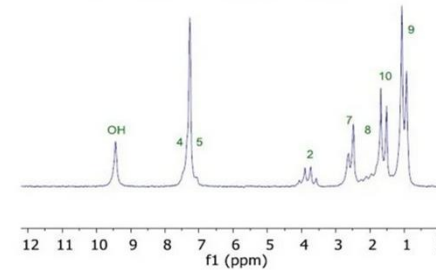
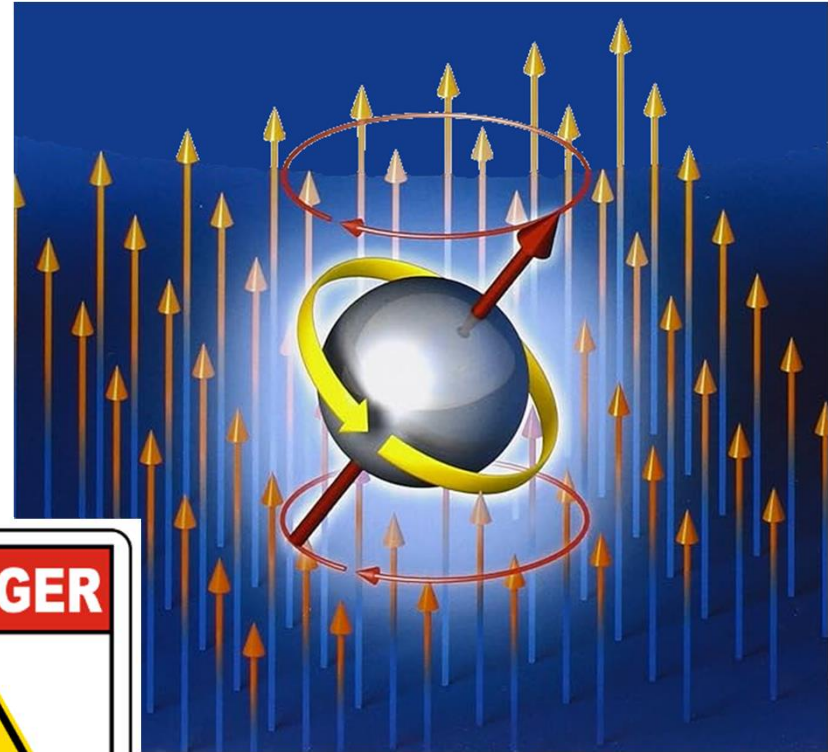


# NMR



László Smeller

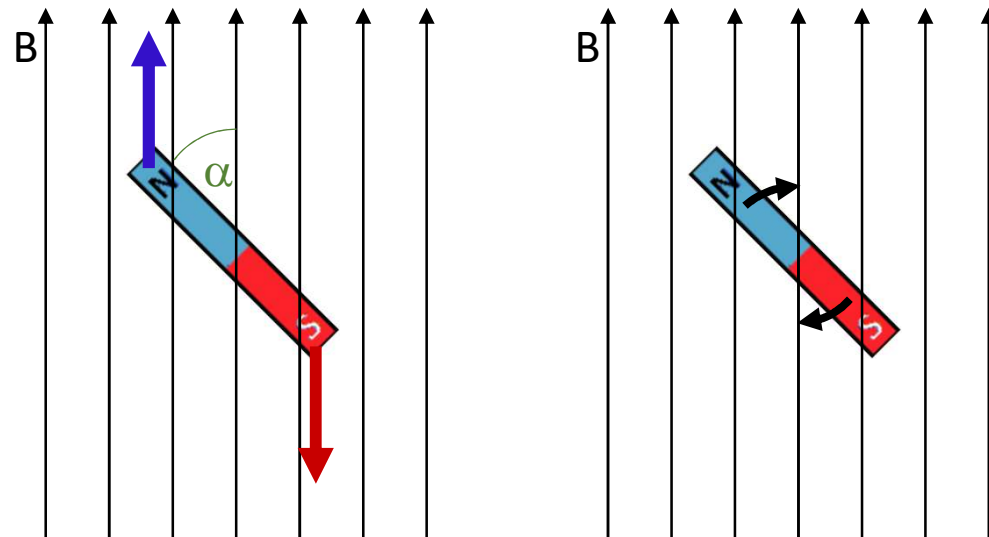
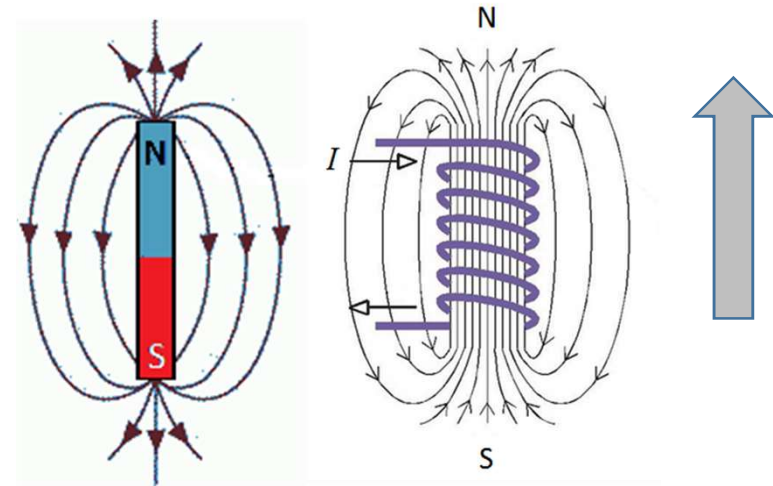
# Benennungen

- NMR = Nuclear Magnetic Resonance  
Kernmagnetische Resonanz
- NMR Spektroskopie: informiert über der Wechselwirkungen der Atome in einem Molekül.
- NMR Tomographie:  
bildgebendes diagnostisches Verfahren.
- MRI=Magnetic Resonance Imaging  
Magnetische Resonanzbildgebung
- MRT=Magnetische Resonanztomographie

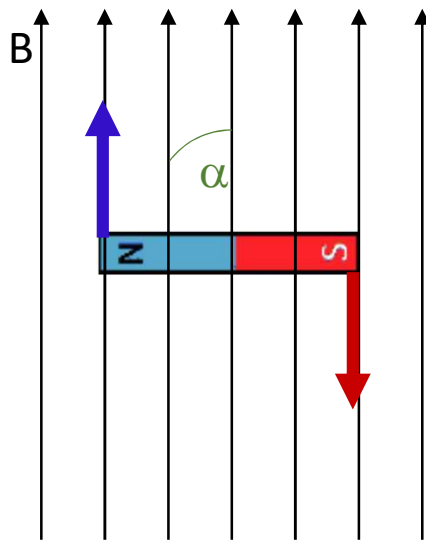
# Einführung: Magnetismus

- Magnetischer Dipol ( $\mu$ )
- Magnetisches Feld
- Magnetische Feldstärke ( $B$ )
- Drehmoment:  $M = B \cdot \mu \cdot \sin \alpha$
- Magnetisches Moment:

$$\mu = \frac{M_{max}}{B} \quad \left[ \frac{\text{J}}{\text{T}} \right]$$



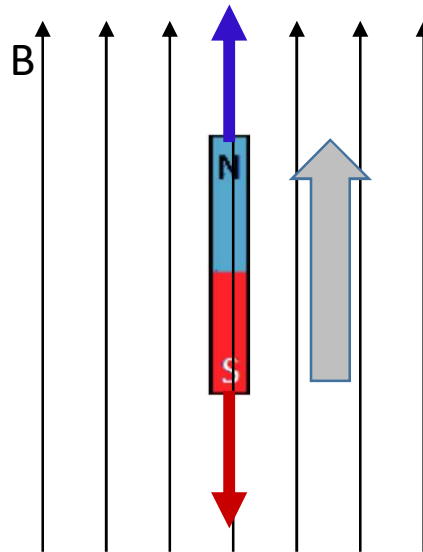
Max. Drehmoment



Potentiele Energie:

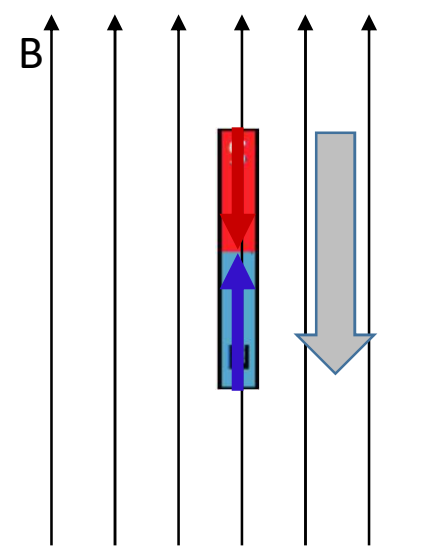
0

Stabiler  
Gleichgewichtszustand



$-\mu B$

Instabiler  
Gleichgewichtszustand



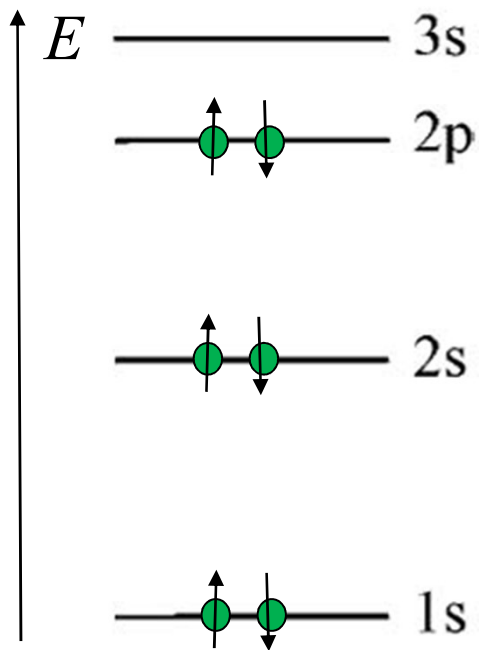
$+\mu B$

# Spin

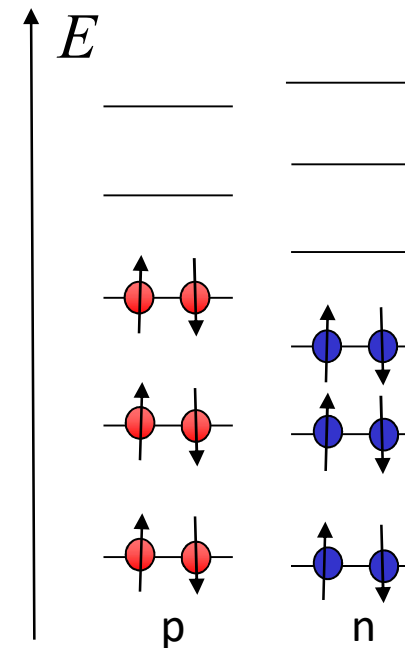
Spin (Spinquantenzahl)

Bei Elektronen:  $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen:  
Proton:  $\frac{1}{2}$  Neutron:  $\frac{1}{2}$



$^{12}\text{C}$

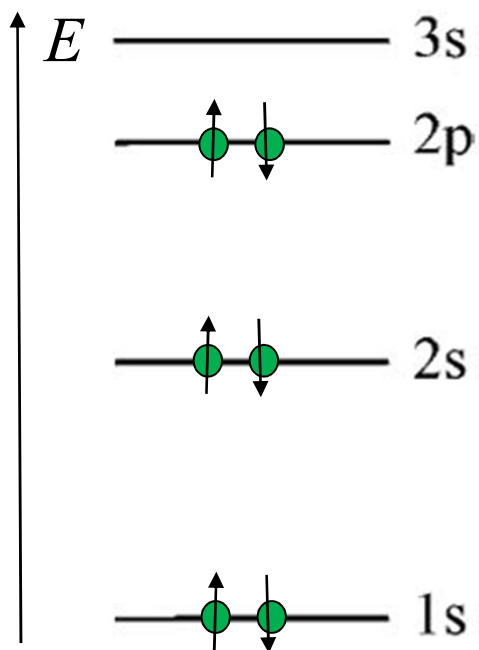


# Spin

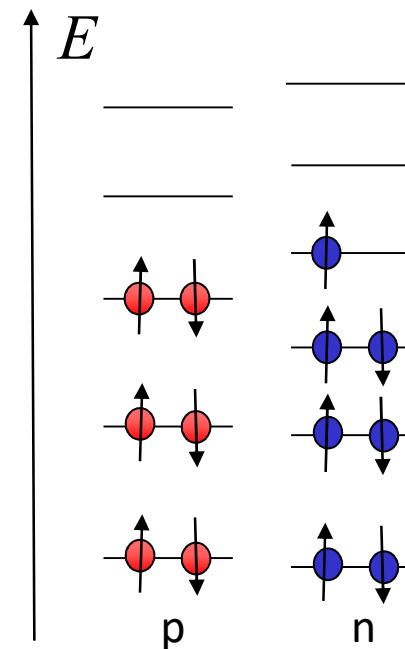
Spin (Spinquantenzahl)

Bei Elektronen:  $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen:  
Proton:  $\frac{1}{2}$  Neutron:  $\frac{1}{2}$



$^{13}\text{C}$

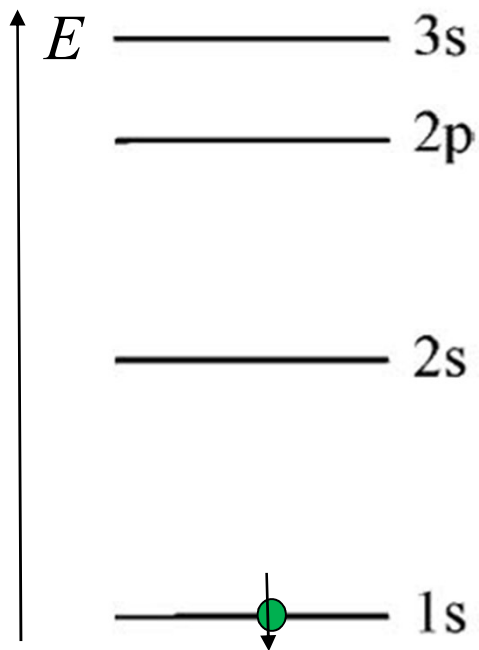


# Spin

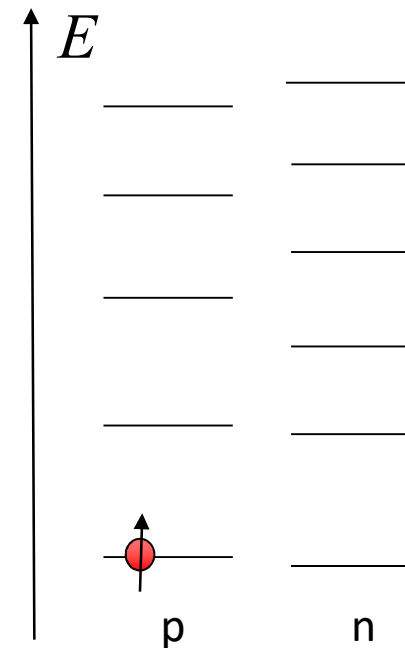
Spin (Spinquantenzahl)

Bei Elektronen:  $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen:  
Proton:  $\frac{1}{2}$  Neutron:  $\frac{1}{2}$



$^1\text{H}$



# Für Kernspinresonanzverfahren geeignete Kerne

Die Kerne mit ungepaarter Protonen- oder  
Neutronenzahl

$^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ,  ~~$^4\text{He}$~~ ,  ~~$^{12}\text{C}$~~ ,  $^{13}\text{C}$ ,  ~~$^{14}\text{C}$~~ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  ~~$^{16}\text{O}$~~ ,  
 $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{31}\text{P}$  ...

Meistens verwendete Kerne ( $s = 1/2$ )



# Spin, magnetisches Moment

Spin → magnetisches Moment ( $\mu$ ) [J/T]

Elementarteilchen mit von null unterschiedlichem Spin weisen eigenes magnetisches Moment auf.

$$\mu = \gamma \hbar s$$

↑  
spin

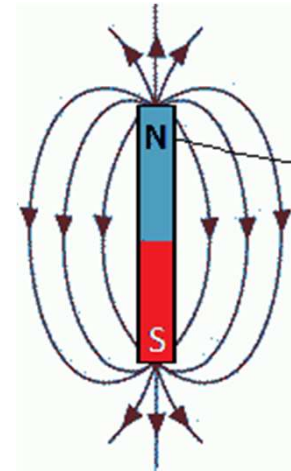
$$\hbar = h/(2\pi)$$

↑  
Planksche  
Wirkungskonstante

**giromagnetisches Verhältnis**

Unterschiedlich für alle  
Elementarteilchen und Kerne

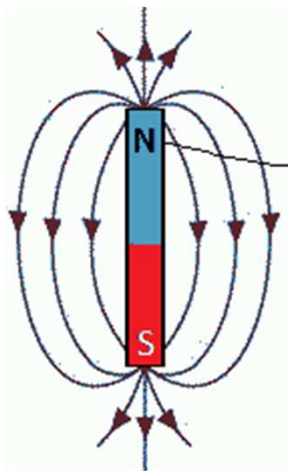
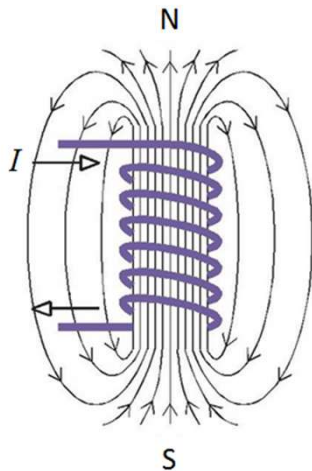
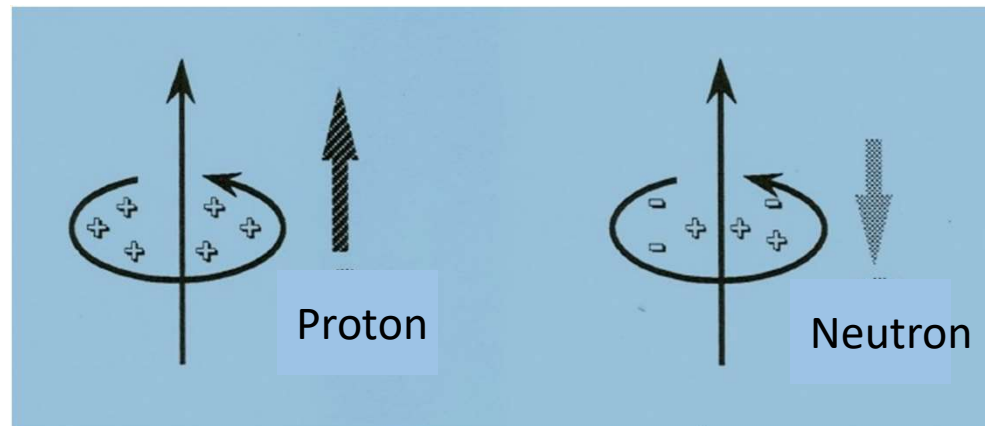
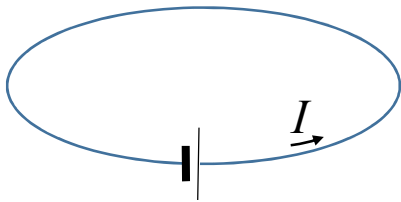
zB:  $\gamma_{\text{Proton}} = 2,67 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Joule = SI Einheit der Energie  
Tesla = SI Einheit des Magnetfeldes

# Spin, magnetisches Moment

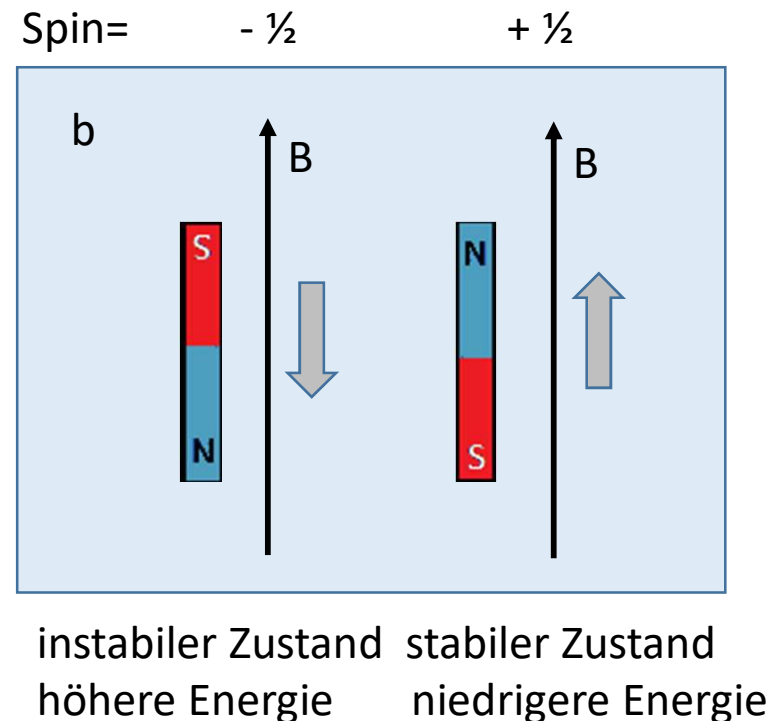
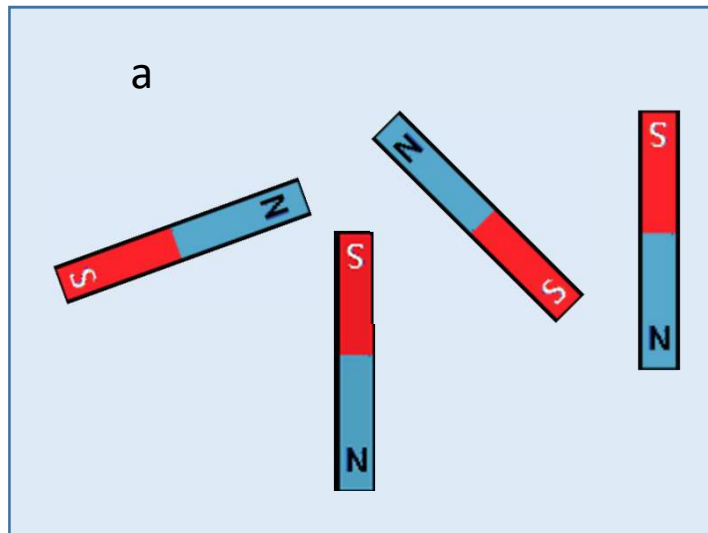
Naive Erklärung aus der klassischen Physik:



# Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von  $\pm \frac{1}{2}$

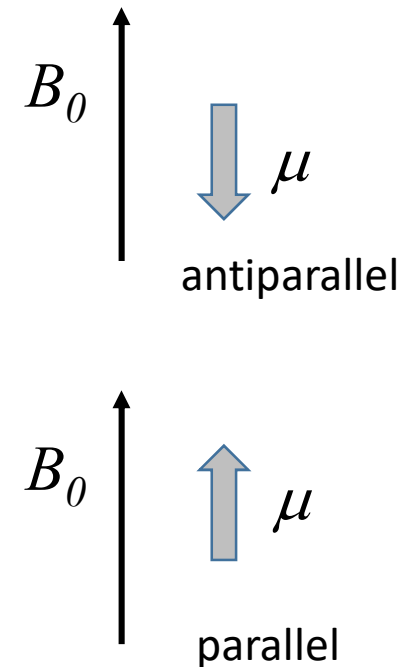
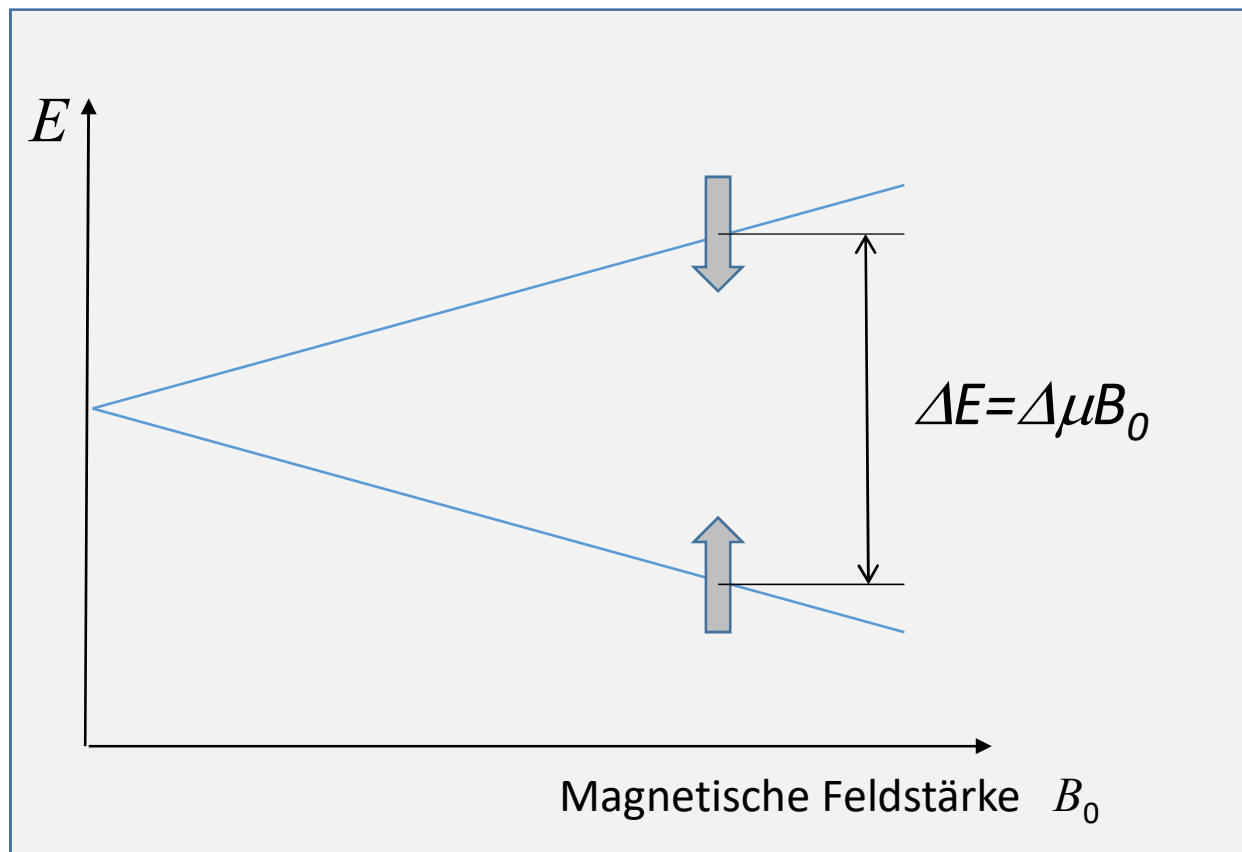
- Energie des Magnetes:
- a.) ohne Magnetfeld — unabhängig vom Spinzustand
- b.) mit Magnetfeld: Aufspaltung des Energieniveaus — Zeemansche-Aufspaltung



# Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von  $\pm \frac{1}{2}$  (zB: Proton = H Atomkern ...)

- Energiezustände in einem Magnetfeld



# Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von  $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \Delta s=1$

$$\Delta E = \Delta \mu B_0 = \gamma \hbar B_0$$

wo  $\gamma$  ist das giromagnetische Verhältnis

Photonen mit  $E_{\text{photon}} = hf = \Delta E$  können Spinübergänge verursachen.

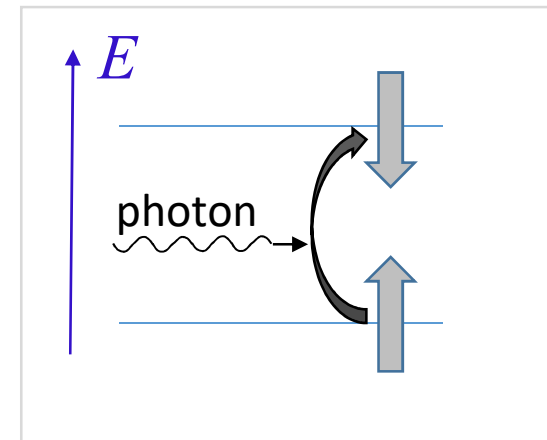
$$f = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Bei  $B_0=1\text{T}$  für ein Proton:

$$\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ } \sigma^{-1} \text{T}^{-1}$$

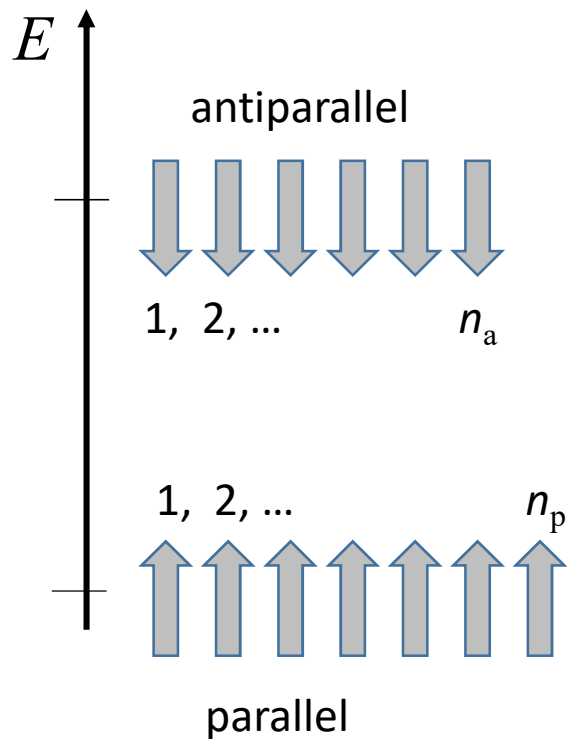
$$\Delta E = 2,8 \cdot 10^{-26} \text{ J } (= 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ eV})$$

$$f = \Delta E / h = 2,8 \cdot 10^{-26} \text{ J } / 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js } = 4,26 \cdot 10^7 \text{ Hz } = 42,6 \text{ MHz}$$



Radiowelle!

# In Gleichgewicht: Boltzmannsche Verteilung



$$n_a/n_p = e^{-\Delta E/kT}$$

Bei  $B = 0,6 \text{ T}$

$$\Delta E \approx 10^{-7} \text{ eV}$$

$$kT \approx 0,025 \text{ eV}$$

(bei Körpertemp.)

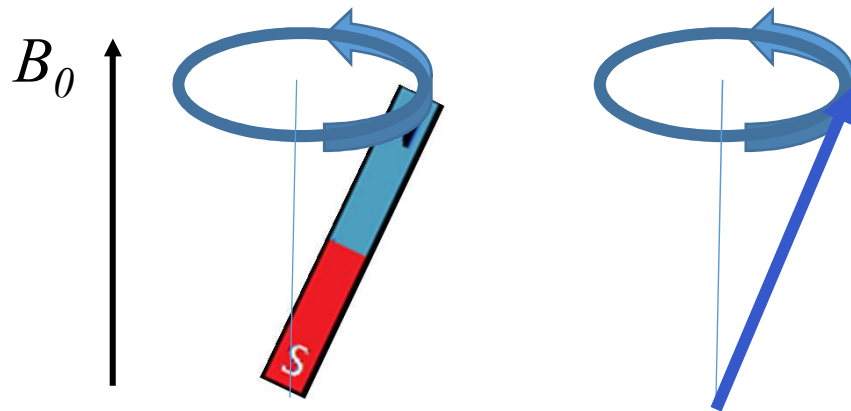
$$n_a \approx n_p$$

zB.: wenn  $n_a + n_p = 2\,000\,000$   
dann  $n_a - n_p = 4$

d.h.: **4** aus **2 000 000** Kerne sind nicht ausgeglichen

# Spin (mit magnetischem Moment) in Magnetfeld. Klassische Beschreibung: Präzession

Präzession wegen des Drehmomentes



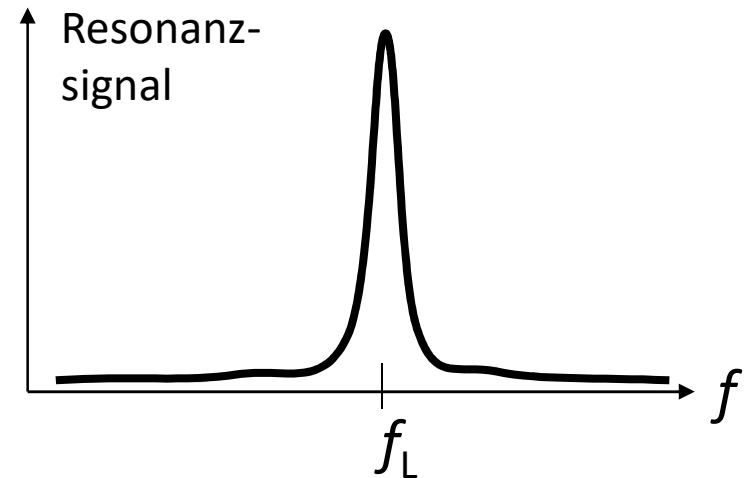
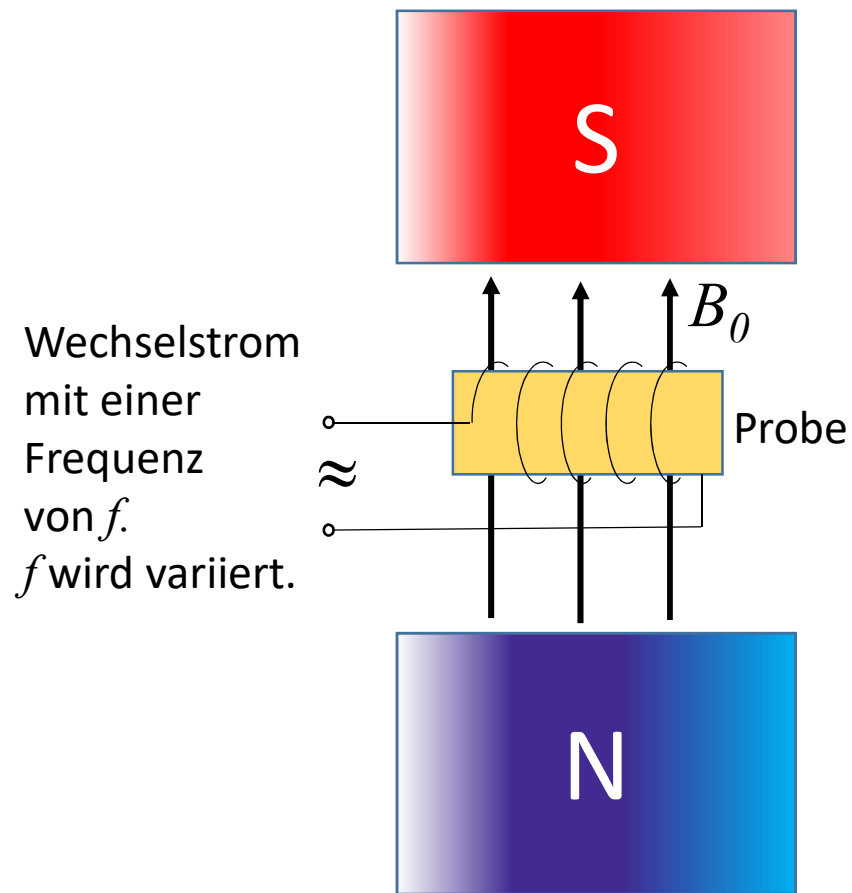
Frequenz der  
Präzession:  
Larmor Frequenz

$$f_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Resonanz mit dem äußeren Wechsell magnetfeld der  
zum Spinübergang angewandten Radiowelle



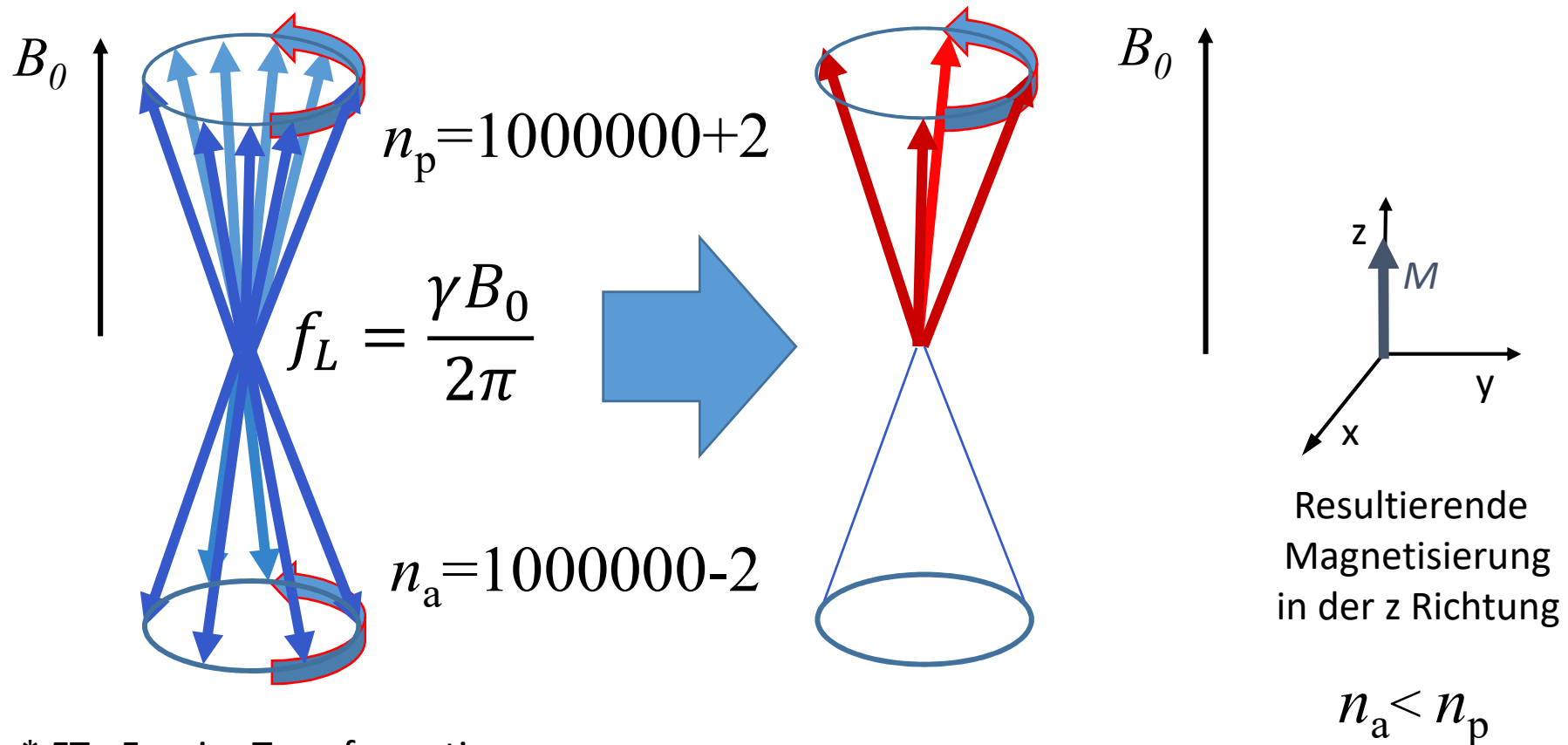
# Konventionelle Messung der Kernresonanz





# Moderne FT\* Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

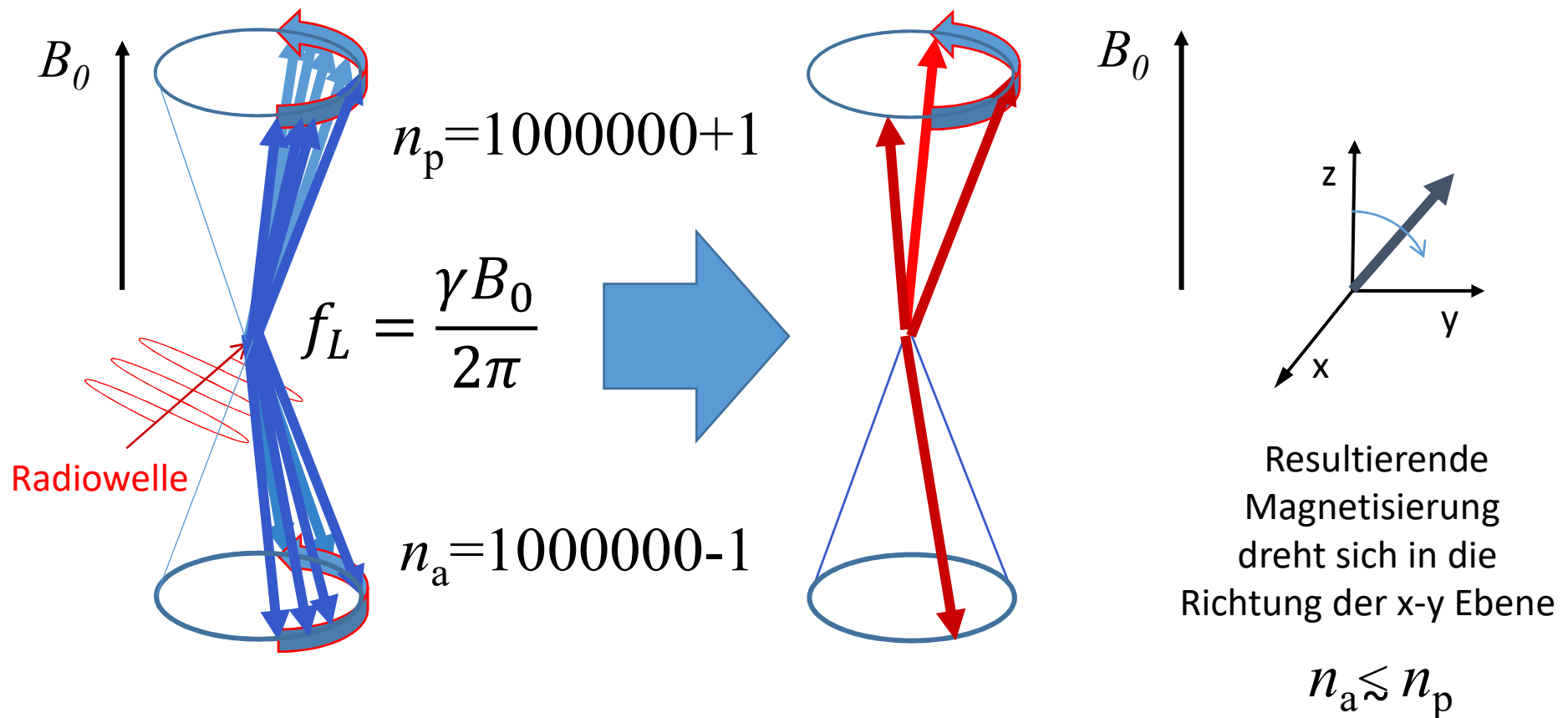
Eine Probe hat viele ( $\approx 10^{23}$ ) Kerne die alle mit einer Larmor –Frequenz präzedieren.  
Betrachten wir 2 000 000 Kerne:



\* FT= Fourier Transformation

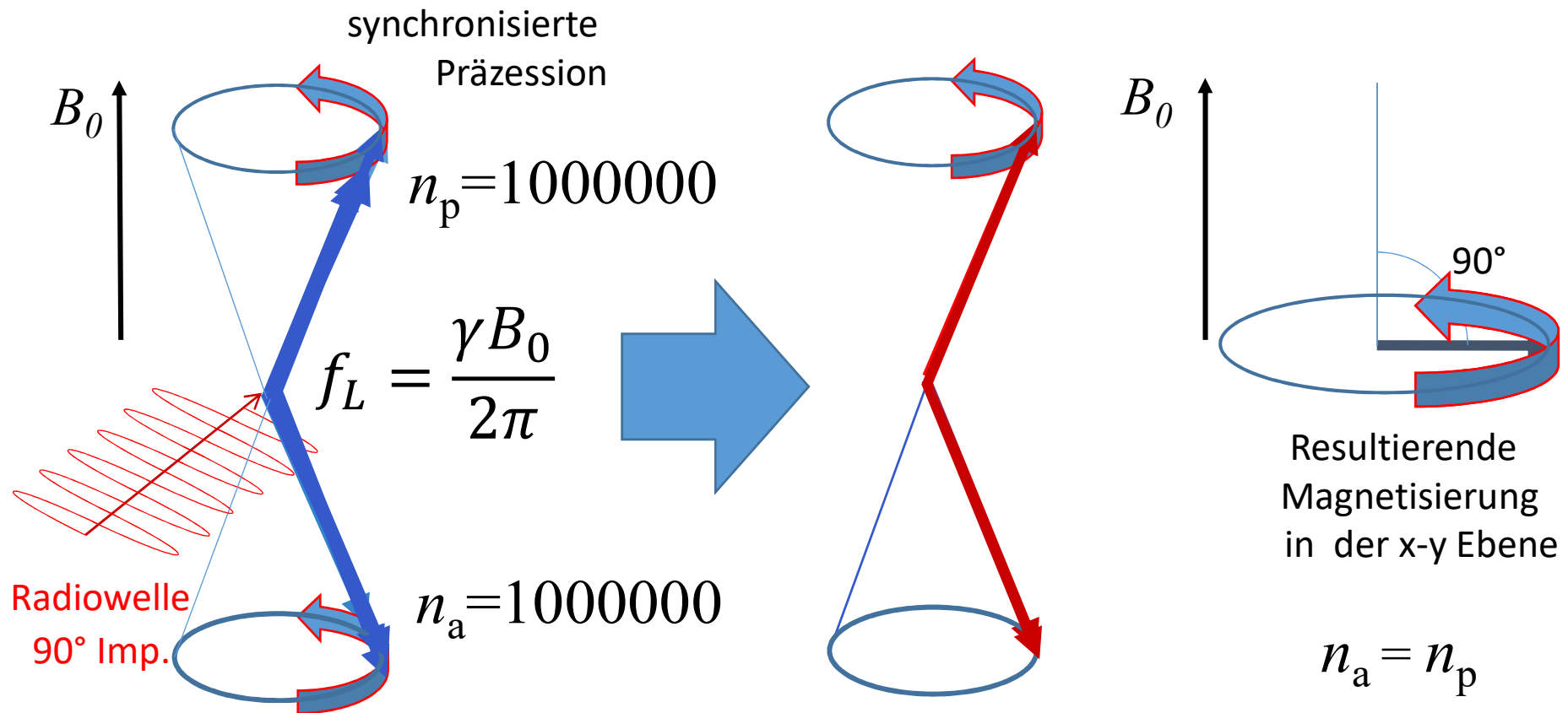
# Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

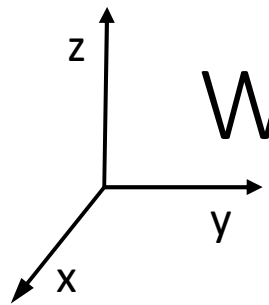
Nach einer Bestrahlung aus Richtung x mit Radiowellen, deren Frequenz gleich mit  $f_L$  ist:



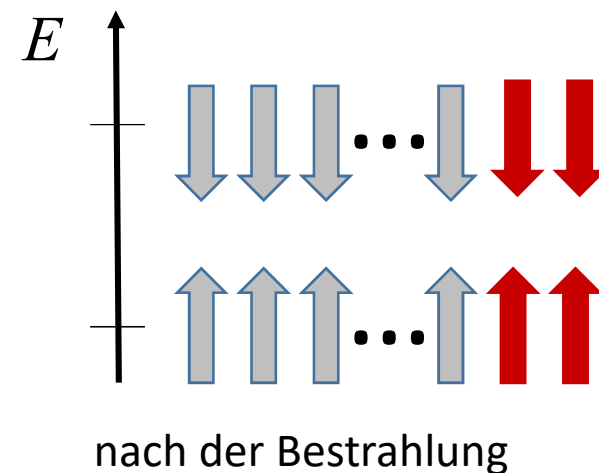
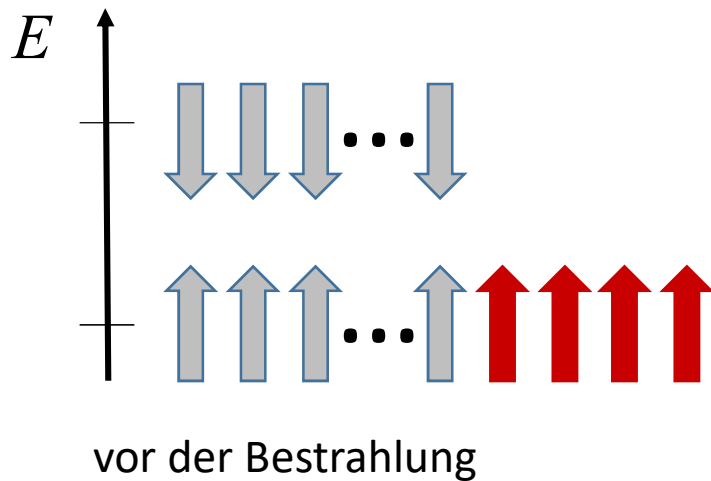
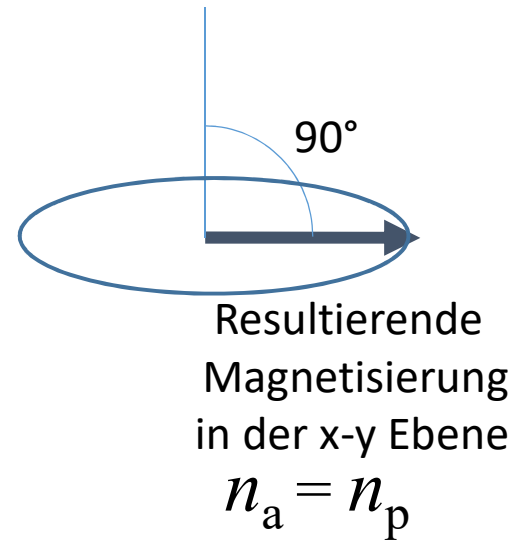
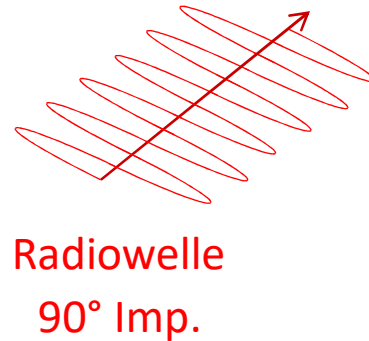
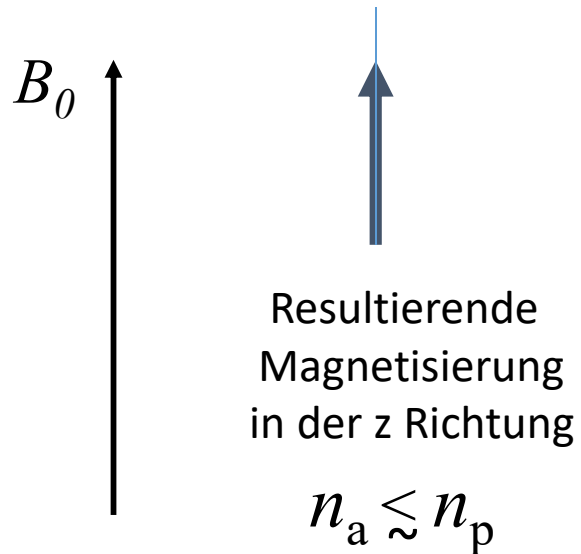
# Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

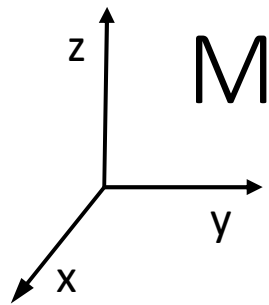
Nach einer Bestrahlung aus Richtung x mit einem 90° Impuls:





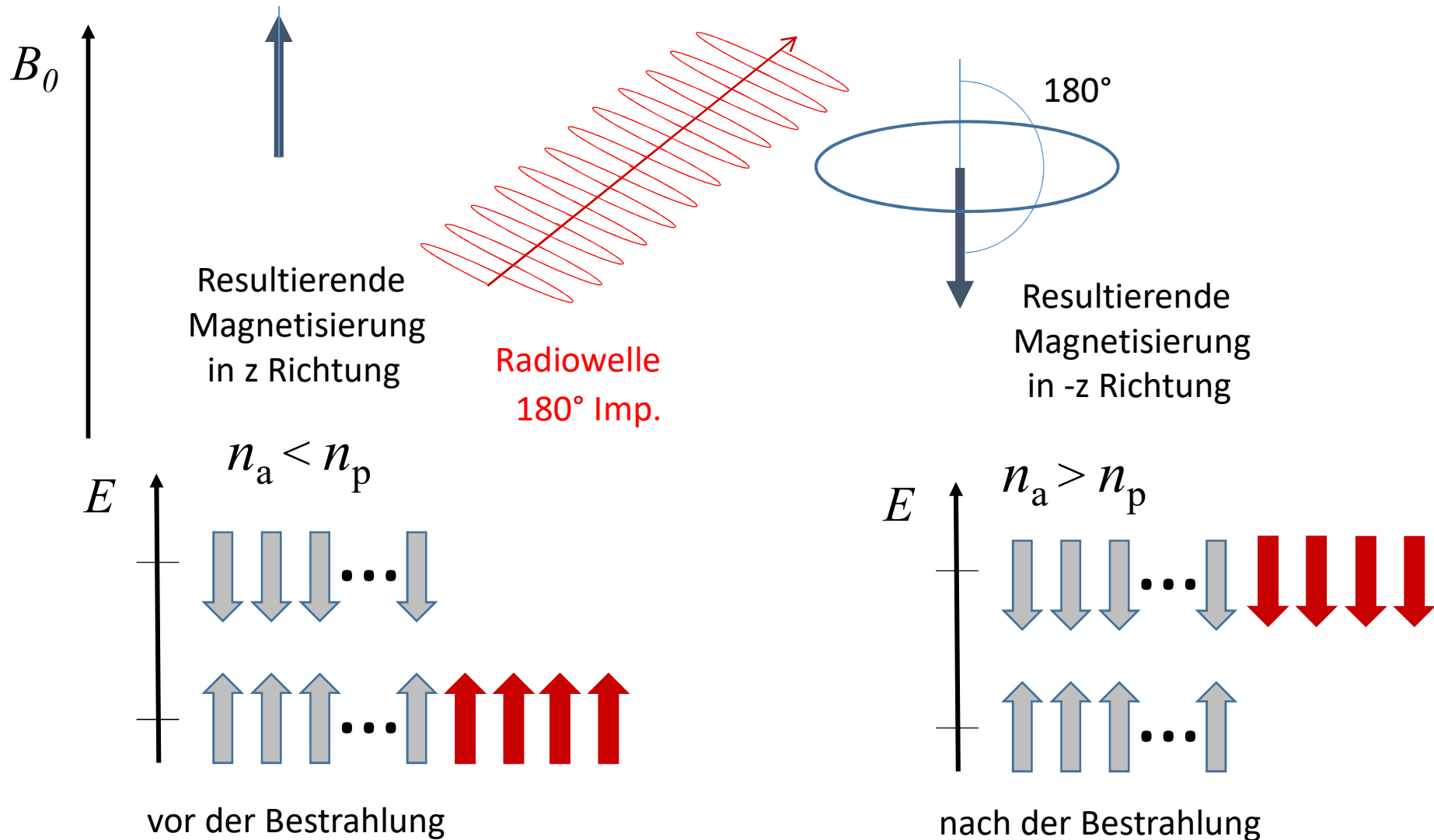
# Was verursacht also der 90° Impuls zusammenfassend?





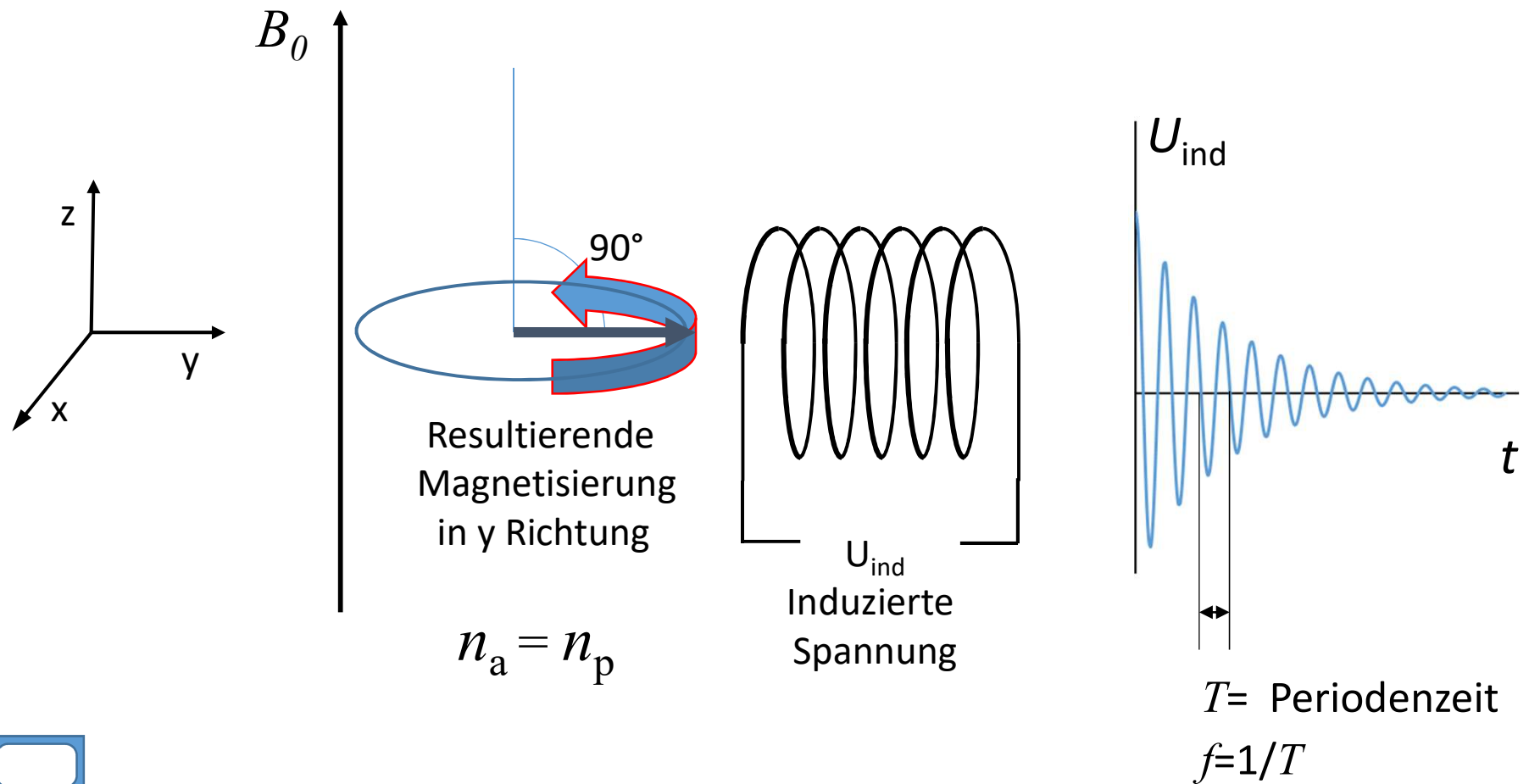
# Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

## Der 180° Impuls

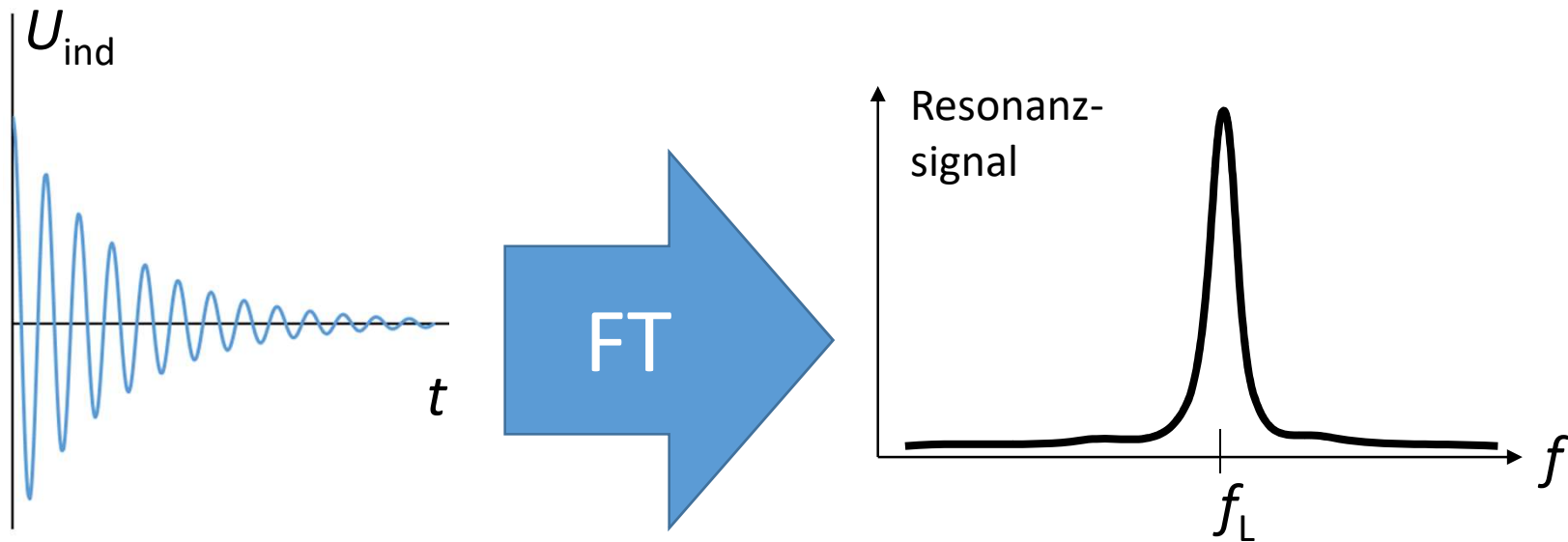


# Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Freier Induktionsabfall (Free Induction Decay: FID) nach einem  $90^\circ$  Impuls



# Spektrum aus dem FID Signal



Fourier Transformation

# NMR Spektroskopie

Wirksames Magnetfeld ( $B_{\text{eff}}$ ) an einem Proton (H Atomkern) in einem Molekül ist unterschiedlich von  $B_0$  wegen

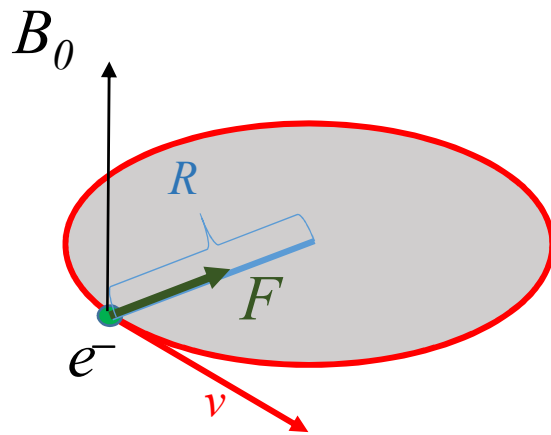
- chemischer Abschirmung verursacht von der Elektronen ( $B_{\text{CS}}$ )
- Wechselwirkung zwischen Protonen ( $B_{\text{SC}}$ )
- ...

$$B_{\text{eff}} = B_0 + B_{\text{CS}} + B_{\text{SC}} + \dots = B_0(1 - \sigma)$$



# Chemische Verschiebung: Lokales Magnetfeld

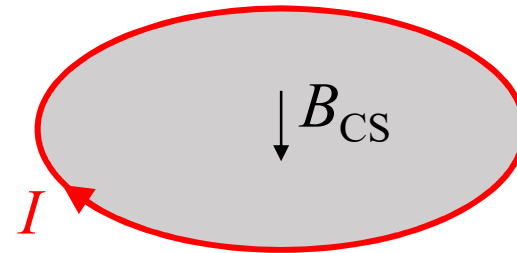
Ein Elektron im Magnetfeld bewegend verursacht ein eigenes Magnetfeld was gegen dem äußeren Magnetfeld wirkt (Abschirmung)



$$F = B_0 e v$$

$$F = m v^2 / R$$

$$R = \frac{m v}{B_0 e}$$



$$T = \frac{2\pi R}{v}$$

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e v}{2\pi R}$$

$$B_{CS} = -\frac{\mu_0 I}{2 R} = -\frac{\mu_0 e^2 B_0}{2 m} \sim B_0$$

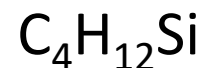
# Chemische Verschiebung

Die Abschirmung hängt von der Elektronenstruktur ab.  
Chemische Verschiebung gibt Information über der Molekülstruktur.

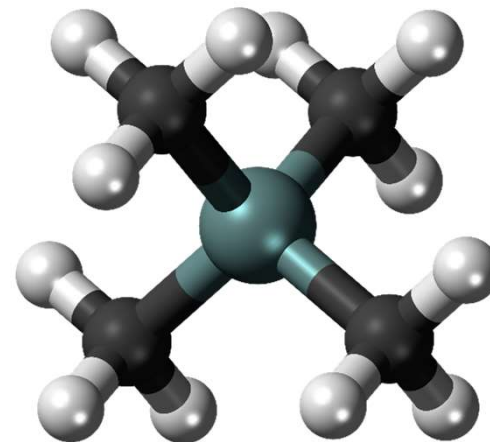
Abschirmung  $\Rightarrow$  vermindertes lokales Magnetfeld  
 $\Rightarrow$  Larmor Frequenz nimmt ab.

Grössere Elektronendichte  $\Rightarrow$  Erhöchte Abschirmung

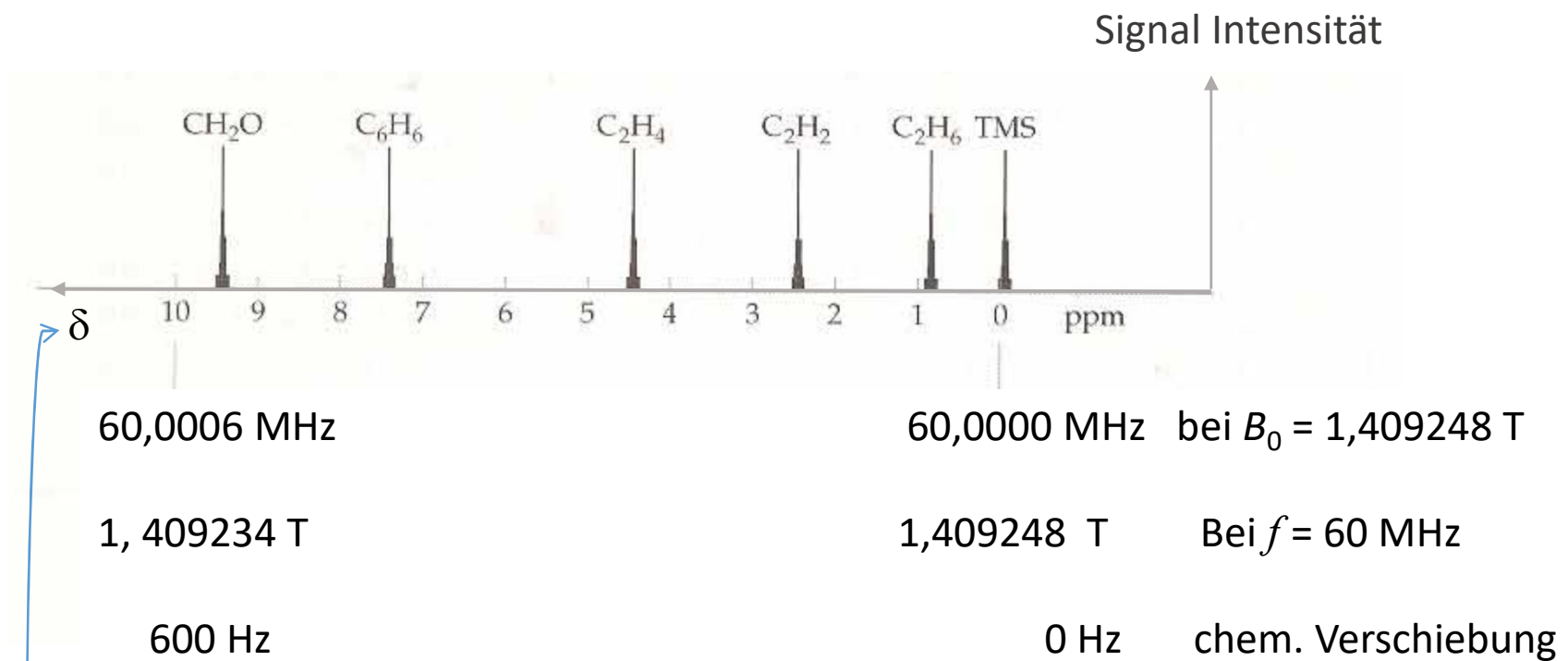
Referenzstoff: Tetramethylsilan



Überstarke Abschirmung



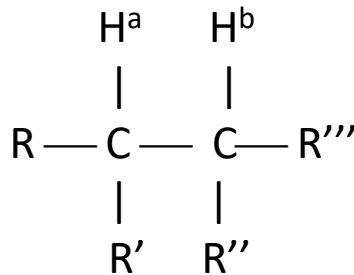
# Das NMR-Spektrum

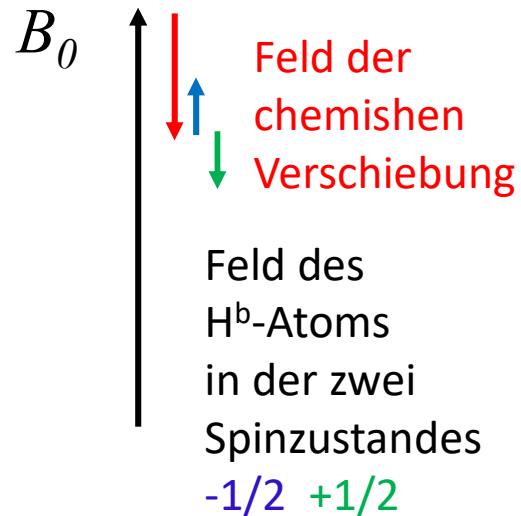


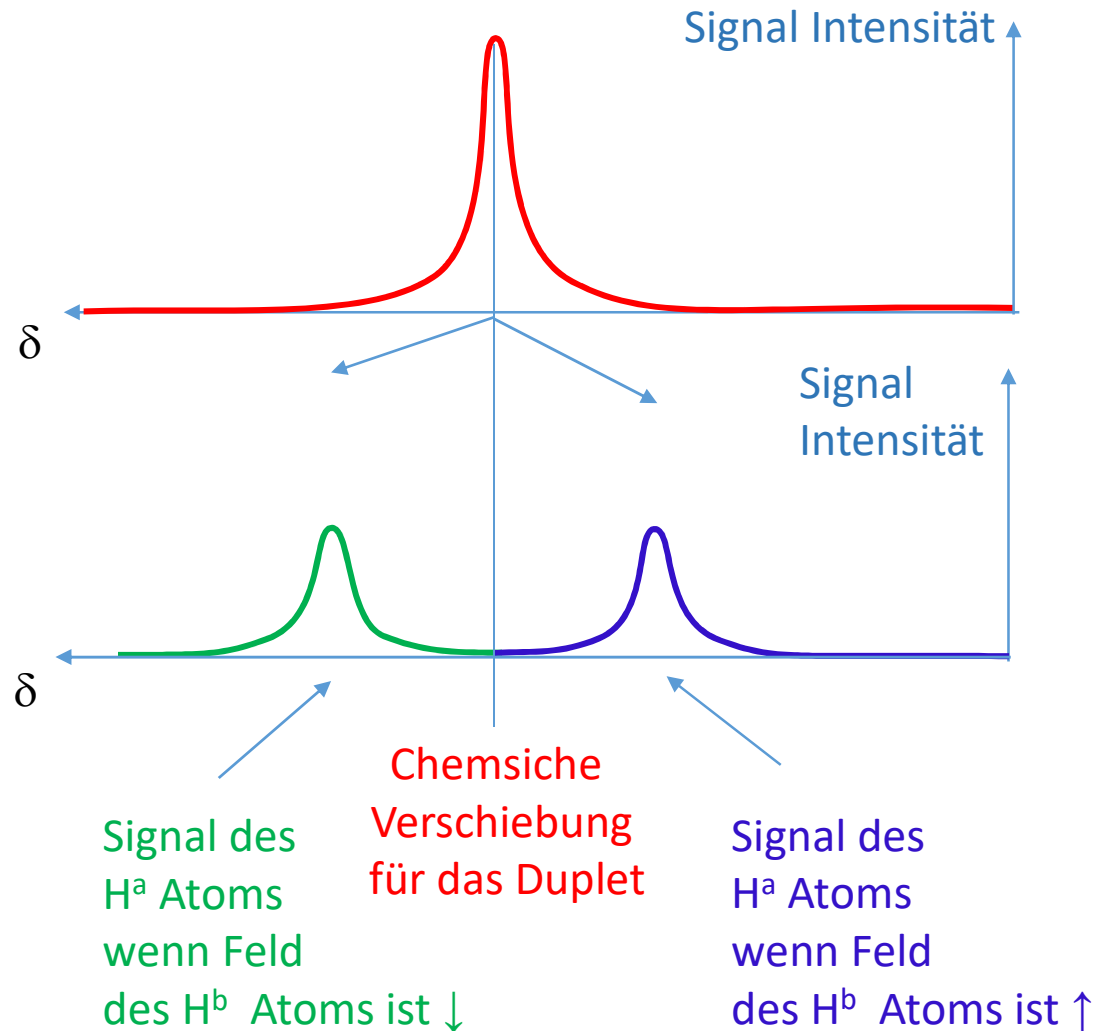
Chemische Verschiebung in ppm: 
$$\delta = \frac{f_{H(Probe)} - f_{H(Standard)}}{f_{H(Standard)}} 10^6$$

# Spin-Spin Kopplung (*J-Kopplung*)

Wirkt durch kovalente Bindungen

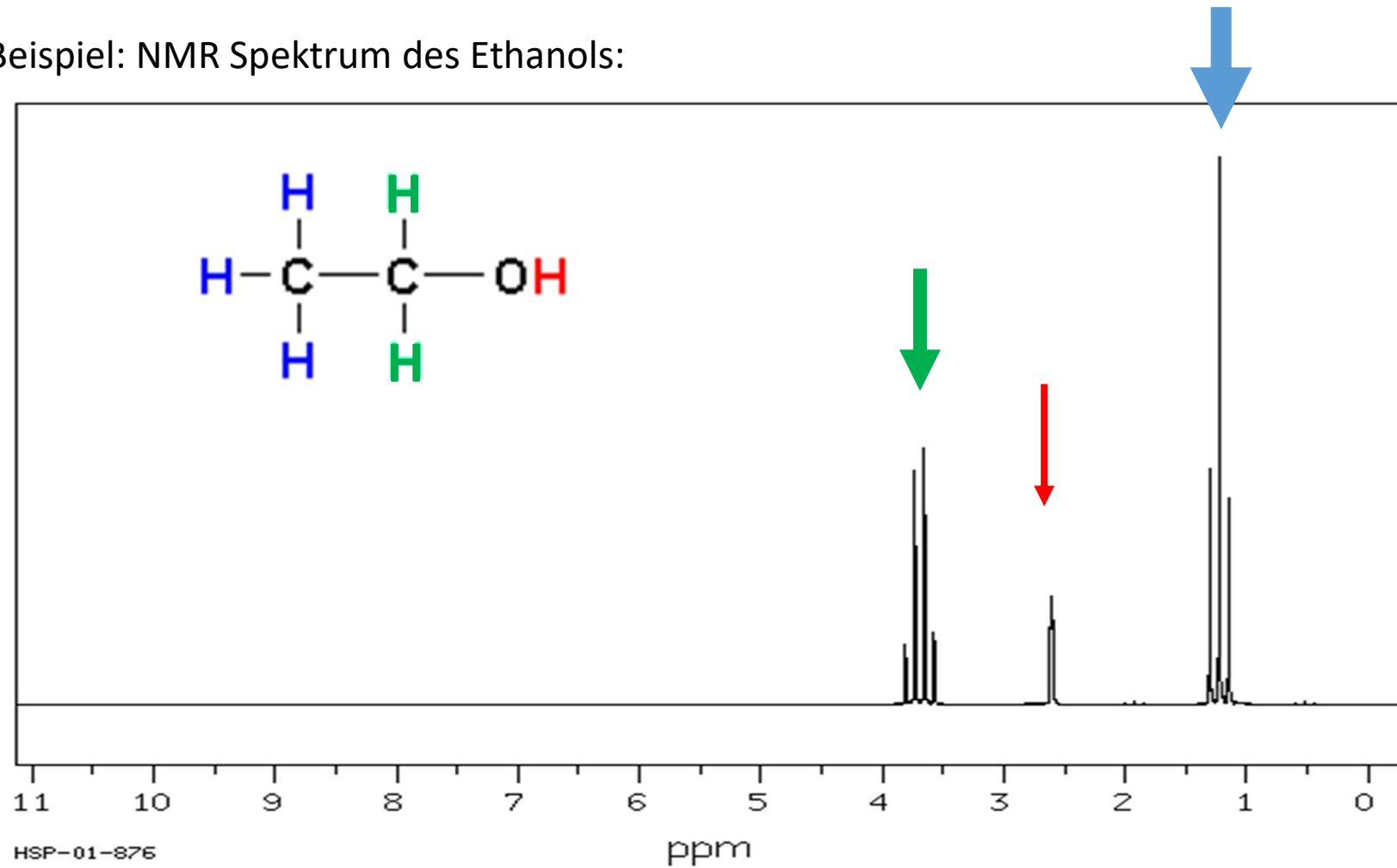


$B_0$  ↑  

 Feld der chemischen Verschiebung  
 Verschiebung  
 Feld des  $\text{H}^b$ -Atoms in der zwei Spinzustandes  $-1/2$   $+1/2$



# Spin-spin Kopplung

Beispiel: NMR Spektrum des Ethanols:

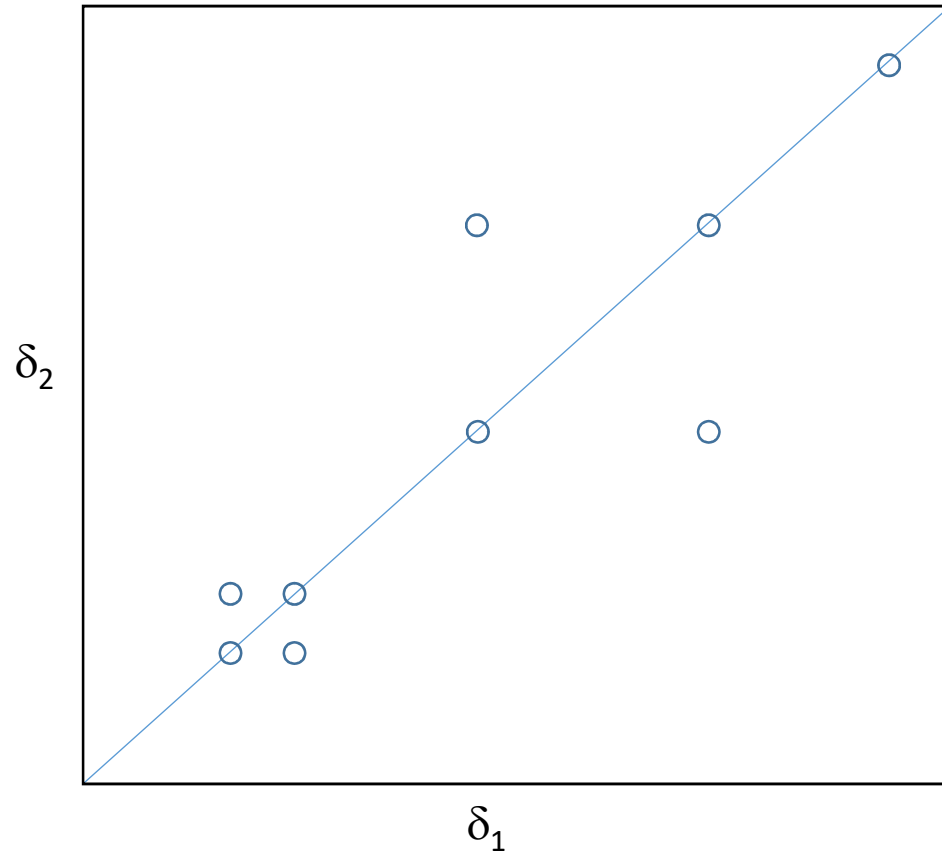


# Mehrdimensionale NMR Spektroskopische Methoden

Allgemeine Informationen:

Intensität ist mit Hilfe der  
Niveaulinien dargestellt.

Diagonale Spitzen:  
Entsprechen zur 1D spektrum  
bei homonuklearen Spektrum



# Mehrdimensionale NMR Spektroskopische Methoden

COSY (engl. correlation spectroscopy)

- Homonuklear

- Heteronuklear

Misst die skalare Kopplung (miteinander **verbundene Atome**)

NOESY (engl. nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy)

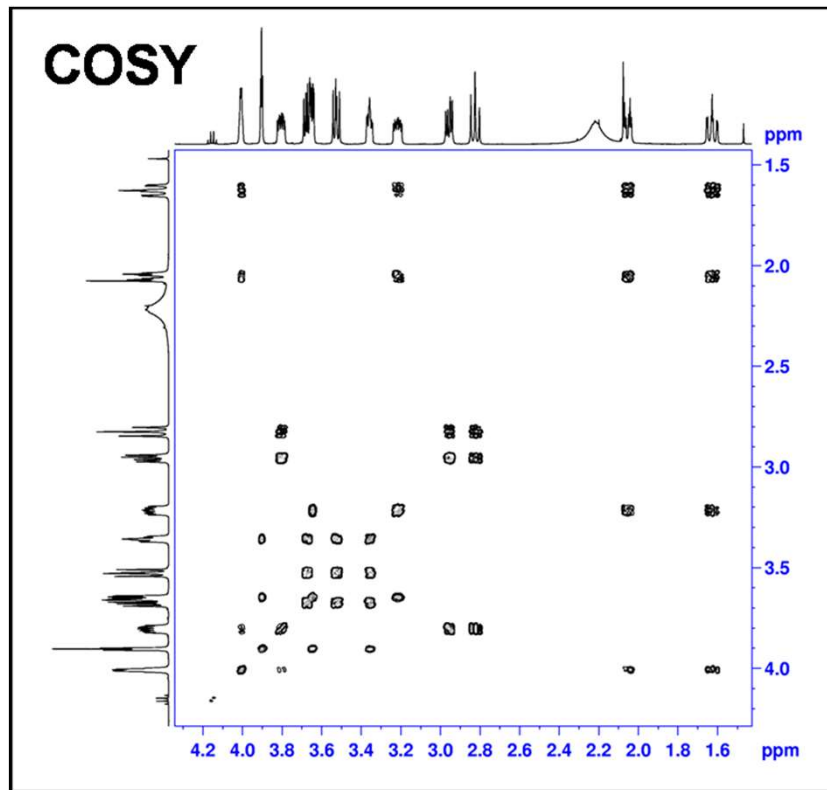
Das Signal zeigt **räumlich benachbarte Kerne** wenn sie nicht skalar miteinander koppeln (d.h. nicht mit chemische Bindung gebunden sind).

HSQC (engl. heteronuclear single quantum coherence)

Das Signal zeigt die **direkt aneinander gebundene Atome**

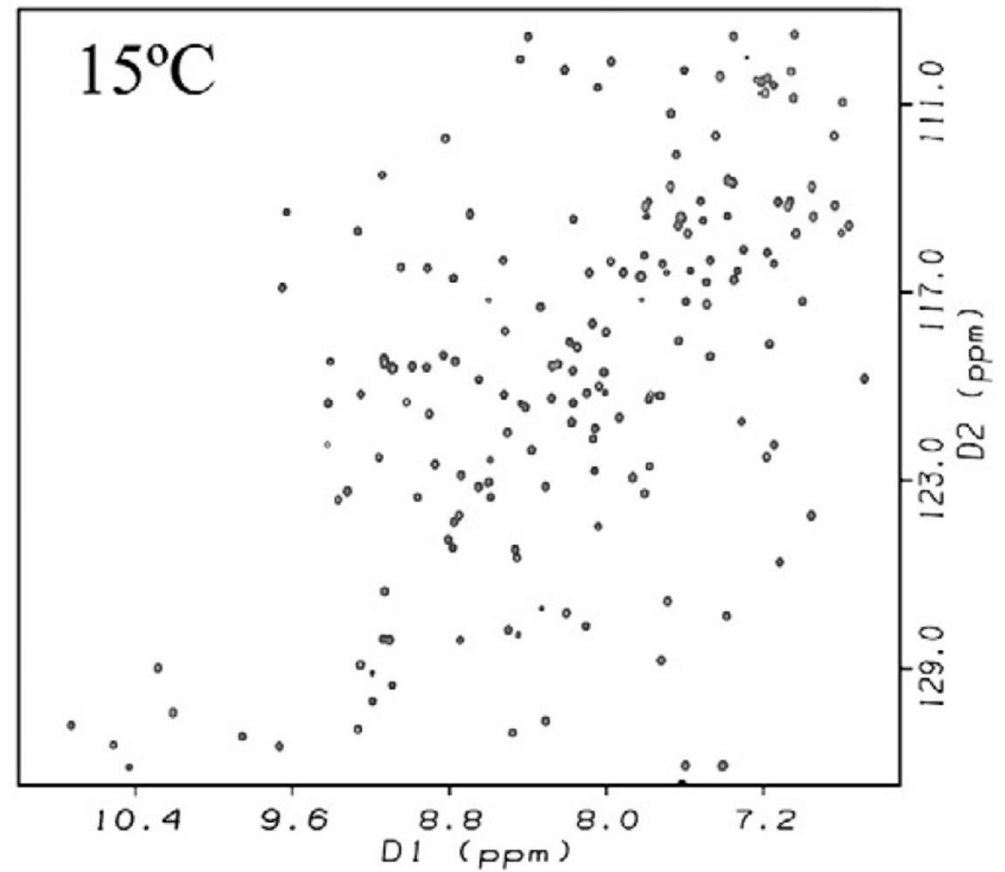
...

# Beispiele



Quelle: Wikipedia

Lysozyme HQSC Spektrum



Quelle: K. Akasaka et al. / Archives of Biochemistry and Biophysics 531 (2013) 110–115



# NMR Spektrometer

Supraleiter Magnet  $B_0 = 7\text{--}24\text{ T}$

