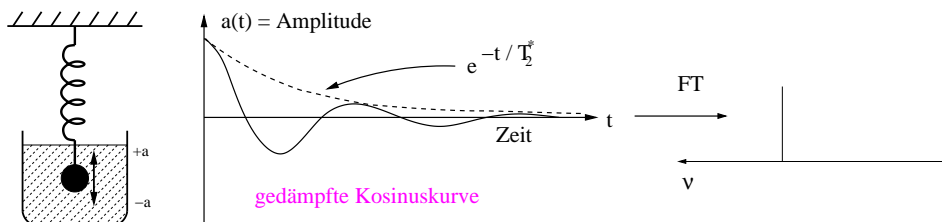
Der größte **Nachteil** dieser Methode ist ihr **Zeitbedarf**: die Absorptionslinien werden alle nacheinander einzeln erfaßt und das erfordert Zeit. Wenn man ein Spektrum zu schnell „fährt“, werden die Linien verfälscht.



Puls/Fourier-Transform (PFT) NMR

1. Mechanische Analogie

Ein mechanisches System, das aus einem massiven Körper (z.B. Stahlkugel) und einer Schraubenfeder besteht, besitzt eine **Schwingungs** frequenz. Man kann diese Frequenz nach der „CW“-Methode bestimmen, indem man das System mit steigenden Frequenzen „rüttelt“ um zu sehen, bei welcher Frequenz der Kugel **ausschlägt** ; aber es gibt eine einfachere Methode.

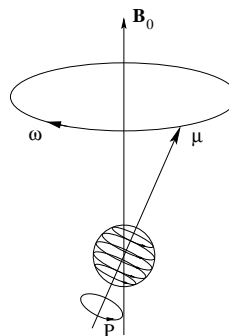


Man gibt dem System einen Stoß (**Impuls**) und misst, wie die Kugel sich mit der **Zeit** bewegt (siehe Graph). Die Amplitude wird als Funktion **a(t)** von der Zeit aufgenommen und dann **Fourier** -transformiert, um das Spektrum **A(ν)** zu erhalten: $A(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(t)e^{-i2\pi\nu t} dt$

2. Die moderne Art, NMR-Spektren zu bekommen, entspricht dieser Impuls-Methode. Dabei wird das Spin-System aus seinem **Gleichgewicht** gebracht und seiner **Rückkehr** dazu als Funktion der **Zeit** registriert.

3. Larmor-Präzession

Ein Kern mit **magnetischem Moment** μ im Magnetfeld B_0 bekommt ein **Drehmoment** $\mu \times B_0$. Weil der Kern eine **Eigenrotation** P hat, verhält er sich wie ein klassischer **Kreisel** und **präzediert** um B_0 mit einer Winkelgeschwindigkeit $\omega = \gamma B_0$ (rad s⁻¹).



$$L = \mu \times B_0, \quad \frac{dP}{dt} = L$$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \gamma P \times B_0 \\ &= P\omega \end{aligned}$$

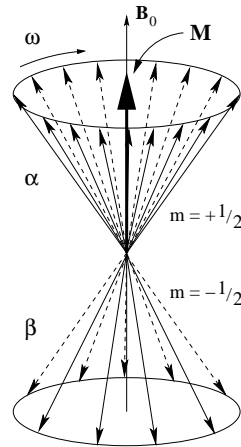
$$\Rightarrow \omega = \gamma B_0$$

Diese „Larmor“-Präzession hat eine Frequenz von $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ (Hz) und entspricht der NMR-Absorptionsfrequenz.

4. Gleichgewichtsmagnetisierung

Wir haben es nicht mit einzelnen Kernen zu tun, sondern mit etwa 10^{20} .

Die magnetische Kernmomente sind im Magnetfeld B_0 gequantelt, für ein Kern mit Spin $I = \frac{1}{2}$ entweder mit $m = +\frac{1}{2}$ oder $m = -\frac{1}{2}$. Im Gleichgewicht gibt es eine **Boltzmann**-Verteilung mit mehr Kernen in dem energetisch günstigeren Zustand $m = +\frac{1}{2}$ (α) als im Zustand $m = -\frac{1}{2}$ (β). Die **„Gesamtmagnetisierung“** M entlang der Magnetfeldrichtung ist die Vektorsumme aller Kernmomente. Alle Kerne präzedieren um B_0 mit ihrer **Larmor-Frequenz** $\omega = \gamma B_0$. (γ = gyromagnetische Konstante)



$$\frac{N_{+\frac{1}{2}}}{N_{-\frac{1}{2}}} = e^{\Delta E/kT}$$

$$= e^{\gamma \hbar B_0/kT}$$

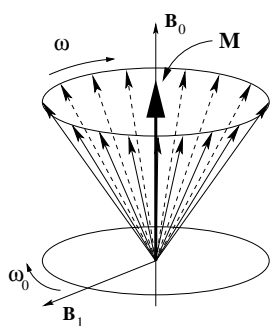
$$\approx 1 + \gamma \hbar B_0/kT$$

Für Protonen bei 300 K in einem Feld von 7 Tesla (entspricht 300 MHz) ist

$$N_{+\frac{1}{2}}/N_{-\frac{1}{2}} \approx 1.00005$$

5. Störung des Gleichgewichts

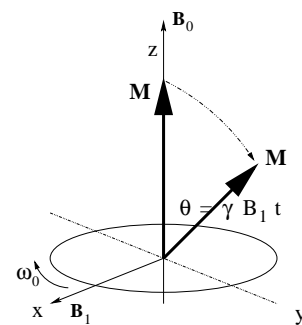
Um die Gesamtmagnetisierung aus ihrem Gleichgewicht zu bringen, genügt es, ein Magnetfeld B_1 **senkrecht** zu B_0 anzulegen. Die einzelnen Momente μ und auch ihre Vektorsumme M werden dann zusätzlich um B_1 **präzedieren**. Aber ein statisches Feld wäre unwirksam, weil die Momente



um B_0 präzedieren. Es muss ein Feld sein, das fast gleichlaufend mit den Momenten um B_0 rotiert ($\omega_0 \approx \omega$).

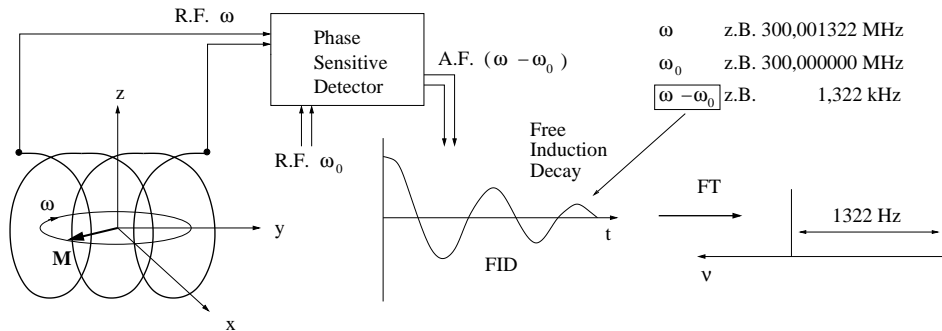
Wenn das Feld B_1 für eine Zeit t angelegt wird, rotiert die Magnetisierung um einen Winkel $\theta = \gamma B_1 t$ weg von der z-Achse. B_1 ist viel **schwächer** als B_0 ($B_1 \approx 0.0001 B_0$). Für die Rotation

um einen Winkel von 90° (von der z-Achse bis zur y-Achse) braucht die Magnetisierung eine Zeit von etwa $10 \mu s$. Das Ein- und Ausschalten des RF-Feldes B_1 nennt man einen **Puls** von RF-Energie.



6. Was passiert nach dem Puls

Nach einem **90°-Puls**, liegt die Magnetisierung in der xy-Ebene und wird dann mit der Larmor-Frequenz um $B_0(z)$ präzedieren. Dadurch wird eine **Spannung** in einer entsprechend eingerichteten Spule induziert. Diese Spannung entspricht einem **Wechselstrom** mit einer Frequenz, die im **MHz-Bereich** liegt.



Wenn ω mit der eingestrahlte Frequenz ω_0 gemischt wird, entsteht ein Differenzsignal $\omega - \omega_0$ im **kHz-Bereich**. Dieses Audio-Frequenz-Signal, das man „Free Induction Decay“ (**FID**) nennt, wird als Funktion der **Zeit** aufgenommen und in einem Rechner gespeichert, um anschließend transformiert zu werden. Es entsteht das NMR-Spektrum.

Das FID-Signal wird so genannt, weil es:

- sich **„frei“** entwickelt, ohne äußere Störfelder.
- eine **„induzierte“** Spannung darstellt.
- allmählich **abklingt** („decay“ auf Englisch).

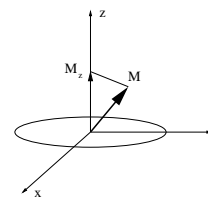
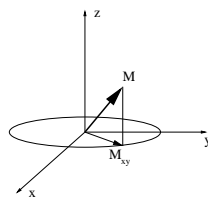
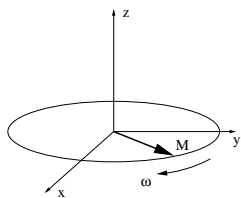
M präzediert um z mit der Frequenz ω .

Die Projektion M_{xy} **schrumpft** auf Null zurück.

Gleichzeitig **wächst** die Projektion M_z bis M_0 .

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2^*}$$

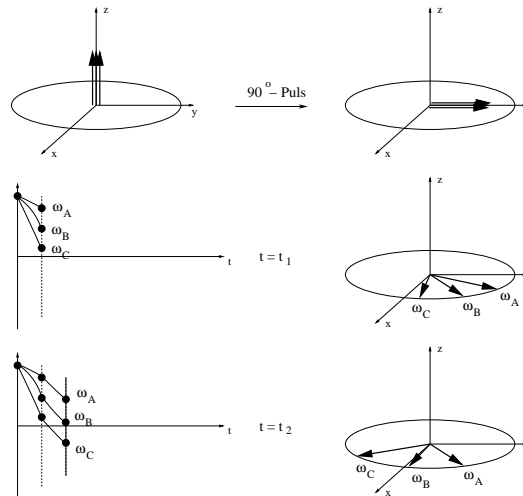
$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$



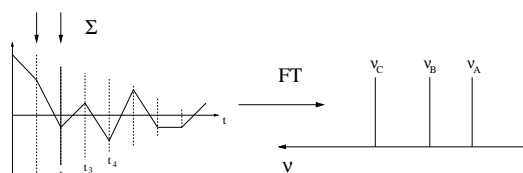
T_1 und T_2^* sind **„Relaxationszeiten“** und drücken aus, wie gut die energetische Kopplung zwischen Spinsystem und Umgebung ist.

6. Mehrere Magnetisierungen

Die meisten Spinsysteme haben mehr als nur eine einzige Frequenz, da sie aus mehreren Kernen bestehen. Die dazugehörigen Magnetisierungen (für jede Linie) **präzedieren** nach einem 90°-Puls mit unterschiedlichen Frequenzen um B_0 .



Der FID ist die **Überlagerung** der einzelnen Signale und wird zu **regelmässigen** Zeitpunkten aufgenommen (t_1, t_2 usw.).



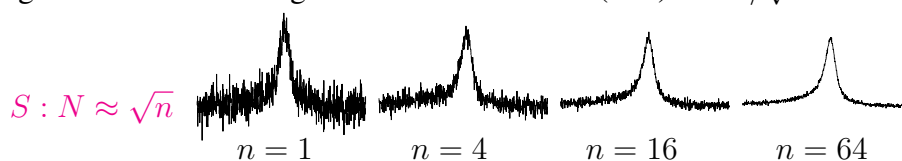
7. Spektren-Akkumulation

Ein Vorteil, den die PFT-Methode besitzt gegenüber der CW-Methode, ist die **gleichzeitige** Erfassung **aller** Linien. Dies bedeutet einen großen **Zeitgewinn**, weil der FID in etwa 1-5 Sek. aufgenommen werden kann, während die CW-Messung 10-20 Min. dauert.

Weil die Messung eines FIDs so schnell geht, kann man mehrere FIDs **nacheinander** messen und **addieren**, um anschliessend die Summe zu transformieren. Dies ist nützlich, wenn es sich um **schwach konzentrierte** Proben handelt oder die Spektren von Kerne mit **geringer** Empfindlichkeit und geringer natürlicher **Häufigkeit** (z.B. ^{13}C) gemessen werden.

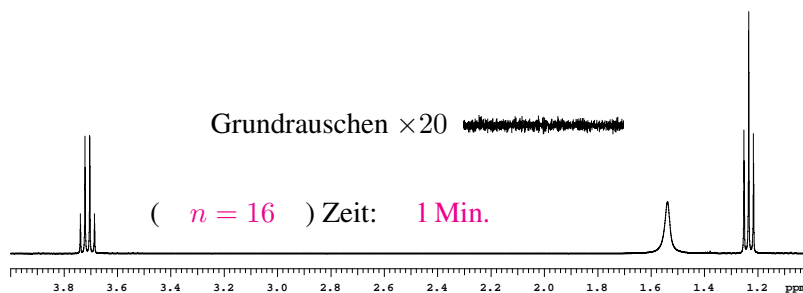
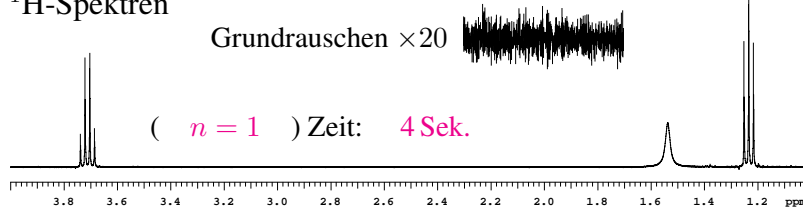
Wenn man n FIDs addiert, wird das „Signal“ n -mal stärker, das statistisch auftretende elektronische Rauschen wächst aber nur mit \sqrt{n} .

Insgesamt wächst das Signal-Rausch-Verhältnis (S:N) wie n/\sqrt{n} .



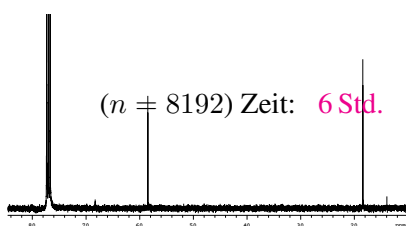
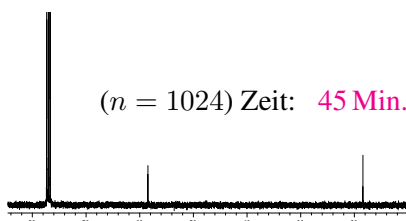
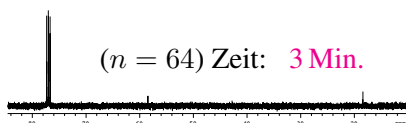
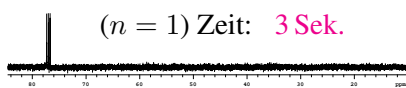
8. Beispiel-Spektren: Ethanol

- ^1H -Spektren



^1H ist sehr empfindlich verglichen mit ^{13}C und ein gutes Spektrum bekommt man mit $n = 1$, wenn genügend Substanz vorhanden ist. Natürlich hat das Spektrum mit $n = 16$ ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis.

- ^{13}C -Spektren



Kern	γ	Häufigkeit (%)	Empfindlichkeit (bei nat. Häuf.)
^1H	26.75	99.98	1.00
^{13}C	6.73	1.11	0.000176

Man kann ^1H -Spektren mit $n = 1$ messen. Aber für ^{13}C sind meistens viele Wiederholungen nötig.

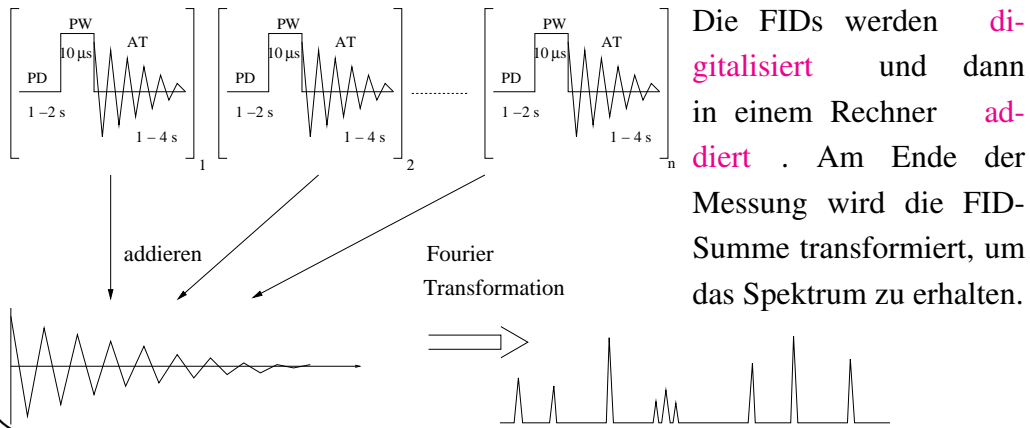
Die vier ^{13}C -Spektren nebeneinander haben alle den gleichen Rauschpegel und das Signal-Rausch-Verhältnis (S:N) steigt proportional zu \sqrt{n} . Die Signale im Spektrum mit $n = 8192$ sind **nicht achtmal** sondern nur etwa **dreimal** so groß wie die Signale im Spektrum mit $n = 1024$.

$$\sqrt{\frac{8192}{1024}} = 2,83$$

9. Experimenteller Ablauf

Eine Messung besteht aus der **Wiederholung** einzelner Puls-Vorgänge. Zu einem Vorgang gehört:

- eine Wartezeit PD („Pulse Delay“—das magnetische **Gleichgewicht** hat Zeit sich einzustellen)
- ein **Puls** mit der Breite PW („Pulse Width“)
- eine Zeit AT („Acquisition Time“—der **FID** wird **aufgenommen**).

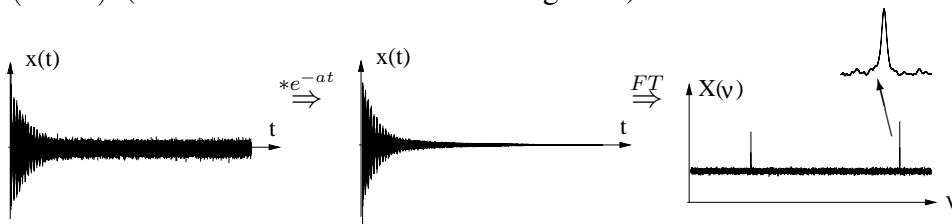


10. Mathematische Behandlung des FIDs für ¹³C-Spektren

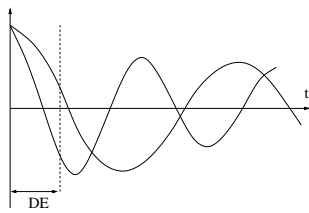
Um das Spektrum zu erhalten, wird der FID einer **Fourier** -Transformation unterzogen:

$$X(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-i2\pi\nu t} dt$$

Vorher sollte man das Signal $x(t)$ behandeln, um das S:N-Verhältnis zu **verbessern**. Der FID wird mit einer Funktion e^{-at} **multipliziert** ($a > 0$). (Die **Linienbreite** wird aber größer)

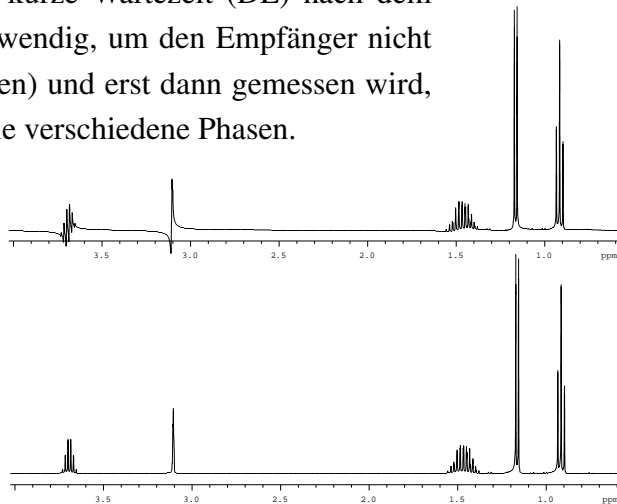
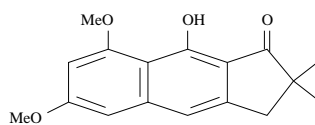


10. Die Phase

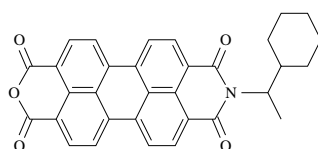
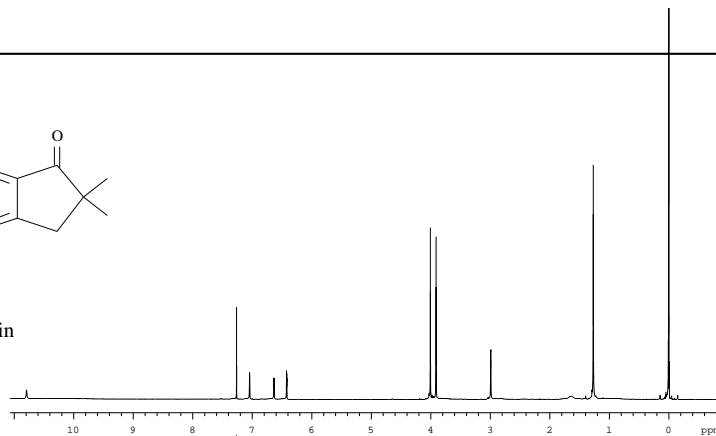


Der FID besteht aus der Überlagerung mehrerer gedämpften Kosinus-Signale. Wenn die Messung gleich nach dem Puls anfangen würde, hätten alle Signale die gleiche Phase und das Spektrum hätte nur Linien, die nach oben zeigen. Wenn eine kurze Wartezeit (DE) nach dem Puls eingebaut wird (notwendig, um den Empfänger nicht mit dem Puls zu überlasten) und erst dann gemessen wird, haben die Kosinus-Signale verschiedene Phasen.

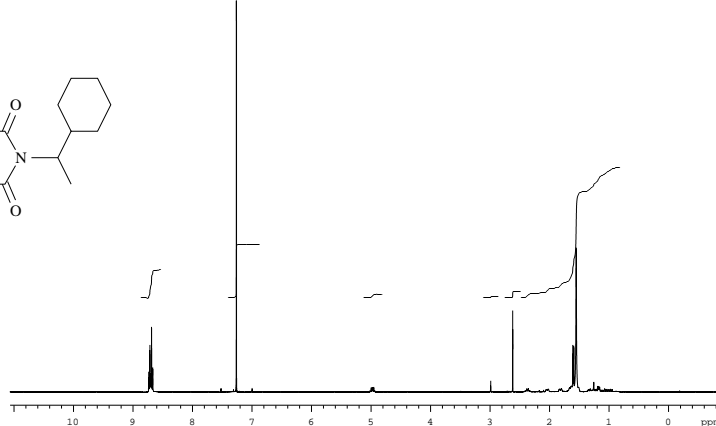
Man muss die Phasen entweder von Hand korrigieren (am Bildschirm mit der Maus) oder man überlässt dies dem Rechner.

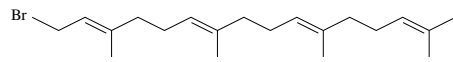
11. Beispiele ^1H 

10 mg
n=128
Meßzeit: 7 min

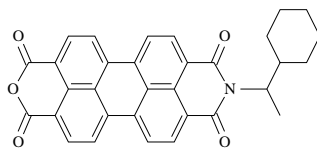
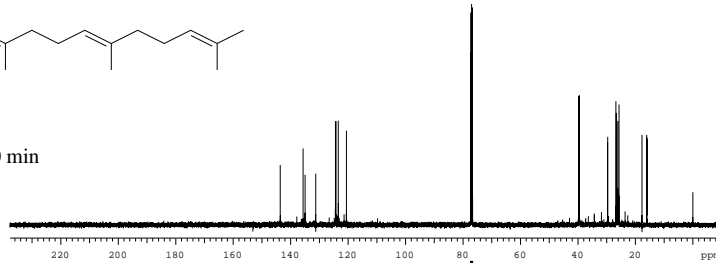


< 5 mg
n=512
Meßzeit: 30 min



12. Beispiele ^{13}C 

35 mg
n=1024
Meßzeit: 30 min



< 5 mg
n=16384
Meßzeit: 7.5 std

