

NMR-Spektroskopie

Das Meßprinzip der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) besteht in der Messung der Energiedifferenz, die durch die unterschiedliche Orientierung des Kernspins relativ zu einem externen Magnetfeld entsteht. Atomkerne bestehen aus Protonen und Neutronen. Sowohl Protonen als auch Neutronen besitzen einen *Spin*, eine abstrakte Teilcheneigenschaft, die manchmal mit dem Eigendrehimpuls makroskopischer Körper verglichen wird. Der Spin \vec{I} erzeugt am Ort des Teilchens ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$,

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis und \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum darstellen. Das magnetische Moment läßt die Teilchen wie winzige Magnete wirken. Durch die Addition der Protonen- und Neutronenspins entsteht der Gesamtspin des Atomkerns, wobei es auch möglich ist, daß sich die Spins der Protonen und Neutronen in ihrer Summe ausgleichen. Der entsprechende Atomkern besitzt dann keinen Kernspin und auch kein Kernmoment, z.B. das Kohlenstoff-Isotop ^{12}C . Der Richtungsvektor des magnetischen Momentes kann in jede beliebige Richtung zeigen. Bringt man den Atomkern in ein Magnetfeld \vec{B} , so wirkt ein Drehmoment \vec{T} auf das magnetische Moment, wodurch dessen Richtungsvektor in Richtung des Magnetfeldes wandert. Die Energie, die der Atomkern durch die Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und seinem magnetischen Moment gewinnt, ist minimal, wenn das magnetische Moment und das Magnetfeld parallel zueinander ausgerichtet sind, und maximal, wenn das magnetische Moment und das Magnetfeld antiparallel zueinander ausgerichtet sind.

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2)$$

$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3)$$

Aufgrund der Quantisierung kann das magnetische Moment aber nicht jede Ausrichtung gegenüber dem Magnetfeld einnehmen, sondern ist in seiner z-Komponente auf diskrete Werte eingeschränkt, die sich aus der *Spinquantenzahl* m ergeben. Dadurch kann auch die potentielle Energie nur noch einige wenige Werte annehmen:

$$E_m = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \hbar m B_0 \quad (4)$$

$$m = -I, \dots, I$$

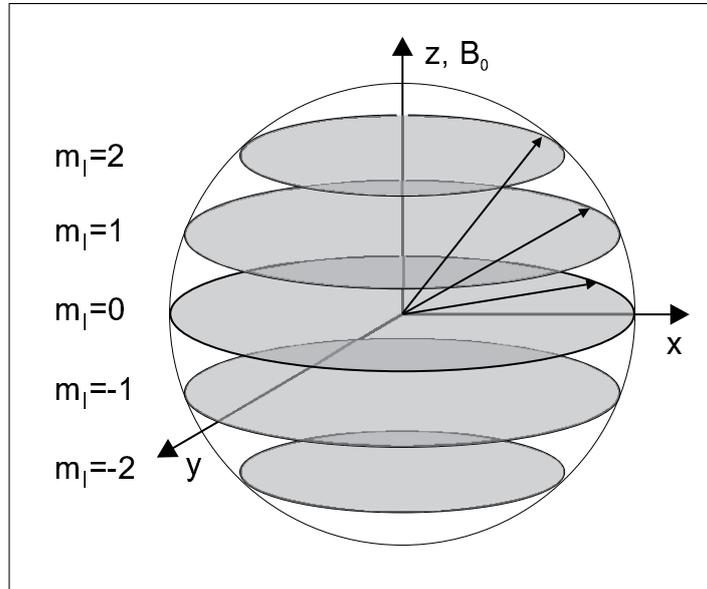
In der x- und in der y-Dimension ist $\vec{\mu}$ jedoch nicht eingeschränkt. Das Drehmoment in Richtung von \vec{B}_0 und die Beschränkung auf diskrete Energieniveaus lassen $\vec{\mu}$ mit der *Larmorfrequenz* ν_0 um \vec{B}_0 präzedieren (Abb. 1).

Der Übergang zwischen den Energieniveaus geschieht nur, wenn die Energie $E = \pm \gamma \hbar B_0$ aufgenommen oder abgegeben werden kann. Dies kann durch das Einstrahlen einer Frequenz ν induziert werden, wenn die eingestrahlte Frequenz der Bedingung

$$E = h\nu = \gamma \hbar B_0 \quad (5)$$

genügt. In einer makroskopischen Probe mit sehr vielen Atomkernen können keine einzelnen magnetischen Momente mehr gemessen werden, sondern die *Magnetisierung* \vec{M} , die sich aus der Vektorsumme aller $\vec{\mu}$ ergibt:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (6)$$

Abbildung 1: Präzession des Vektors $\vec{\mu}$ um \vec{B}_0

Im thermischen Gleichgewicht werden die Energieniveaus nach einer Boltzmann-Verteilung besetzt. Für jedes Energieniveau ergibt sich eine Besetzungszahl P_m :

$$P_m = \frac{N}{Z} \cdot e^{\frac{\gamma \hbar m B_0}{kT}} \quad (7)$$

mit

$$N = \frac{1}{V} \sum_{m=-I}^I N_m$$

$$Z = \sum_{m=-I}^I e^{\frac{\gamma \hbar m B_0}{kT}}$$

Durch die Summation des Produktes der Besetzungszahl mit dem magnetischen Moment über alle Energieniveaus erhält man die Magnetisierung:

$$M_z = \sum_{m=-I}^I \vec{\mu}_m \cdot P_m = \frac{N \gamma \hbar}{Z} \sum_{m=-I}^I m \cdot e^{\frac{\gamma \hbar m B_0}{kT}} \quad (8)$$

Diese Summe läßt sich geschlossen aufsummieren. Durch das Einführen der Hochtemperaturnäherung läßt sich der Ausdruck weiter vereinfachen und man erhält das *Curie-Gesetz*, das die Magnetisierung im stationären Zustand beschreibt:

$$M_z = N(\gamma \hbar)^2 I(I+1) \frac{B_0}{kT} \quad (9)$$

Man erkennt aus dem Curie-Gesetz, daß die Magnetisierung proportional mit der Stärke des angelegten Magnetfeldes wächst, jedoch überproportional mit dem Spin des

Atomkernes und dem gyromagnetischen Verhältnis. Die Magnetisierung verhält sich umgekehrt proportional zu der Temperatur. Durch das Einstrahlen von Radiofrequenzen, die der Resonanzbedingung (5) genügen und deren B-Vektor in der x-y-Ebene liegt, läßt sich die Magnetisierung in x- bzw. y-Richtung auslenken. Da die Magnetisierung mit der Larmorfrequenz um B_0 rotiert, läßt sich eine Auslenkung nur mit einem weiteren Magnetfeld erreichen, das ebenfalls mit der Larmorfrequenz um B_0 rotiert. Der B-Vektor einer elektromagnetischen Welle an einem Ort besitzt eine konstante Richtung, aber eine sich periodisch ändernde Länge. Er läßt sich durch die Summe von zwei Vektoren \vec{B}_1 mit konstanter Länge, aber sich periodisch ändernder Richtung ersetzen. Die beiden Vektoren rotieren mit der Larmorfrequenz in entgegengesetzter Richtung um B_0 (Abb. 2). Man kann sich vorstellen, daß der im Uhrzeigersinn rotierende B_1 -Vektor auf magnetische Momente wirkt, die sich ebenfalls im Uhrzeigersinn bewegen, und daß der im entgegen dem Uhrzeigersinn rotierende B_1 -Vektor auf die magnetischen Momente wirkt, die sich entgegen dem Uhrzeigersinn drehen. Da alle magnetischen Momente dieselbe Drehrichtung besitzen, kann nur ein B_1 -Vektor wirken.

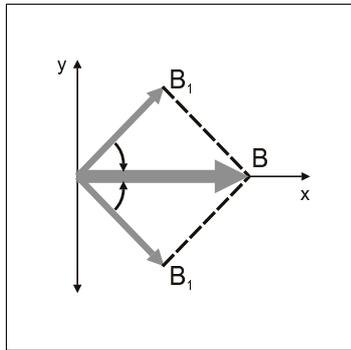


Abbildung 2: Vektorenzerlegung von \vec{B}_1

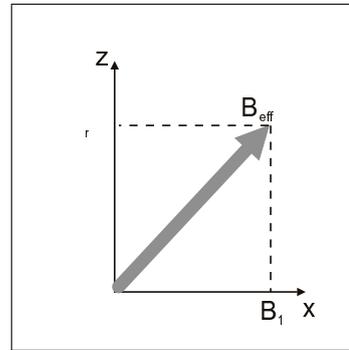


Abbildung 3: Effektive Induktion

Man erleichtert sich diese Betrachtungen durch die Einführung eines sich mit der Larmorfrequenz um B_0 rotierenden Koordinatensystems. In diesem haben sowohl B_0 als auch B_1 stationären Charakter. Man erkennt dann leicht, daß B_0 und B_1 eine effektive Induktion B_{eff} erzeugen, um die die Magnetisierung mit der *Nutationsfrequenz* ν_{nut} rotiert. Die Auslenkung der Magnetisierung wird durch den Winkel θ beschrieben:

$$\nu_{nut} = \frac{\gamma B_{eff}}{2\pi} = \frac{\sqrt{\gamma^2 B_1^2 + (\gamma B_0 - \omega_r)^2}}{2\pi} \quad (10)$$

$$\tan \theta = \frac{\gamma B_1}{\gamma B_0 - \omega_r} \quad (11)$$

Die Gleichungen (10) und (11) gelten nur für eine konstante Störung. Strahlt man jedoch einen sehr starken Hochfrequenzimpuls ein, für den

$$\gamma B_1 \gg |\gamma B_0 - \omega_r| \quad (12)$$

gilt, so wird der Auslenkungswinkel nahezu unabhängig von B_0 . Er ist dann außer von der Polarisierung der Hochfrequenz von der Dauer der Hochfrequenzeinwirkung abhängig. Nach dem Beenden der Hochfrequenzeinstrahlung kehrt die Magnetisierung

in die Gleichgewichtslage in Richtung von B_0 zurück. Dabei folgt sie im ortsfesten Koordinatensystem einer Spiralbahn (Abb. 4). Der zeitliche Verlauf der Magnetisie-

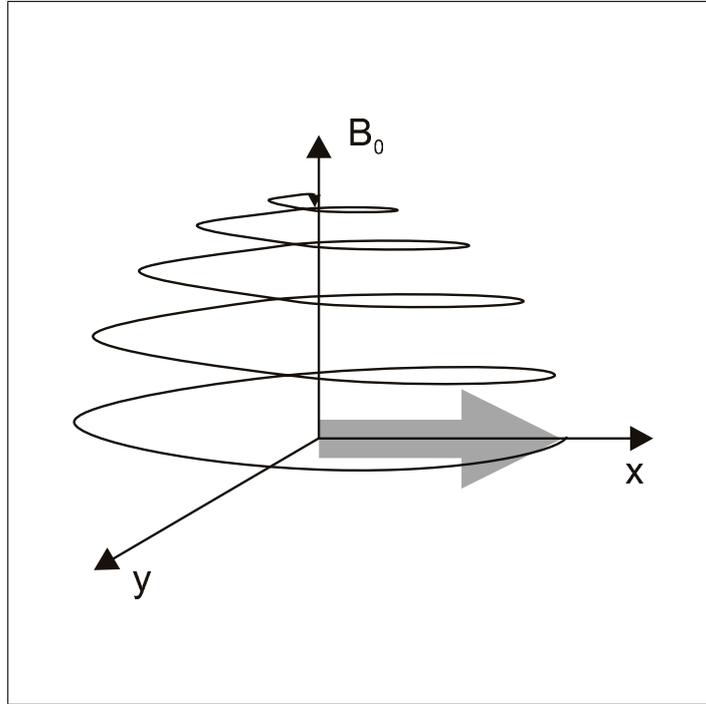


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Relaxation im ortsfesten Koordinatensystem

rung lässt sich aus dem Drehimpulssatz unter Zuhilfenahme der Gleichungen (1), (2) und (6) berechnen:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (13)$$

Diese Differentialgleichung kann für konstante Induktionen gelöst werden, sie beschreibt jedoch nur die Präzession der Magnetisierung um \vec{B} . Um die Rückkehr der Magnetisierung in die Gleichgewichtslage zu beschreiben, werden zwei exponentielle Dämpfungsglieder mit den *Relaxationszeiten* T_1 und T_2 eingeführt. Man erhält dadurch die *Bloch'schen Gleichungen*:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_z - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_2} \quad (14)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_x - M_x B_z) - \frac{M_y}{T_2} \quad (15)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x B_y - M_y B_x) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (16)$$

Diese führen schließlich zu den Lösungen:

$$M_x(t) = M_x(0) \cos \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (17)$$

$$M_y(t) = M_y(0) \sin \omega_0 t \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (18)$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (19)$$

Aus Gleichung (19) folgt, daß die Magnetisierung in z-Richtung am Ende der Störung, d.h. zum Zeitpunkt $t = 0$, den Wert $M_z(0)$ besitzt und dann exponentiell auf den Gleichgewichtswert M_0 ansteigt. Nach einer Zeit von $5 \cdot T_1$ ist M_0 fast erreicht. Die Relaxationskonstante T_1 beschreibt den zeitlichen Verlauf der *longitudinalen Relaxation*. Die longitudinale Relaxation beruht auf einer Änderung der Besetzungszahlen des Spinsystems. Die Besetzung energetisch höherer Spinniveaus wird zugunsten energetisch niedriger liegender Niveaus reduziert, bis das thermische Gleichgewicht erreicht ist. Die dabei frei werdende Energie wird an die Umgebung abgegeben. Wegen des Energieflusses von dem Spinsystem in die Umgebung, das sogenannte *Gitter*, nennt man die longitudinale Relaxation auch *Spin-Gitter-Relaxation*. Bei der *transversalen Relaxation*, deren zeitlicher Verlauf durch T_2 beschrieben wird, wird die Gesamtenergie des Spinsystems nicht verändert. Die Abnahme der Magnetisierung in x- bzw. y-Richtung beruht auf einer Defokussierung des M-Vektors. Aufgrund von Inhomogenitäten in der Probe und im Magnetfeld rotieren nicht alle magnetischen Momente mit derselben Frequenz, sondern einige etwas schneller als ν_0 , andere etwas langsamer. Dies führt dazu, daß nach einer Zeit von $5 \cdot T_2$ nahezu keine Magnetisierung in x- bzw. y-Richtung mehr zu messen ist. Für den Fall $T_1 > T_2$ ergibt sich dann der räumliche Verlauf der Relaxation abweichend von Abb. (4) nicht als Spirale auf einer Kugelfläche, sondern man erhält zuerst eine in z-Richtung abgeflachte Spiralbahn, bis zum Zeitpunkt $t \cong 5 \cdot T_2$. Dann ist keine transversale Magnetisierung mehr vorhanden. Die longitudinale Relaxation steigt jetzt entlang der z-Achse an, bis nach $t \cong 5 \cdot T_1$ der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Kenntnis von T_1 und T_2 ist für die Wahl der Meßparameter von Bedeutung. Darüber hinaus erlaubt es die Bestimmung von T_1 und T_2 , qualitative Aussagen über die Wechselwirkungen eines Atomkerns mit seiner Umgebung zu treffen. Die magnetischen Momente, die durch benachbarte Atomkerne erzeugt werden und die in der Nähe des beobachteten Atomkerns präzedieren, erzeugen elektromagnetische Wechselfelder, die ebenso zu einem induzierten Übergang führen können wie der oben beschriebene Hochfrequenzpuls. Atomkerne, die sich in der Nähe anderer Atomkernen befinden, relaxieren deshalb schneller als isolierte Atomkerne. Ist die Umgebung eines beobachteten Atomkerns unregelmäßig aufgebaut, so vergrößert sich aus statistischen Gründen das Spektrum an Wechselfeldern, sodaß Atomkerne in anisotropen Umgebungen meist schneller relaxieren als Atomkerne, die sich in streng symmetrischen Umgebungen befinden. Die wichtigste Aussage aus den Gleichungen (17) und (18) ist, daß die Magnetisierung in x- bzw. y-Richtung einer Kreisfunktion mit der Frequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ folgt. Diese Frequenz ist exakt dieselbe wie in Gleichung (5). Das heißt, durch die Messung der Magnetisierung in x- oder y-Richtung kann die gesuchte Energiedifferenz bestimmt werden; M_x bzw. M_y stellen die *Meßgröße* der NMR-Messungen dar. Bei dem einfachsten NMR-Experiment wird die Probe in das Magnetfeld gebracht, einem Hochfrequenzpuls ausgesetzt, der aus einem Spektrum von Frequenzen um ν_0 besteht, und die Magnetisierung in x- oder y-Richtung gemessen.

Ist T_2 sehr kurz, so kann die Frequenz mit diesem Single-Puls-Experiment nicht exakt bestimmt werden, da die Magnetisierung in Richtung des Detektors zu schnell

verschwindet. In diesem Fall strahlt man nach einer Wartezeit τ einen Refokussierungspuls ein (Abb. 5). Dieser Refokussierungspuls besitzt eine Dauer, die die Magnetisierung um 180° dreht. Man spricht von einem π -Puls. Ein π_y -Puls bewirkt eine Spiegelung an der y -Achse. Dies führt dazu, daß die Anteile der Magnetisierung, die schneller präzedieren, um genau den Weg hinter die Anteile, die langsamer präzedieren, versetzt werden, den sie durch die schnellere Bewegung gewonnen hatten. Nach einem weiteren Zeitintervall τ haben die schneller präzedierenden Anteile den Rückstand aufgeholt und alle Anteile befinden sich einen Augenblick lang auf gleicher Höhe. Zu diesem Zeitpunkt sind alle Anteile refokussiert.

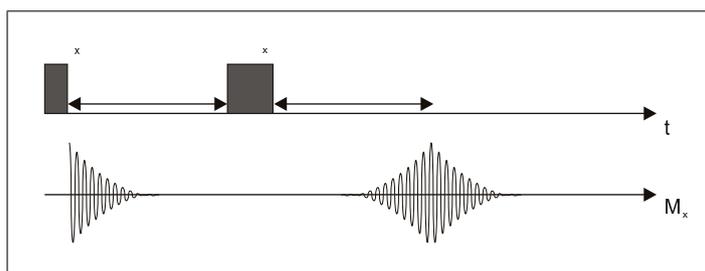


Abbildung 5: Die Spin-Echo-Pulssequenz nach Hahn

Die NMR-Messungen an Atomkernen mit geringer natürlicher Häufigkeit wie z.B. ^{13}C gestalten sich oft zeitraubend. Die Signalintensität bzw. die Magnetisierung hängen nach dem Curie-Gesetz (9) von dem angelegten Magnetfeld und dem gyromagnetischen Verhältnis ab und können üblicherweise nicht geändert werden. Trotzdem kann man die Signalintensität von Atomkernen mit niedriger Konzentration (*Dilute Spins S*) erhöhen, indem man Magnetisierung von Atomkernen, die in höherer Konzentration vorliegen und die ein größeres gyromagnetisches Verhältnis besitzen (*Abundant Spins I*), überträgt. Man nennt diese Verfahren *Cross Polarization*. Der Energieübergang von den Abundant Spins zu den Dilute Spins besitzt nur dann eine Übergangswahrscheinlichkeit, wenn die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Spinzuständen für beide Atomkerne gleich groß sind. Nach Gleichung (5) gelingt dies nur bei der Verwendung von zwei Magnetfeldern B_{1I} und B_{1S} . Sie werden durch das Einstrahlen von Hochfrequenz erzeugt. Das externe Magnetfeld B_0 spielt für den Übergang nur insofern eine Rolle, als daß es den Betrag der Magnetisierung, die in den I-Kernen gespeichert werden kann, beeinflusst. Der Verlauf des Experiments stellt sich folgendermaßen dar. Zuerst wird mit einem $(\frac{\pi}{2})_x$ -Puls die Magnetisierung des Kerns, der den Magnetisierungspool darstellen soll, auf die y -Achse des rotierenden Koordinatensystems gebracht. Dann wird diese Magnetisierung durch das dauerhafte Einstrahlen in y -Richtung auf der y -Achse des rotierenden Koordinatensystems fixiert. Dies nennt man *Spinlock*. Die Magnetisierung präzediert jetzt um die y -Achse, bzw. $B_{eff} \cong B_{1I}$ der eingestrahlten Hochfrequenz. Dann wird das B_{1S} -Feld eingestrahlt. Erfüllen B_{1I} und B_{1S} die *Hartmann-Hahn-Bedingung* [1]

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad , \quad (20)$$

so erfolgt der Magnetisierungstransfer von den I- auf die S-Atomkerne [2, 3]. Während der Messung werden die I-Atomkerne meistens entkoppelt (Abb. 6). In der Untersuchung organischer Moleküle hat sich die Cross Polarization $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ als Standardver-

fahren etabliert.

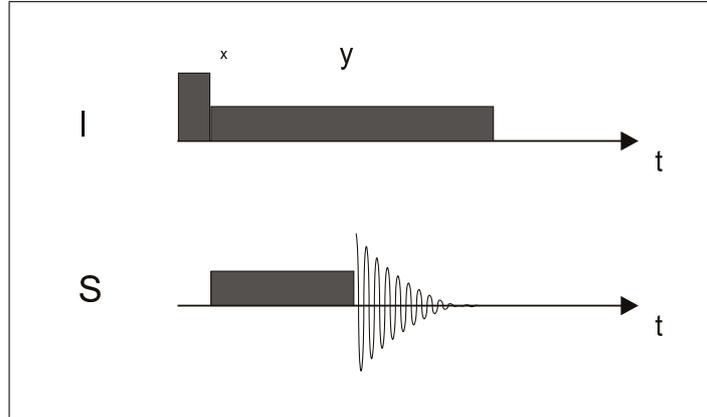


Abbildung 6: Cross Polarization

Bisher wurden für die Energie des Übergangs nur der *Zeeman*-Term betrachtet, der die Abhängigkeit des Übergangs von dem von außen angelegten Magnetfeld und den Eigenschaften des betrachteten Atomkerns beschreibt. Die Gesamtenergie des Übergangs läßt sich berechnen, indem man den Hamiltonoperator aufstellt. Um den Hamiltonoperator zu vereinfachen, baut man ihn durch Summation aus den Hamiltonoperatoren der einzelnen Effekte auf:

$$\hat{H}_{gesamt} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{dipolar} + \hat{H}_{quadrupolar} + \hat{H}_{JJ} \quad (21)$$

Der Term des *Chemical Shift* \hat{H}_{CS} beschreibt die Verschiebung des NMR-Signals durch die Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem angelegten Magnetfeld. Die Elektronen bilden durch ihr magnetisches Moment ein Magnetfeld, das sich dem angelegten Magnetfeld überlagert. Das effektive, am Kernort wirkende Magnetfeld verändert sich dadurch um einen Wert, den man mit der *Abschirmkonstante* σ beschreibt [4].

$$h\nu = \gamma\hbar B_{eff} = \gamma\hbar(B_0 - B_{elektron}) = \gamma\hbar(B_0 - \sigma B_0) = \gamma\hbar B_0(1 - \sigma) \quad (22)$$

Eine größere Abschirmung führt zur Resonanz bei höherem Feld. Die Abschirmkonstante zerfällt in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Teil (Paramagnetismus 2. Ordnung). Der diamagnetische Anteil entsteht durch die Rotation der Elektronenwolke um B_0 . Dabei bildet sich ein Magnetfeld, das dem angelegten Magnetfeld entgegen wirkt. Man kann zeigen, daß der diamagnetische Teil von der Atomladung abhängt und bei größerer Atomladung zu stärkeren Abschirmungen führt. Trotzdem stellt der diamagnetische Anteil nur bei Wasserstoff den dominanten Anteil dar. Der paramagnetische Teil, der bei schwereren Atomkernen dominant ist, hat eine weitaus größere Bandbreite als der diamagnetische Teil und kann sehr große Werte annehmen. Man kann sich vorstellen, daß der paramagnetische Anteil aus der partiellen Anregung einzelner Elektronen in angeregte Zustände entsteht. Eine Deformation der Elektronenwolke durch elektrische Felder, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, führt meist zu einer verminderten Abschirmung und damit zu Tieffeld-Verschiebungen [5].

Der Term $\hat{H}_{dipolar}$ beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Moments des beobachteten Atomkerns mit dem magnetischen Moment eines benachbarten Atomkerns. Der quantenmechanische Ansatz für den Hamiltonoperator zweier Dipole lautet [6]:

$$\hat{H}_{dipolar} = \frac{1}{r_{12}^3} \frac{\hbar^2 \mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_2 [\vec{I}_1 \vec{I}_2 - 3 \frac{1}{r_{12}^2} (\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})] \quad (23)$$

Durch die Transformation in Kugelkoordinaten und das Einführen der Operatoren I^+ und I^- , die den Zustand $|I, m\rangle$ in $|I, m+1\rangle$ bzw. $|I, m-1\rangle$ überführen, erhält man das *dipolare Alphabet* [6]:

$$\hat{H}_{dipolar} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} [\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}] \quad (24)$$

mit

$$\hat{A} = \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (25)$$

$$\hat{B} = -\frac{1}{4} [\hat{I}_1^+ \hat{I}_2^- + \hat{I}_1^- \hat{I}_2^+] (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (26)$$

$$\hat{C} = -\frac{3}{2} [\hat{I}_1^+ \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z} \hat{I}_2^+] \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \quad (27)$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2} [\hat{I}_1^- \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z} \hat{I}_2^-] \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \quad (28)$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4} \hat{I}_1^+ \hat{I}_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \quad (29)$$

$$\hat{F} = -\frac{3}{4} \hat{I}_1^- \hat{I}_2^- \sin^2 \theta e^{2i\phi} \quad (30)$$

θ stellt den Winkel zwischen dem Kernverbindungsvektor \vec{r}_{12} und B_0 dar, ϕ den Winkel zwischen der x-Achse und der Projektion von \vec{r}_{12} auf die x-y-Ebene. Der Term \hat{A} beschreibt die Wechselwirkung zwischen den z-Komponenten der Spins der beiden Atomkerne und muß immer berücksichtigt werden. Der Term \hat{B} beschreibt einen Flipflop-Prozeß, bei dem der eine Spin um eine Quantenzahl zunimmt, während der andere Spin um eine Quantenzahl abnimmt. Dieser Term muß nur bei zwei gleichen Atomkernen berücksichtigt werden. Bei zwei unterschiedlichen Atomkernen unterscheiden sich die Übergangsenergien, d.h. der eine Atomkern gibt bei dem Übergang mehr oder weniger Energie ab, als der andere Atomkern bei seinem Übergang aufnimmt. Die Terme \hat{C} , \hat{D} , \hat{E} und \hat{F} beschreiben Flip- bzw. Flop- sowie Flipflip- bzw. Flopflop-Prozesse, die bei hinreichend starkem B_0 -Feld nicht berücksichtigt werden müssen. Der geometrische Faktor $1 - 3 \cos^2 \theta$ verdient besondere Beachtung. Er beschreibt die Abhängigkeit der Stärke der dipolaren Kopplung von der räumlichen Anordnung der beiden Atomkerne in Relation zum angelegten Magnetfeld. In Flüssigkeiten verändert sich die Stellung der Atomkerne zueinander ständig, deswegen mittelt sich der geometrische Faktor aus und die dipolare Kopplung verschwindet. In Festkörpern spielt die dipolare Kopplung jedoch eine Rolle. Bei Einkristallen kann man daher mittels NMR-Messungen direkt Strukturinformationen gewinnen. Bei Pulvern und ungeordneten Proben führt die dipolare Kopplung zu einer Linienverbreiterung, die so stark sein kann, daß gar kein Signal mehr erkennbar ist. Trotzdem können auch an solchen Proben NMR-Messungen durchgeführt werden, indem man die dipolare Kopplung durch Einwirken auf den geometrischen Faktor reduziert. Man erkennt leicht, daß

der geometrische Faktor bei einem Winkel von $\theta = 54.74^\circ$ verschwindet. Man kann also die dipolare Kopplung ausschalten, wenn man alle Verbindungsvektoren zwischen den Atomkernen in einem Winkel von 54.74° zum äußeren Magnetfeld, dem *magischen Winkel*, ausrichtet. Dies läßt sich auf zwei Wegen erreichen. Entweder man läßt die gesamte Probe im magischen Winkel rotieren (*Magic Angle Spinning* MAS) oder man läßt die Magnetisierung durch eine Abfolge von x- und y-Pulsen um den magischen Winkel rotieren (*Multi Pulse Dipolar Decoupling* MPDD). In beiden Fällen führt die schnelle Rotation um den magischen Winkel zu einer zeitlichen Mittelung der Richtungsvektoren in Richtung des magischen Winkels. Ist die Rotationsfrequenz sehr viel größer als die dipolare Kopplung (in Hz), so erhält man ein Spektrum ohne eine Linienverbreiterung durch dipolare Kopplung. Kann man die Rotation nicht mehr als sehr schnell in Relation zur dipolaren Kopplung bezeichnen, so erhält man ein Spektrum, das *Rotationsseitenbänder* besitzt, d.h. im Abstand von Vielfachen der Rotationsfrequenz vom Zentralsignal erhält man weitere Signale. Diese Seitenbänder entstehen durch die Modulation der Resonanzfrequenz mit der Rotationsfrequenz. Die Intensitätsverteilung der Seitenbänder und der Zentrallinie ergibt sich aus der Anisotropie der chemischen Verschiebung.

Der Hamilton-Operator $\hat{H}_{quadrupolar}$ beschreibt die Energieaufspaltung, die durch die quadrupolare Wechselwirkung zustande kommt [6].

$$\hat{H}_{quadrupolar} = \frac{eQ}{4hI(2I-1)} V_{zz} [3(\hat{I}_z)^2 - \hat{I}^2] \quad (31)$$

$$\text{mit dem EFG} \quad V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (32)$$

Die Mehrzahl der Atomkerne im Periodensystem besitzt einen Spin $> \frac{1}{2}$ und weist deswegen ein *Quadrupolmoment* auf. Quadrupole wechselwirken mit elektrischen Feldern. Das Quadrupolmoment eines Atomkerns kann mit dem elektrischen Feld wechselwirken, das entsteht, wenn die Elektronenwolke nicht punktsymmetrisch um den Atomkern angeordnet ist. Wenn das elektrische Feld am Ort des Atomkerns einen Gradienten (*Electric Field Gradient* EFG) aufweist, dann führt das zur Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment (eQ). Die Linienverbreiterung durch quadrupolare Effekte kann in der Größenordnung der Resonanzfrequenz liegen und wird durch MAS nur teilweise reduziert, da nur Quadrupoleffekte 1. Ordnung von dem Term $1 - 3 \cos^2 \theta$ abhängig sind. Um Verbreiterungen, die durch Quadrupoleffekte 2. Ordnung ausgelöst werden, zu reduzieren, muß die Probe gleichzeitig um eine zweite Achse rotiert werden (*Double Rotation* DOR). Eine neue Methode, NMR an Quadrupolkernen durchzuführen, ist die *Multi Quantum MAS* NMR (MQMAS) [7]. Sie verwendet spezielle Pulsprogramme, um Zentralübergänge höherer Ordnung zu induzieren. Bei diesen Übergängen ist die Quadrupolwechselwirkung nur von einem Orientierungswinkel abhängig und kann durch MAS eliminiert werden. Da die Energieaufspaltung durch das Quadrupolmoment nicht durch das äußere Magnetfeld erzeugt wird, sondern durch das elektrische Feld am Ort des Atomkerns, kann sie auch ohne äußeres Magnetfeld bestimmt werden (*NQR*).

Der Term \hat{H}_{JJ} der *indirekten Kopplung* ist bei Messungen an Festkörpern meist nicht von Belang, da er in der Regel zu Aufspaltungen von wenigen Hertz führt. Die indirekte Kopplung zwischen den Kernspins zweier Atome in einem Molekül beruht auf der Vermittlung durch die Bindungselektronen. Die antiparallele Ausrichtung des Kernspins zu dem Elektronenspin seines Bindungselektrons ist gegenüber der Parallelstellung geringfügig begünstigt. Da die Spins der beiden Bindungselektronen nach der

Hund'schen Regel antiparallel ausgerichtet sein müssen, ist die parallele Ausrichtung der Kernspins benachbarter Atomkerne um einen Betrag J begünstigt. Dieser Betrag kann aufgrund seiner geringen Größe allerdings nur nachgewiesen werden, wenn weder $\hat{H}_{dipolar}$ noch $\hat{H}_{quadrupolar}$ wirksam sind, d.h. in flüssiger Phase.

Trotz der Signalverbreiterungen durch die oben beschriebenen Einflüsse, liefert die NMR viele wichtige Informationen über die Probensubstanz. Die unterschiedlich großen chemischen Verschiebungen erlauben die Bestimmung von Anzahl und Natur von Molekülen und chemischen Gruppierungen. In Silicaten kann man dadurch Siliziumatome, die über vier Sauerstoffatome mit vier anderen Siliziumatomen verbunden sind (Q^4), von solchen unterscheiden, die über Sauerstoffatome nur mit drei Siliziumatomen verbunden sind und eine OH-Gruppe tragen (Q^3). Man kann auch Protonen in Wasser von Protonen in SiOH-Gruppen unterscheiden. Weiterhin kann mit NMR die Wechselwirkung eines Atomkerns mit seiner Umgebung nachgewiesen werden, wenn sich dabei die Elektronenhülle des Kerns ändert, z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Protonen von SiOH-Gruppen, die isoliert vorliegen, besitzen eine geringere chemische Verschiebung, als Protonen in SiOH-Gruppen, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser bilden. Viele Wechselwirkungen schlagen sich in den Relaxationszeiten nieder, wodurch sich ein weiterer Weg eröffnet, sie mittels NMR nachzuweisen. Man kann auch Aussagen über Bindungswinkel und Bindungsabstände machen, da sie die Elektronendichte am Kern beeinflussen. Im Fall von Aluminosilicaten konnten Engelhardt und Radeaglia SiOSi-Bindungswinkel mit der chemischen Verschiebung korrelieren [8, 9] :

$$\delta_{Si} = \delta_{Si}^0 + a \cdot n + b \cdot \frac{\cos \bar{\alpha}}{1 - \cos \bar{\alpha}} \quad (33)$$

mit

$\bar{\alpha}$ = mittlerer SiOSi-Bindungswinkel

n = Anzahl der benachbarten Aluminiumatome

a, b = empirisch ermittelte Konstanten

Man kann die Signalintensitäten meist quantitativ auswerten. Es muß jedoch gegeben sein, daß alle zu messenden Atomkerne in gleichem Maße angeregt werden. Bei CP-Messungen ist das nicht der Fall, da der Polarisationstransfer von den I-Kernen auf die S-Kerne auf der Basis der dipolaren Kopplung abläuft und diese gemäß Gleichung (23) von der Entfernung zwischen den Atomkernen abhängt. Darüber hinaus verläuft auch der Polarisationstransfer für Atomkerne in verschiedenen Umgebungen unterschiedlich schnell.

Die Auswertung von NMR-Messungen geschieht meist durch den Vergleich des gemessenen Spektrums mit einem rechnerisch ermittelten Spektrum (*Simulation*). Dies bewährt sich besonders bei der Überlagerung mehrerer Signale. Durch die Variation von Lage und Form der einzelnen Signale wird das simulierte Spektrum dem gemessenen immer mehr angepaßt, bis im Idealfall Übereinstimmung herrscht. Die Lage und Intensität der einzelnen Signale kann dann der Simulation entnommen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Hartmann, S. R. and Hahn, E. L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.* 128, 2042 (1962)
- [2] Gibby, M. G., Pines, A., und Waugh, J. S. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. Silicon-29 Chemical Shielding Anisotropy in some Organosilicon Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6231 (1972)
- [3] Pines, A., Gibby, M. G., und Waugh, J. S. Proton-Enhanced NMR of Dilute Spins in Solids. *J. Chem. Phys.* 59, 569 (1973)
- [4] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990)
- [5] Canet, D. *NMR - Konzepte und Methoden*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1994)
- [6] Ernst, R. R., Bodenhausen, G., und Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, Oxford (1994)
- [7] Anupold, D., Reinhold, A., Sarv, P., und Samoson, A. A Comparison of Double Rotation and Multi-Quantum Magic Angle Spinning Spectra. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 13(1,2), 87 (1998)
- [8] Radeaglia, R. und Engelhardt, G. Correlation of Si–O–T (T=Si or Al) Angles and ²⁹Si NMR Chemical Shifts in Silicates and Aluminosilicates. Interpretation by Semi-Empirical Quantum–Chemical Considerations. *Chem. Phys. Lett.* 114(1), 28 (1985)
- [9] Engelhardt, G. und Radeaglia, R. A Semi–Empirical Quantum–Chemical Rationalization of the Correlation Between SiOSi Angles and ²⁹Si NMR Chemical Shifts of Silica Polymorphs and Framework Aluminosilicates (Zeolites). *Chem. Phys. Lett.* 108(3), 271 (1984)