

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Spin - Gitter Relaxation

3.1.1 Die Spin - Gitter Relaxation aus phänomenologischer Sicht

Betrachtet man ein einfaches Einspinsystem wie z.B. das Proton in Chloroform (CHCl_3), und legt ein äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 an, so nimmt das magnetische Moment $\vec{\mu}$ des Kerns (mit $I = 1/2$) zwei Orientierungen an: parallel oder antiparallel zum äußeren Feld (Abb. 3.1).

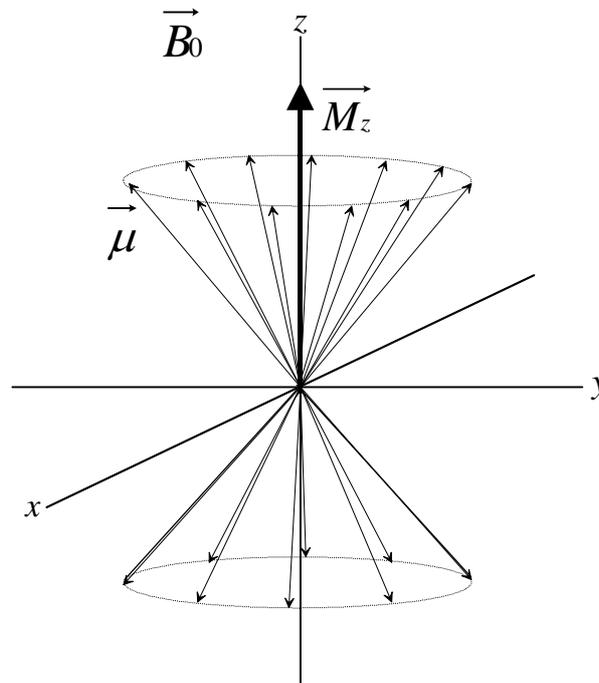


Abb. 3.1: Darstellung der Spinverteilung im thermischen Gleichgewicht im Laborkoordinatensystem; Die Summe der Kernspins $\vec{\mu}$ ergibt den makroskopischen Magnetisierungsvektor \vec{M}_z , welcher parallel zu \vec{B}_0 orientiert ist; Darstellung nach [84]

Der Energieinhalt und die Besetzung der jeweiligen Zustände sind dabei direkt proportional zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 und dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ der Kerne. Es ergibt sich daher für die Spinverteilung im thermischen Gleichgewicht:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{2\mu B_0}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

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

T = absolute Temperatur [K]

Die Summe der magnetischen Momente wird dabei als makroskopische Magnetisierung \mathbf{M} bezeichnet, welche im Gleichgewicht parallel zur z- Achse des Laborkoordinatensystems gerichtet ist, da die Population des α - Niveaus gemäß der Boltzmann- Verteilung stärker besetzt ist als die des β - Niveaus.

Bringt man das Spinsystem aus dem Gleichgewichtszustand (z.B. durch eine Sättigungspulssequenz), dann gilt für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung in der z- Achse, \mathbf{M}_z [85]:

$$\frac{dM_z}{dt} \propto M_0 - M_z \quad (3.2)$$

dM_z/dt beschreibt die zeitliche Änderung von \mathbf{M}_z und $\mathbf{M}_0 - \mathbf{M}_z$ stellt die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage dar. Durch Einführung einer Proportionalitätskonstante k lässt sich (Gl. 3.2) umformen zu:

$$\frac{dM_z}{dt} = k(M_0 - M_z) \quad (3.3)$$

und

$$\int \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = k \int dt \quad (3.4)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$, wenn die Probe im Zustand der Sättigung ist, ist $\Delta N = 0$ und $\mathbf{M}_z = 0$. Nach dem Zeitintervall t wächst die Magnetisierung auf einen neuen Wert \mathbf{M}_z an. Dadurch ergeben sich folgende Integrationsgrenzen:

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = k \int_0^t dt \quad (3.5)$$

Als Lösung dieser Gleichung erhält man:

$$\ln \frac{M_0 - M_z}{M_0} = -\frac{t}{T_1} \quad (3.6)$$

Durch Substitution von k durch T_1^{-1} , wobei T_1 durch eine Dimension der Zeit ausgedrückt wird, lässt sich obige Gleichung (Gl. 3.6) umformen zu:

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (3.7)$$

Die Spin - Gitter Relaxationszeit T_1 ist dabei ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Magnetisierung in der z - Achse wieder aufgebaut wird. Sie entspricht der Zeit, die das Spinsystem nach einem 90° - Puls benötigt, um $(1 - e^{-1})$ der ursprünglichen Magnetisierung M_z vor dem Puls zu erreichen (s. Abb. 3.2). Da M_z sich asymptotisch dem Wert von M_0 annähert, betrachtet man die longitudinale Relaxation innerhalb der gegebenen Messgenauigkeit als abgeschlossen, wenn sie auf 99% des Maximalwertes angewachsen ist. In den allgemein üblichen Pulssequenzen wird daher $5 T_1$ als Relaxationsperiode eingehalten.

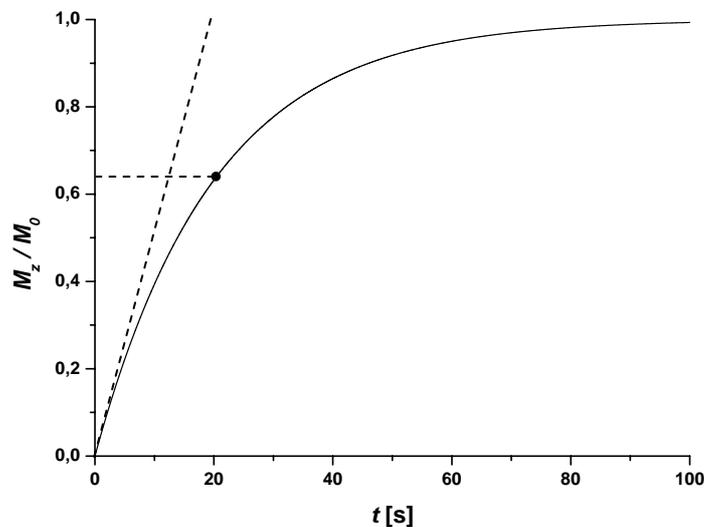


Abb. 3.2: Darstellung des Wachstums des makroskopischen Magnetisierungsvektors \vec{M}_z für ein Spinsystem mit $T_1 = 20$ s. Die gestrichelte Linie entspricht der Anfangssteigung der Kurve und erreicht den Wert M_0 zu einem Zeitpunkt der T_1 entspricht. Zu diesem Zeitpunkt hat \vec{M}_z 63,2 % des Maximalwertes erreicht.

3.1.2 Methoden zur Bestimmung der T_1 - Zeit

Eine der frühesten Methoden zur Bestimmung der Spin - Gitter Relaxationszeit T_1 stellt das sogenannte *Inversion Recovery*- Experiment dar. Nach dem $\pi_{x'}$ - Puls wird der Magnetisierungsvektor \mathbf{M}_0 invertiert und weist somit in Richtung der (-z)- Achse (Abb.3.3). Nach dem Zeitintervall τ wird ein $\frac{\pi}{2}_{x'}$ - Puls auf das Spinsystem gegeben. Ist \mathbf{M}_0 zu diesem Zeitpunkt

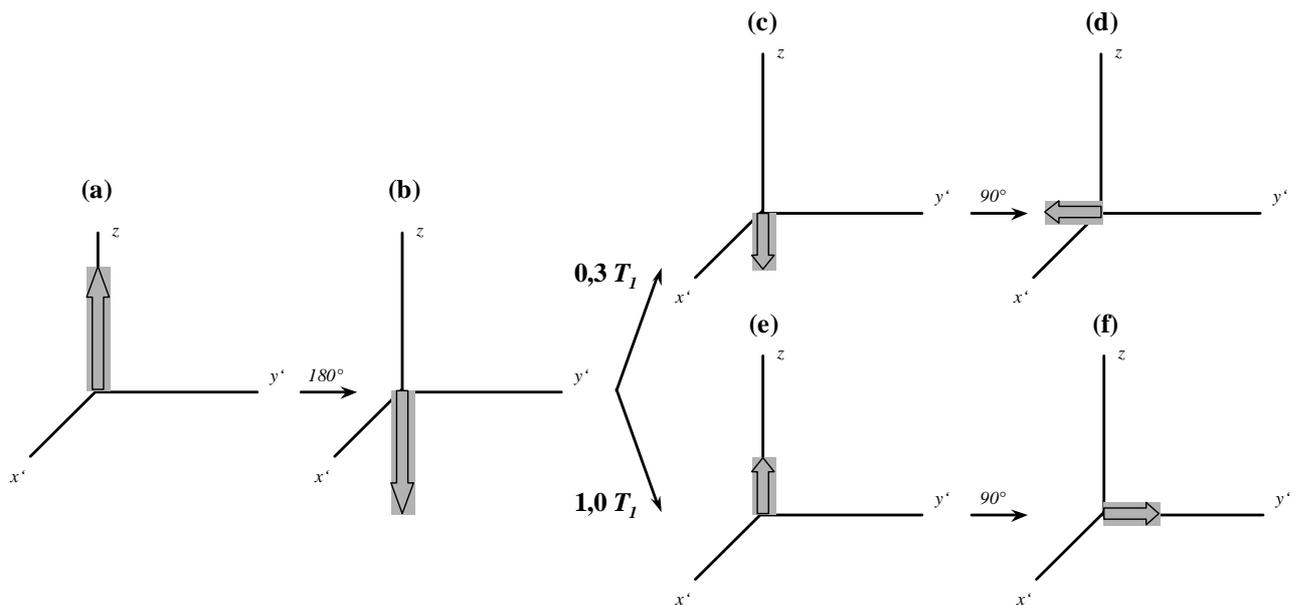


Abb. 3.3: Schema eines *Inversion Recovery*- Experiments: Zunächst wird der Magnetisierungsvektor (a) durch einen 180° - Puls invertiert (b). Dann, nach einer Wartezeit (c) und (e), erfolgt ein 90° - Puls und ein Signal wird empfangen. Ist der Vektor noch nicht bis zum Ursprung des Koordinatensystems relaxiert, so ist das Signal negativ (d); ist er hingegen über den Koordinatenursprung hinausgewachsen, so erhält man ein positives Signal (f), nach *Traficante* [85]

immer noch negativ, dann ergibt sich für \mathbf{M}_z nach Rotation in die (x,y)- Ebene und nach Fouriertransformation ein negatives Signal. Ist andererseits die Wartezeit lang genug, dass \mathbf{M}_z über den Koordinatenursprung hinauswachsen konnte, so erhält man ein positives Signal. Ein Sonderfall tritt dann ein, wenn $\tau = (\ln 2) T_1$ ist, denn zu diesem Zeitpunkt ist \mathbf{M}_0 gerade bis zum Koordinatenursprung relaxiert und es wird kein Signal detektiert.

In der Praxis der ^{13}C - NMR- Spektroskopie entspricht die Pulsfolge eines *Inversion Recovery*- Experiments der unten dargestellten Blockgrafik (Abb. 3.4). Auf dem X- Kanal (^{13}C - Kanal) wird zunächst ein 180° - Puls gegeben, der den Magnetisierungsvektor der ^{13}C - Spins invertiert. Nach einer variablen Wartezeit τ erfolgt der 90°_x Detektionspuls und der FID wird aufgezeichnet. Während der Akquisition des FIDs wird auf dem ^1H - Kanal gleichzeitig ein Entkopplerpuls eingestrahlt, welcher die Kopplung zwischen Protonen und ^{13}C -Kernen aufhebt.

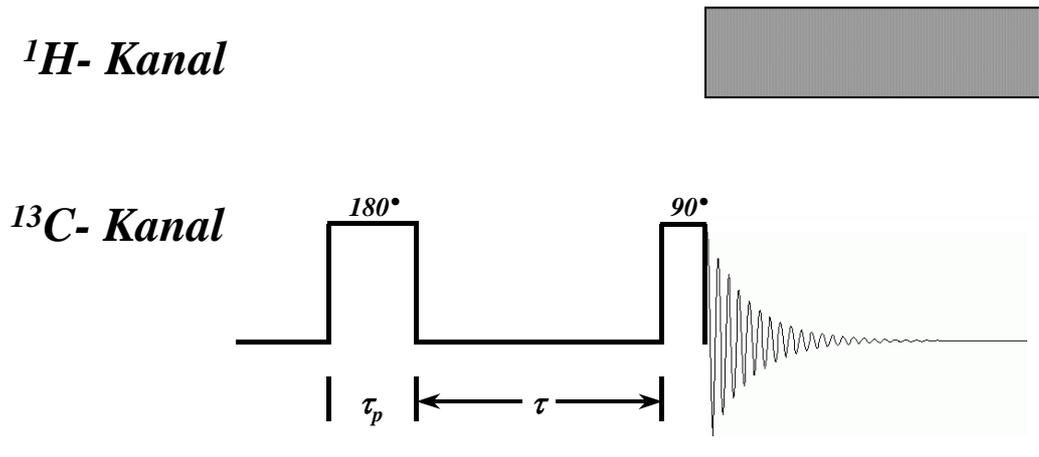


Abb. 3.4: Impulsfolge zur Bestimmung der Spin - Gitter Relaxationszeit T_1 von ^{13}C - Kernen nach der *Inversion - Recovery* Methode mit Protonenentkopplung während der Akquisition: 180°_x - τ - 90°_x - FID (die Breite der Impulse ist nicht maßstabsgetreu auf der Zeitachse wiedergegeben); τ_p = Pulslänge

3.2 Spin - Spin Relaxation

3.2.1 Die Spin - Spin Relaxation aus phänomenologischer Sicht

Die Spin - Spin oder auch transversale Relaxation lässt sich anschaulich über den Verlauf eines $\frac{\pi}{2}$ - Pulsexperimentes verdeutlichen, bei dem unmittelbar nach dem Puls nur die transversale Magnetisierung M_y vorhanden ist (Abb. 3.5 a)), wobei alle Einzelspins in Phase mit der Larmor- Frequenz in der x,y- Ebene rotieren, d.h. es herrscht Phasenkohärenz [85]. Nach einem fortschreitenden Zeitintervall t (Abb. 3.5 b), c)) geht die Phasenbeziehung der einzel-

nen Spins verloren und das System dephasiert, wodurch $M_{y'}$ kleiner und das in der Empfängerspule induzierte Signal schwächer wird.

Die Ursache hierfür liegt zum einen an dem Einfluss von Feldinhomogenitäten, als auch zum anderen an der Spin - Spin Relaxation. Feldinhomogenitäten stellen keinen Relaxationsprozess im engeren Sinne dar, da der Kohärenzverlust refokussierbar ist. Dennoch rufen Inhomogenitäten eine Abnahme des Magnetisierungsvektors in der x,y- Ebene hervor.

Wird der Magnetisierungsvektor \vec{M}_z in die x,y- Ebene gekippt, so erfahren die einzelnen Vektorkomponenten μ_z aufgrund ihrer unterschiedlichen Positionen im inhomogenen Magnetfeld verschiedene Feldstärken. Dadurch kommt es trotz gleicher Abschirmungskonstanten σ aller Kerne zu einer Verteilung von Larmorfrequenzen, und das Spinsystem dephasiert.

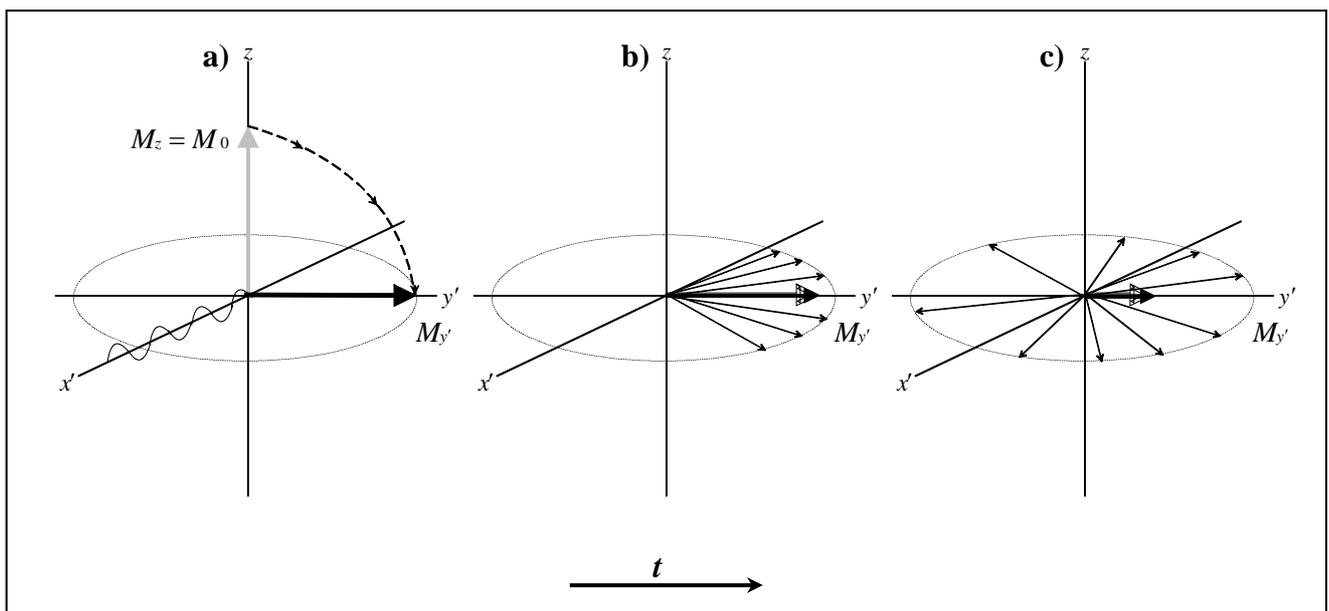


Abb. 3.5: Darstellung der zeitlichen Abnahme der Quermagnetisierung $M_{y'}$; a) unmittelbar nach dem $\frac{\pi}{2}$ - Impuls liegt der maximale Wert der Quermagnetisierung vor; b) die Quermagnetisierung $M_{y'}$ nimmt bereits nach kurzer Zeit durch das Auffächern der gebündelt präzidierenden Spins ab c) fortschreitende Dephasierung der Spins, nach [84]

Bei der Spin - Spin Relaxation T_2 hingegen handelt es sich um einen Entropieprozess, bei dem das Besetzungsverhältnis (Gl. 3.1) zwischen den Spinzuständen konstant bleibt. Kerne, welche sich im angeregten Zustand befinden, relaxieren und geben ihre Energie an benachbar-

te, energieärmere Kerne ab, so dass ein Austausch von α - und β - Zuständen stattfindet. Der relaxierte Kern kann wiederum Energie aufnehmen und in den β - Zustand zurückkehren. Da dies einen spontanen Vorgang darstellt, ist es unwahrscheinlich, dass er mit derselben Phase in den β - Zustand zurückkehrt. Die Isochromaten, welche ursprünglich phasenkohärent präzidierten, verlieren aufgrund der statistischen Phasenübergänge ihre Phasenbeziehung und fächern in der x,y- Ebene auf.

Die Quermagnetisierung M_{xy} nimmt dabei mit einer Rate ab, welche der Summe beider Einzelprozesse entspricht [85]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2} \quad (3.8)$$

mit:

$$\frac{1}{T_2^*} = \text{Gesamtrate des Kohärenzverlusts}$$

$$\frac{1}{T_2'} = \text{Kohärenzverlust bedingt durch Feldinhomogenitäten}$$

$$\frac{1}{T_2} = \text{natürliche Relaxationsrate } T_2^{-1}$$

Somit ist T_2^* , wie in Abb. 3.6 dargestellt, maßgebend für die exponentielle Abnahme des FIDs.

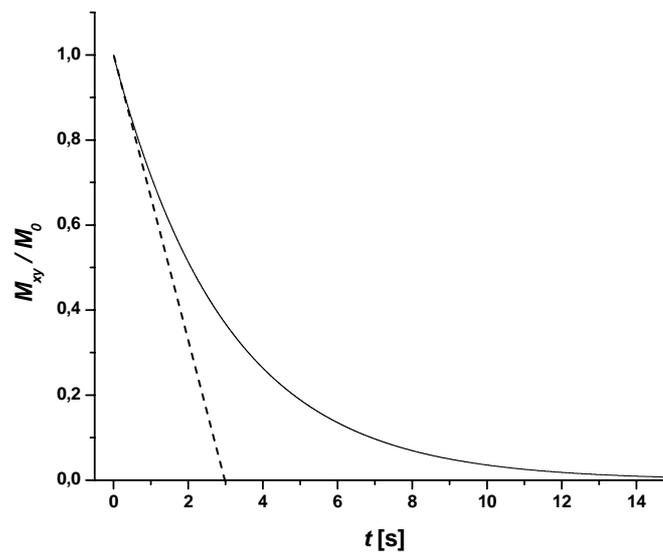


Abb. 3.6: Darstellung der Abnahme des Magnetisierungsvektors M_{xy} in der x,y- Ebene für ein Spinsystem mit $T_2 = 3$ s. Die gestrichelte Linie entspricht der Anfangssteigung der Kurve und schneidet die Zeitachse bei T_2 .

3.2.2 Methoden zur Bestimmung der T_2 - Zeit

Die gängigste Methode zur Bestimmung der Spin - Spin Relaxationszeit T_2 ist die *Carr-Purcell-Meiboom-Gill* (CPMG) Modifikation [86] des klassischen *Hahn-Echo*- Experiments [87]. Die Impulsfolge des CPMG - Experiments lautet:

$$90^\circ_{x'} - \tau - 180^\circ_{y'} - \tau (1. \text{ Echo}) - \tau - 180^\circ_{y'} - \tau (2. \text{ Echo}) \dots$$

Nachdem der $90^\circ_{x'}$ - Puls gegeben wurde, nimmt die M_{xy} Magnetisierung aufgrund der T_2^* Relaxation ab. Die Isochromaten dephasieren, da einige mit einer höheren Larmorfrequenz als das rotierende Koordinatensystem um die z- Achse präzidieren, andere wiederum mit einer niedrigeren Larmorfrequenz (Abb. 3.7 a)). Nach einer Wartezeit τ wird ein 180° - Puls in der -y- Achse eingestrahlt und die Kernspins werden invertiert. Die Isochromaten behalten ihre

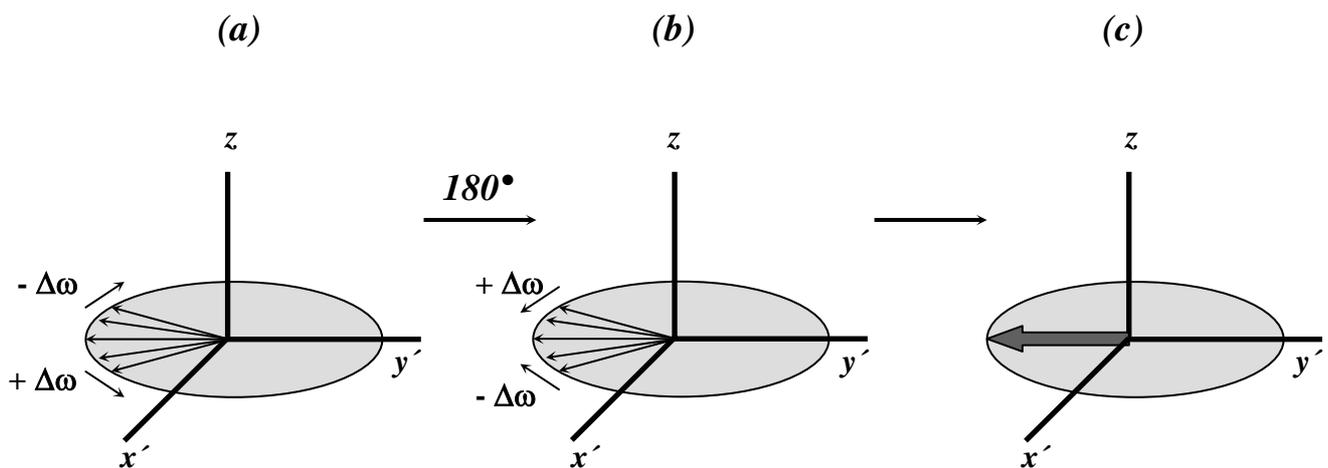


Abb. 3.7: Schema der Auswirkungen einer *Carr-Purcell-Maiboom-Gill*- Sequenz zur Bestimmung der Spin - Spin- Relaxationszeit T_2 ; (a) unmittelbar nach dem $90^\circ_{x'}$ Puls beginnen die Isochromaten zu dephasieren; (b) durch einen $180^\circ_{y'}$ Puls werden die Isochromaten invertiert und beginnen zu refokussieren; (c) hat keine merkliche Diffusion der Kerne stattgefunden, so refokussieren die Isochromaten vollständig zu einem Spinecho, Darstellung nach [84]

jeweiligen individuellen Larmorfrequenzen ($\pm \Delta\omega$) bei, jedoch laufen sie aufgrund der Inversion aufeinander zu statt voneinander weg (Abb. 3.7 b)), sie refokussieren. Bei der Refokussierung nimmt die Magnetisierung M_{xy} stetig zu, bis zu einem Maximum, dem Spinecho, welches in Form eines FID wieder abklingt. Eine Reihe von $180^\circ_{y'}$ - Pulsen liefert demzufolge

eine Reihe von Echos nach 2τ , 4τ , 6τ etc., welche zueinander um 180° phasenverschoben sind. Die Echointensität nimmt mit jedem neuen Puls stetig ab, da die Isochromaten aufgrund der natürlichen Relaxationszeit T_2 dephasieren.

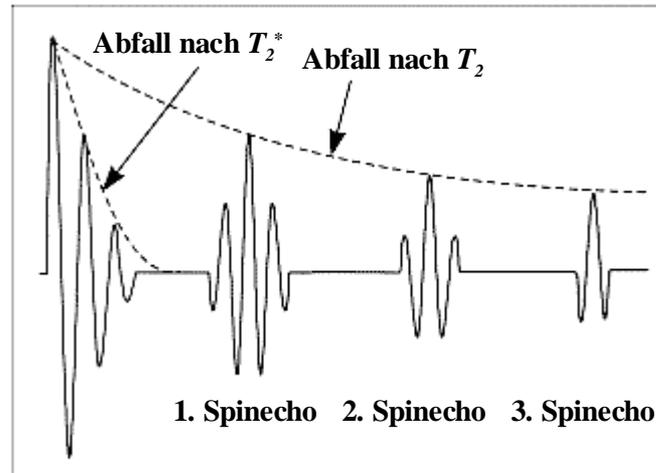


Abb. 3.8: Schematische Darstellung eines CPMG-Spektrums in der Zeitdomäne: FID und drei Echos

Werden die aufgezeichneten FIDs eines jeden Echos fouriertransformiert, so ist die Intensität I des Linienspektrums direkt proportional zur Größe von M_{xy} zum Zeitpunkt des Echos:

$$\ln I(t) = \ln I_0 - \frac{t}{T_2} \quad (3.9)$$

Trägt man $\ln I(t)$ gegen t auf, wobei $I(t)$ die Echointensität zu den Zeiten $t = 2\tau, 4\tau, \dots$ darstellt, so ergibt sich hieraus eine Gerade mit der Steigung $-1/T_2$.

3.3 Linienbreiten und Relaxation

Im Allgemeinen betrachtet man zwei benachbarte Signale als aufgelöst, wenn beide Resonanzlinien deutlich voneinander separiert sind. In der NMR-Spektroskopie wird die Auflösung eines Resonanzsignals durch die Linienbreite bei halber Signalamplitude, die sogenannte Halbwertsbreite $b_{1/2}$ charakterisiert.

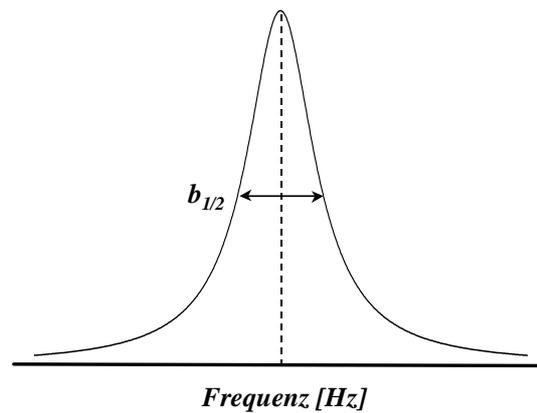


Abb. 3.9: Darstellung der Halbwertsbreite an einem simulierten Resonanzsignal (Lorentzkurve)

Die Halbwertsbreite einer Resonanzlinie wird maßgeblich durch die Spin - Gitter- sowie die Spin - Spin- Relaxation bestimmt [84, 88]. Gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation ist die Energie eines Zustandes umso „schärfer“ definiert, je länger die Lebensdauer τ_1 eines Teilchens in diesem Energiezustand ist. Im Falle der NMR- Spektroskopie entspricht diese Energiedifferenz δE dem Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus (bei Spinsystemen mit $I = \frac{1}{2}$). Als Folge ist die Linienverbreiterung der Resonanzlinien umso größer, je kürzer T_1 und T_2 sind [84]:

$$\delta E \cdot \tau_1 \geq \frac{h}{2\pi} \quad (3.10)$$

In Flüssigkeiten niedriger Viskosität sind die Relaxationszeiten T_1 und T_2 für Spinsysteme mit $I = \frac{1}{2}$ in derselben Größenordnung und recht lang. Demzufolge ergeben sich für Flüssigspektren sehr kleine Linienbreiten. In Festkörpern oder hochviskosen Flüssigkeiten hingegen differieren Spin - Gitter- und Spin - Spin- Relaxationszeit stark voneinander. Die T_1 - Zeiten solcher Systeme sind sehr lang und liegen im Bereich von einigen Minuten oder gar Stunden. Im Gegensatz dazu sind die T_2 - Zeiten aufgrund der starken magnetischen Kopplungen benachbarter Spins im Festkörper recht kurz ($\sim 10^{-5}$ μ s) und somit allein ausschlaggebend für die Linienbreite der Resonanzsignale.

Die Linienform der Resonanzlinien lässt sich durch eine Lorentz-Funktion beschreiben. Die Linienbreite $b_{1/2}$ ergibt sich somit aus:

$$b_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot T_2^*} \quad (3.11)$$

Über diese Beziehung lässt sich aus der experimentell ermittelten Halbwertsbreite eines Signales die Spin - Spin Relaxation T_2^* bestimmen, welche weitgehend von dem Anteil der Feldinhomogenitäten bestimmt wird.

Neben den Feldinhomogenitäten kann auch die Wechselwirkung mit Nachbarkernen zu einer Linienverbreiterung führen. Darüber hinaus tragen paramagnetische Verunreinigungen wie z.B. gelöster Sauerstoff, aufgrund der Verkürzung der Relaxationszeiten zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien bei.

3.4 Dipolare Kopplung und Relaxation

Die dipolare Kopplung zwischen ungepaaren Elektronen und Kernspins erfolgt als eine direkte Kopplung durch den Raum. In einem äußeren Magnetfeld, welches parallel zur z-Achse verläuft, ist die Wechselwirkungsenergie E zwischen Elektron- und Kernspin gegeben durch die *McConnell-Robertson-* Gleichung [89]:

$$E = \frac{\mu_{Iz} \cdot \mu_{Sz}}{r^3} \cdot (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (3.12)$$

wobei μ_{Iz} und μ_{Sz} die z- Komponenten der magnetischen Momente des Kerns bzw. Elektrons sind. Der Winkel Θ ist gegeben durch den Vektor zwischen Kern und Elektron und dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 (Abb. 3.10). Die Wechselwirkungsenergie ist, wie aus (3.12) ersichtlich, stark abhängig von der Kern - Elektron Distanz r und nimmt mit der dritten Potenz ab. Über chemische Verschiebung und der damit verbundenen Abstandsabhängigkeit der Funktion kann somit die Koordination von paramagnetischen Ionen innerhalb von Komplexen bestimmt werden.

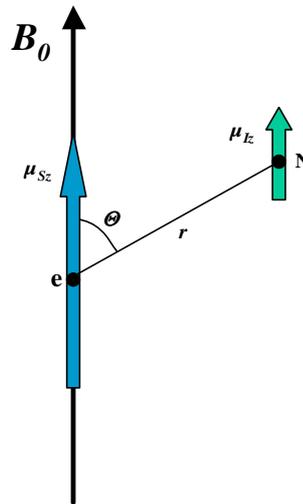


Abb. 3.10: Direkte Kopplung von Elektronen- und Kernspin; r repräsentiert den Spin – Spin Abstand und Θ den Kontaktwinkel zwischen beiden Spins, nach [90]

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt wurde, beruht die Relaxation von Kernen mit einem magnetischen Moment ($I \neq 0$) in einem Magnetfeld auf den Kopplungen mit dem umgebenden Gitter, dessen magnetisches Feld aufgrund von Gitterbewegungen fluktuiert. Im Allgemeinen ist die longitudinale Relaxation T_1 abhängig von der Spindichtefunktion des Kernspinübergangs bei der Frequenz ω_I , und als solche proportional zu einer Funktion der Gestalt $\tau_c / (1 + \omega_I^2 \tau_c^2)$.

Betrachtet man ein I - S gekoppeltes Spinsystem so zeigt sich, dass in diesem Fall Kernspinübergänge nicht nur bei der Kernspin - Larmorfrequenz ω_I stattfinden, sondern zusätzlich auch noch Übergänge bei $\omega_S + \omega_I$ und $\omega_S - \omega_I$, also denjenigen Frequenzen die aus der Wechselwirkung von Kern- und Elektronenspinniveaus resultieren. Somit setzt sich die Gesamtrelaxationsrate T_1^{-1} der Kernspins aus drei verschiedenen Termen zusammen: $\tau_c / (1 + \omega_I^2 \tau_c^2)$, $\tau_c / (1 + (\omega_S + \omega_I)^2 \tau_c^2)$ und $\tau_c / (1 + (\omega_S - \omega_I)^2 \tau_c^2)$.

Wird die Relaxation eines Kernspins durch die Kopplung mit einem ungepaarten Elektron moduliert, so ist zu unterscheiden, ob diese durch eine Wechselwirkung mit der longitudinalen (T_{1e}) oder der transversalen (T_{2e}) Elektronenspinrelaxation hervorgerufen wird [90].

Die Zeitkonstante der Fluktuation des Magnetfeldes eines Elektrons in der z- Achse ist unabhängig von der Fluktuation in der x,y- Ebene. Solange diese jedoch Magnetfelder in der x,y- Ebene des Kerns erzeugen, beeinflussen beide Fluktuationen die longitudinale Relaxation.

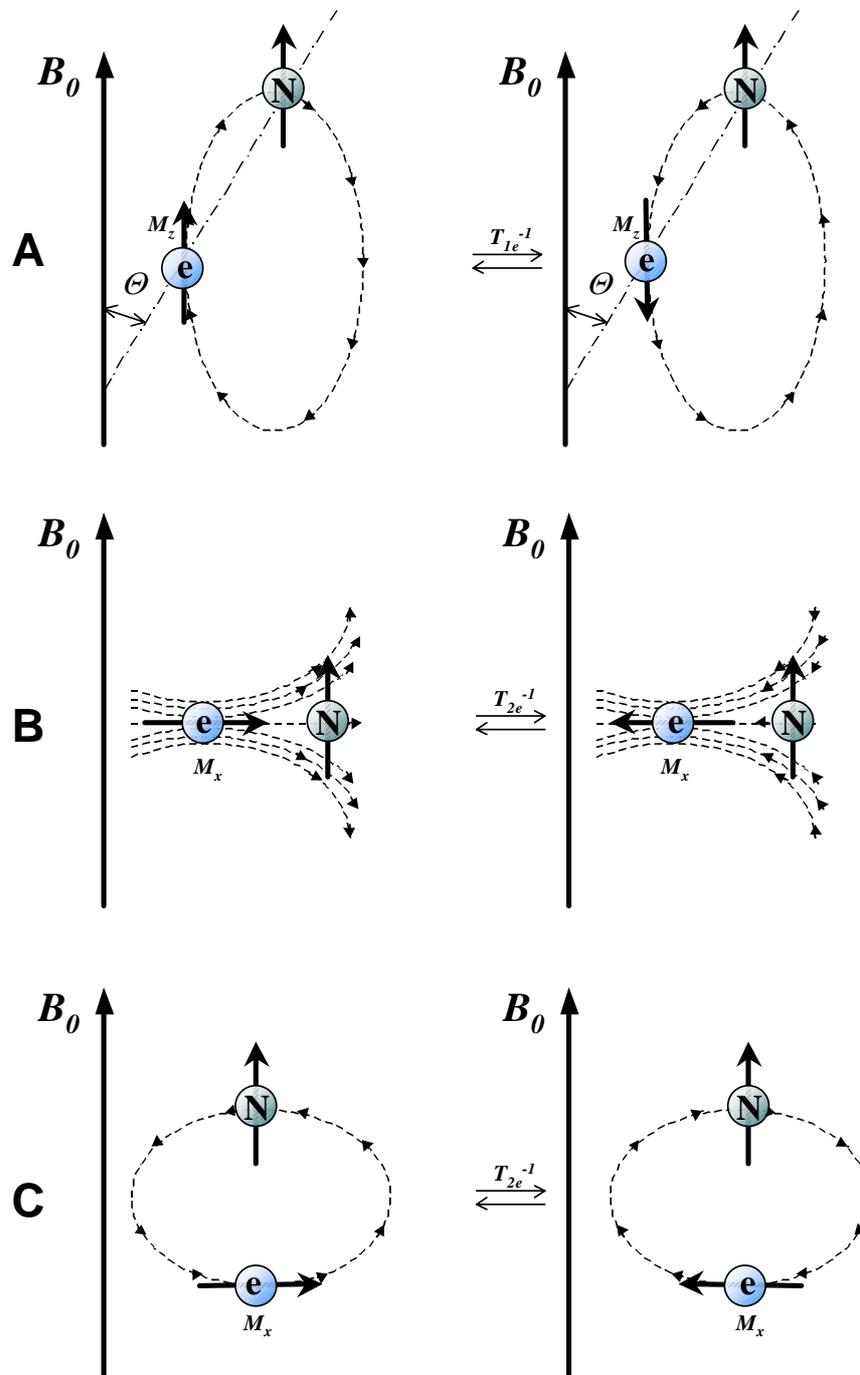


Abb. 3.11: Kerne in der näheren Umgebung eines ungepaarten Elektrons erfahren fluktuierende Magnetfelder in der x,y- Ebene; A: das elektronische Zusatzfeld M_z fluktuiert mit der Zeitkonstante T_{1e} , B u. C: M_x fluktuiert mit der Zeitkonstante T_{2e} , Grafik nach Banci [90]

Fluktuationen in der z- Achse mit der Zeitkonstante T_{1e} entfalten ihre stärkste Wirkung, wenn der Vektor aus dem Metallion und dem Kern in einem Winkel $\Theta = 54^\circ 44'$ zum äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 steht (Abb. 3.11 A). Dadurch werden Übergänge mit der Frequenz ω_I initiiert und der entsprechende Kontaktterm erhält die Korrelationszeit T_{1e} . Fluktuationen des Magnetfelds des Elektrons in der xy- Ebene hingegen erfolgen mit T_{2e} . Derartige Fluktuationen (s. Abb. 3.11 B u. C) haben ihr Maximum in der x,y- Ebene bei Θ - Winkeln 0° und 90° und rufen Übergänge bei $\omega_I \pm \omega_S$ hervor. Dementsprechend haben Terme mit $\omega_S + \omega_I$ oder $\omega_S - \omega_I$ eine Korrelationszeit von T_{2e} . Da $\omega_S \gg \omega_I$, können diese Terme vereinfacht und zu einem Ausdruck mit ω_S als Übergangsfrequenz zusammengefasst werden.