

4.NMR Spektren

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4. | NMR SPEKTREN | 1 |
| 4.1 | Einzel spins | 2 |
| 4.1.1 | Vorgehen | 2 |
| 4.1.2 | Evolution eines Spins $I=1/2$ | 2 |
| 4.1.3 | Detektion | 3 |
| 4.1.4 | Berechnung des Spektrums | 4 |
| 4.1.5 | Pulvermittel | 5 |
| 4.2 | Quadrupolspektren | 7 |
| 4.2.1 | Reine Quadrupolresonanz | 7 |
| 4.2.2 | Spektrum | 8 |
| 4.2.3 | Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld | 9 |
| 4.2.4 | Spektrum | 10 |
| 4.3 | Gekoppelte Spinsysteme | 12 |
| 4.3.1 | Kopplung | 12 |
| 4.3.2 | AX System | 12 |
| 4.3.3 | Berechnung mit Dichteoperator | 13 |
| 4.3.4 | Dipolkopplung zwischen identischen Spins im starken Magnetfeld | 14 |
| 4.3.5 | Unterschiedliche Spins | 16 |
| 4.3.6 | Eigenwerte und Spektrum | 17 |
| 4.3.7 | Andere Spinsysteme | 18 |
| 4.3.8 | Dipolkopplung: Orientierungsabhängigkeit | 19 |
| 4.3.9 | Skalare Kopplung | 19 |
| 4.3.10 | Entkopplung | 20 |
| 4.4 | Analytische und numerische Berechnungsmethoden | 23 |
| 4.4.1 | Übergang in Eigenbasis des Hamiltonoperators | 23 |
| 4.4.2 | Analytische Berechnung ohne Matrixdarstellung | 24 |
| 4.5 | 2D Spektroskopie | 25 |
| 4.5.1 | Motivation und Grundlagen | 25 |
| 4.5.2 | Datenverarbeitung | 26 |
| 4.5.3 | Interpretation der Spektren | 28 |

4.1 Einzelspins

4.1.1 Vorgehen

Wie bei anderen spektroskopischen Experimenten wird auch in der NMR oder ESR ein Spektrum dadurch bestimmt, dass unterschiedliche Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung unterschiedlich stark absorbiert werden.

Für ein gegebenes quantenmechanisches System hängt die Stärke einer Absorption davon ab, ob die Resonanzbedingung $E = h\nu$ erfüllt ist, wie groß die Populationsdifferenz zwischen den entsprechenden Zuständen ist, **Z: Absorption**

Um ein Spektrum zu berechnen muß man für jedes Spinsystem zunächst den Hamiltonoperator aufstellen. Daraus erhält man die Energieeigenwerte und die Resonanzfrequenzen, d.h. die Differenzen zwischen den Energien. Für die vollständige Beschreibung des Spektrums werden auch die Amplituden, Phasen und Linienformen benötigt. In den Amplituden steckt Information über die Populationsdifferenzen und die Matrixelemente der entsprechenden Übergänge. **Z: Spinsystem, Spektrum**

Für die Berechnung des Spektrums verfolgen wir hier direkt das Experiment, d.h. wir berechnen das erwartete Signal indem wir den Zustand des Systems und die Observable bestimmen, mit der die Messung durchgeführt wird.

Wir diskutieren hier lediglich zeitaufgelöste Experimente, d.h. Experimente bei denen ein Spinsystem durch einen RF-Puls angeregt wird und während der anschließenden freien Evolution das Signal als Funktion der Zeit gemessen wird. Das Spektrum erhält man anschließend durch Fourier-Transformation. **Z: Pulsexperiment**

4.1.2 Evolution eines Spins $I=1/2$

Der einfachste Fall ergibt sich wenn das Spinsystem aus einem einzelnen Spin $I = 1/2$ besteht. Der Hamiltonoperator kann dann direkt diagonal geschrieben werden indem wir die z-Achse parallel zum äußeren Magnetfeld wählen. Er lautet dann

$$H = - \omega_0 I_z .$$

Das System wird dann durch einen Dichteoperator beschrieben, welcher im Gleichgewichtszustand durch den Ausdruck

$$\rho_{eq} \propto \exp(-H/kT)$$

Z: Populationen

gegeben ist. In der NMR gilt allgemein die Hochtemperaturnäherung

$$\Delta E \ll kT$$

erfüllt, so dass die Exponentialfunktion entwickelt werden kann als

$$\rho_{eq} \sim \mathbb{1} - H/kT .$$

Wir können somit in guter Näherung schreiben

$$\rho_{\text{eq}} = \mathbb{1} + \hbar\omega_0/kT I_z .$$

Für die Berechnung des Signals nehmen wir an, dass das System mit einem idealen 90-Grad Puls angeregt wird, welcher die Komponente I_z um die y -Achse rotiert. Damit wird die Magnetisierung von der z -Achse zur x -Achse gedreht:

Z: Puls / Rotation

$$\rho(0+) = \mathbb{1} + \hbar\omega_0/kT I_x .$$

Dieser Anfangs - Dichteoperator entwickelt sich unter dem Einfluß des Hamiltonoperators

$$\rho(t) = e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt} = \mathbb{1} + \hbar\omega_0/kT (I_x \cos \omega_0 t + I_y \sin \omega_0 t) .$$

Wird zusätzlich die Relaxation berücksichtigt, so erhält man den Ausdruck

$$\rho(t) = \mathbb{1} + \hbar\omega_0/kT [(I_x \cos \omega_0 t + I_y \sin \omega_0 t) e^{-t/T_2} + I_z (1 - e^{-t/T_1})] .$$

Die transversale Relaxation dämpft die präzedierende Magnetisierung, während die longitudinale Magnetisierung neu aufgebaut wird.

4.1.3 Detektion

Die anschließende Detektion misst die zeitliche Ableitung einer Magnetisierungskomponente mit Hilfe des Faradayeffektes. Da wir die Spule in y -Richtung gewählt haben, ist die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses durch die Spule proportional zu

$$s(t) \sim \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) \sim \frac{\partial}{\partial t} \langle F_y \rangle .$$

Da die zeitliche Änderung der Magnetisierung im Laborsystem im wesentlichen durch die Larmorpräzession gegeben ist wird das Signal somit

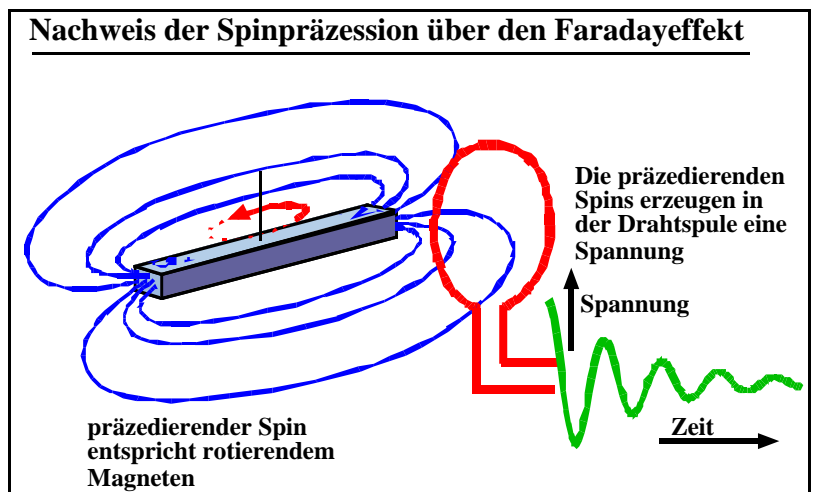
$$s(t) \sim \frac{\partial}{\partial t} \langle F_y \rangle \approx \omega_0 \langle F_x \rangle = \omega_0 \sum_i \langle I_{ix} \rangle .$$

Für einen Spin ist die Observable somit gerade $\langle I_x \rangle$ und das Signal wird

$$s(t) = \omega_0 \text{Sp}\{\rho(t) I_x\} .$$

Da

$$\text{Sp}\{I_y I_x\} = \text{Sp}\{I_z I_x\} = \text{Sp}\{\mathbb{1} I_x\} = 0$$



und für einen Spin $I = \frac{1}{2}$

$$\text{Sp}\{I_x I_x\} = \text{Sp}\{I_y I_y\} = \text{Sp}\{I_z I_z\} = 1/2$$

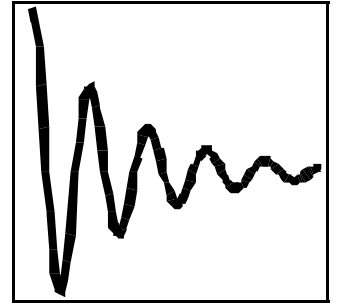
gilt können wir das Signal sofort als

$$s(t) = \hbar\omega_0^2/2kT \cos \omega_0 t e^{-t/T_2}$$

schreiben.

Wir erhalten also eine gedämpfte Oszillation, den bereits erwähnten FID. Das Spektrum kann daraus durch Fouriertransformation berechnet werden.

Ein wesentlicher Aspekt der sich aus der Berechnung ergibt ist dass das Signal proportional zu ω_0^2 ist. Ein Faktor ω_0 stammt von der Populationsdifferenz im thermischen Gleichgewicht, die in der Hochtemperaturnäherung proportional zu ω_0 ist. Der zweite Faktor stammt von der Detektionsempfindlichkeit, da das Signal proportional zur zeitlichen Änderung des magnetischen Flusses und damit zur Präzessionsfrequenz ist. Diese Proportionalität ist ein wesentlicher Grund für den Trend zu höheren Feldern in der NMR: gegenüber den vor 20 Jahren üblichen Resonanzfrequenzen von 60 MHz hat sich inzwischen die Feldstärke verzehnfacht; die Empfindlichkeit ist damit um einen Faktor 100 gestiegen. Um diesen Empfindlichkeitsgewinn durch eine Verlängerung der Messzeit zu kompensieren müsste man mindestens um einen Faktor 10000 mal länger messen!



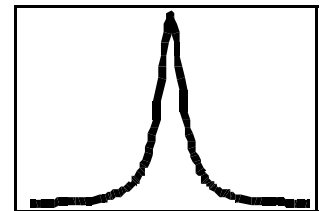
4.1.4 Berechnung des Spektrums

In diesem einfachen Beispiel kann die Fouriertransformation analytisch durchgeführt werden und man erhält den Ausdruck

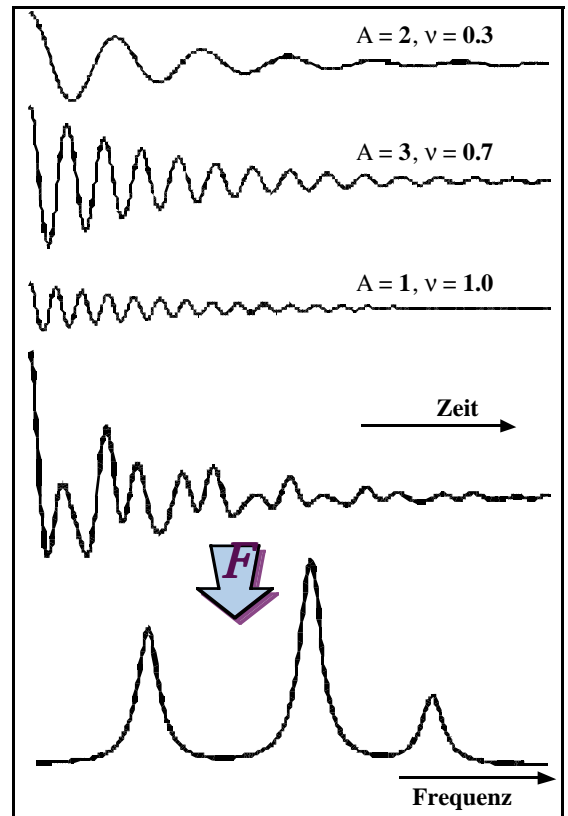
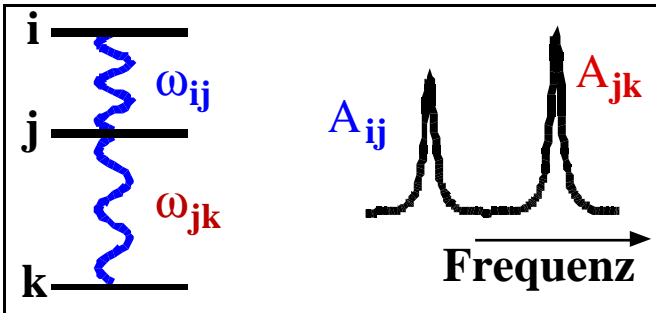
$$s(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \frac{\hbar\omega_0^2}{2kT} \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \frac{\hbar\omega_0^2}{2kT} \frac{1}{\frac{1}{T_2^2} + (\omega - \omega_0)^2},$$

der eine Lorentzlinie beschreibt. Sie ist zentriert an der Frequenz ω_0 und ihre Breite ist gegeben durch die Zerfallszeit T_2 .

Diese Resonanzlinie entspricht gerade der Linienform, die wir als stationäre Lösung der Blochgleichungen im Grenzfall eines schwachen Feldes erhalten hatten. Es gilt allgemein, dass die Fouriertransformierte des FID's das Spektrum des entsprechenden cw-Experimentes ergibt.



Besteht das Spinsystem aus mehreren Spins, welche nicht aneinander gekoppelt sind, so erhält man als Signal eine Summe aus zerfallenden Exponentialfunktionen. Im FID sind diese Beiträge schwierig zu unterscheiden. Es ist deshalb meist nützlich, sie zu fouriertransformieren. Im resultierenden Spektrum ist die Trennung wieder relativ einfach ersichtlich.



Ein völlig analoges Verhalten erhält man wenn man verschiedene Übergänge in einem einzelnen Spinsystem diskutiert, wie z.B. bei einem Quadrupolspin. Da das Signal durch die Spur des Produktes

$$s_{\text{FID}}(t) = \text{Sp}\{\rho A\} = \sum_{ij} \rho_{ij} A_{ji}$$

bestimmt wird können wir einzelne Signalbeiträge aus den Matrixelementen von Dichteoperator und Observablen bestimmen. Im typischen Fall dass diese identisch sind,

$$\rho(0) = A = I_x$$

erhalten wir einzelne Resonanzlinien im Spektrum direkt aus den Matrixelementen von I_x : für einen Übergang $i \leftrightarrow j$ ist die Frequenz ω_{ij} und Amplitude A_{ij} gegeben durch

$$\omega_{ij} = (E_i - E_j) / \hbar \quad A_{ij} \propto |(I_x)_{ij}|^2 .$$

4.1.5 Pulvermittel

Nicht immer misst man vollständig orientierte Proben. In der Natur und im Laboralltag kommen sehr viel häufiger als in der Theorie nicht orientierte Proben, wie Pulver, Gläser oder amorphe Materialien. In diesen Systemen hat man eine Mischung unterschiedlicher Orientierungen vorliegen. Das Spektrum setzt sich somit aus einer Überlagerung aller möglichen Orientierungen zusammen.

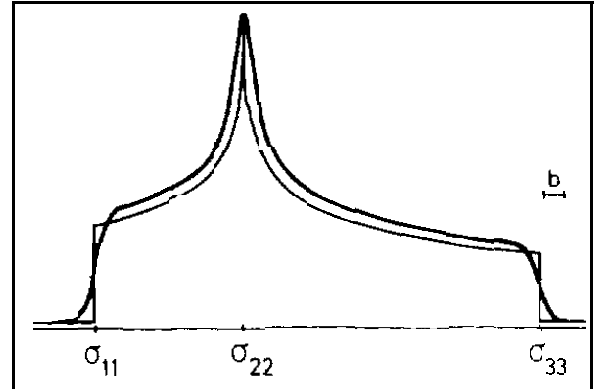
Jede Orientierung eines Moleküls trägt zum Signal an derjenigen Stelle des Spektrums bei, **Z: Orientierung / Resonanz** welcher seiner Resonanzfrequenz entspricht. Im einfachsten Fall ist die Intensität an einer Stelle des Spektrums gegeben durch die Anzahl der Moleküle, deren Resonanzfrequenz in ein bestimmtes Frequenzintervall fällt. Sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, so

hängt die Intensität nur noch davon ab, wie schnell die Resonanzfrequenz mit der Orientierung variiert.

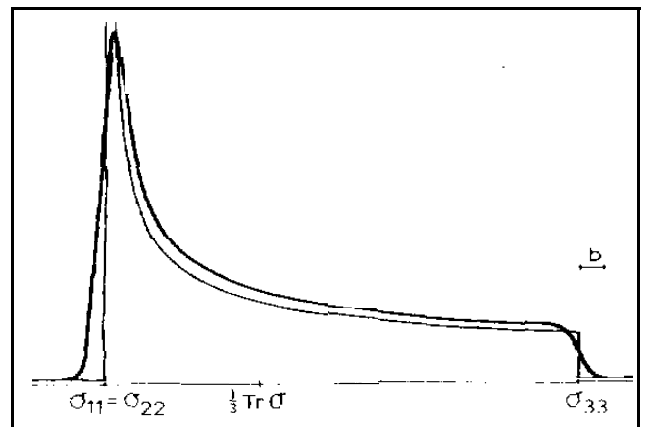
Im Fall der chemischen Verschiebung variiert die Resonanzfrequenz mit der Orientierung des Magnetfeldes gemäß

$$\sigma(\theta, \phi) = \sigma_{xx} \sin^2\theta \cos^2\phi + \sigma_{yy} \sin^2\theta \sin^2\phi + \sigma_{zz} \cos^2\theta .$$

Dies führt für das Pulvermittel auf ein Spektrum, welches durch zwei Hauptwerte begrenzt wird. Der dritte Hauptwert (falls alle drei unterschiedlich sind) liegt irgendwo dazwischen. Die Orientierungsabhängigkeit ist am geringsten für den mittleren Hauptwert, so dass hier die größte Intensität auftritt.



Ist das Molekül axial symmetrisch, besitzt also nur zwei Hauptwerte, so verschiebt sich das Maximum des Pulvermittels an den Rand des Spektrums. Betrachtet man die Resonanzbedingung als exakt, d.h. beschreibt man die Linien als Deltafunktionen, so besitzt das Spektrum an dieser Stelle einen Pol.



Z: Molekulare Orientierung

Die entsprechende Frequenz stammt von denjenigen Molekülen, bei denen das Magnetfeld in der xy-Ebene liegt. Offensichtlich gibt es sehr viel mehr Moleküle mit dieser Orientierung als mit der Orientierung bei der das Magnetfeld parallel zur z-Achse liegt.

4.2 Quadrupolspektren

4.2.1 Reine Quadrupolresonanz

Untersucht man die Energiedifferenzen in einem System mit Quadrupolkopplung ohne ein statisches äußeres Magnetfeld, so spricht man von reiner Quadrupolresonanz. Wir betrachten hier nur den axial symmetrischen Fall mit $\eta = 0$. Dann vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 I_z^2 - I^2) .$$

Da dieser Operator diagonal ist, können wir sogleich die Eigenwerte bestimmen.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 m^2 - I(I+1)) .$$

Offenbar sind (außer für $m=0$) immer jeweils zwei Eigenwerte $\pm m$ entartet.

Die wichtigsten Spins mit Quadrupolwechselwirkung sind $I = 1, 3/2$ und $5/2$.

Für einen Spin 1 erhalten wir offenbar einen zweifach entarteten Zustand, der zu den Eigenwerten $m = \pm 1$ von I_z gehört. Die Energie beträgt

Z: Eigenwerte für I=1, B=0

$$E_{\pm 1} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3-2) = \frac{e^2 q Q}{4} (1) .$$

Der dritte Eigenwert (zu $m=0$) beträgt

$$E_0 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (-2) = \frac{e^2 q Q}{4} (-2) .$$

Für die Amplituden der Übergänge benötigt man die Matrixdarstellung der transversalen Komponenten. Am einfachsten erhält man sie für I_{\pm} :

$$\langle \Psi_{m'} | I_+ | \Psi_m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \delta_{m+1, m'}$$

$$\langle \Psi_{m'} | I_- | \Psi_m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} \delta_{m-1, m'}$$

Offenbar gilt die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$. Damit erhalten wir eine Resonanzlinie bei der Frequenz $\nu = 3 \frac{e^2 q Q}{4}$.

Z: Eigenwerte Für I=5/2, B=0

Für einen Spin 5/2 finden wir

$$E(m = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{10(5-1)} (3 \cdot m^2 - 35/4) = \frac{e^2 q Q}{20} (5, -1, -4).$$

4.2.2 Spektrum

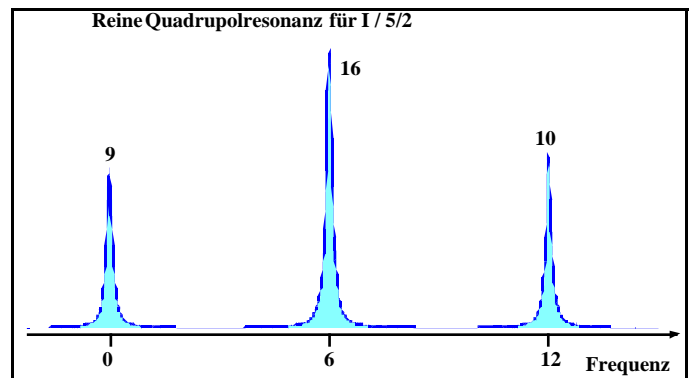
Die entsprechenden Übergänge erscheinen bei den Frequenzen $\frac{e^2 q Q}{20}$ (0, 3, 6).

Für die Berechnung des Spektrums benötigen wir die Matrixdarstellung von I_x für $I=5/2$:

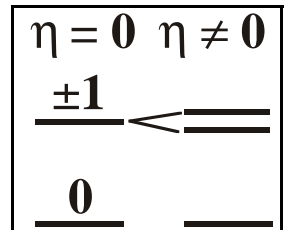
$$I_x = \begin{pmatrix} & \sqrt{5}/2 & & & & & \\ \sqrt{5}/2 & & \sqrt{2} & & & & \\ & \sqrt{2} & & 3/2 & & & \\ & & 3/2 & & \sqrt{2} & & \\ & & & \sqrt{2} & & \sqrt{5}/2 & \\ & & & & \sqrt{5}/2 & & \end{pmatrix}$$

Wir erwarten somit zwei Linien mit dem Intensitätsverhältnis 5:8:9:8:5, wobei die Linien bei den Frequenzen $\neq 0$ paarweise zusammenfallen. Die resultierenden Linienintensitäten sind damit 9:16:10.

Ist der Feldgradient nicht axial symmetrisch, d.h. $\eta \neq 0$, wird die $\pm m$ Entartung für ganzzahlige Spins aufgehoben, nicht jedoch für halbzahlige Spins (Kramers-Entartung).



Die Resonanzfrequenzen hängen damit ab von der Stärke des Quadrupolmomentes Q und von der Stärke des Feldgradienten q . Typische Werte sind



| Kern | Spin | Frequenzbereich / MHz |
|------------------|------|-----------------------|
| ^{14}N | 1 | 0-5 |
| ^{35}Cl | 3/2 | 25-45 |
| ^{37}Cl | 3/2 | 20-35 |
| ^{79}Br | 3/2 | 150-300 |
| ^{81}Br | 3/2 | 100-250 |
| ^{127}I | 5/2 | 170 - 230 340-460 |

Die hohen Frequenzen bei den schwereren Kernen sind nicht nur auf die größeren Quadrupolmomente der Kerne zurückzuführen. zusätzlich spielt hier eine Rolle, dass auch die Elektronenhülle der Atome verzerrt wird: Externe Ladungen verformen die Orbitale, so dass die Hüllenelektronen selber auch zum Feldgradienten beitragen.

4.2.3 Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld

In einem starken Magnetfeld ist es sinnvoll, die Koordinaten so zu wählen, dass die z-Achse parallel zum Magnetfeld steht. Wir müssen demnach den Quadrupoloperator in das Koordinatensystem des Labors transformieren. Wir betrachten hier wiederum nur den axial symmetrischen Fall mit $\eta = 0$ und schreiben

Z: Koordinatensystem

$$\omega_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} .$$

Die Winkel θ und ϕ sollen die Orientierung der Quadrupol-Hauptachse gegenüber dem Labor-Koordinatensystem beschreiben. Für die Koordinatentransformation gehen wir von kartesischen (x, y, z) auf sphärische Koordinaten (r, θ, ϕ) und verwenden die Operatoren I_{\pm} anstelle von I_x, I_y . Der Hamiltonoperator hat dann die Form

$$\begin{aligned} H = H_Z + H_Q = \omega_0 I_z \\ + \omega_q \left\{ \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) (3 I_z^2 - I(I+1)) \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta [(I_z I_+ + I_+ I_z) e^{-i\phi} + (I_z I_- + I_- I_z) e^{i\phi}] \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sin^2\theta [I_+^2 e^{-2i\phi} + I_-^2 e^{2i\phi}] \right\} . \end{aligned}$$

Als Beispiel schreiben wir die Matrixdarstellung für einen Spin $I=1$:

$$\begin{aligned} 3 I_z^2 - I(I+1) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -2 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \\ (I_z I_+ + I_+ I_z) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & -1 \end{pmatrix} \\ (I_z I_- + I_- I_z) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & -1 \end{pmatrix} \\ I_+^2 &= \begin{pmatrix} & & 1 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \quad I_-^2 = \begin{pmatrix} & & \\ & & \\ & & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Offenbar ist der erste dieser drei Terme diagonal in der Eigenbasis des Zeemanoperators, während der zweite und der dritte Term, welche die magnetische Quantenzahl m um $\Delta m = \pm 1$, resp. $\Delta m = \pm 2$ ändern, nur Außerdiagonalelemente enthalten. Es lässt sich mit Stö-

rungsrechnung zeigen, dass diese Terme in erster Näherung keinen Einfluss auf die Energieeigenwerte haben.

Der Quadrupoloperator erster Ordnung im starken Magnetfeld ist demnach gegeben durch

$$H_Q^0 = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (3 I_z^2 - I(I+1)) .$$

Die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung verschiebt die Energien der reinen Zeemanzustände, wobei Zustände mit $\pm m$ um den gleichen Wert (Betrag und Vorzeichen) verschoben werden. Im Falle eines Spins 1 erhalten wir

Z: Energieniveaus

$$\Delta E_Q^{(1)} = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (3 m^2 - 2) = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (1, -2, 1) .$$

4.2.4 Spektrum

Im starken Magnetfeld ($\omega_0 \gg \omega_Q$) kann der Gleichgewichts-Dichteoperator in guter Näherung durch den Operator I_z beschrieben werden. Nach einem idealen 90 Grad Puls ist der Dichteoperator somit

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & 1 & \\ 1 & & \\ & & 1 \end{pmatrix} .$$

Während der freien Präzession entwickeln sich die Elemente des Dichteoperators mit der Differenz der Energien; im vorliegenden Fall somit

$$\rho(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & e^{-i(\omega_0 + \delta)t} & \\ e^{i(\omega_0 + \delta)t} & & e^{-i(\omega_0 - \delta)t} \\ & e^{i(\omega_0 - \delta)t} & \end{pmatrix}, \quad \delta = 3 \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} .$$

Der FID besitzt somit zwei Komponenten

$$s_{\text{FID}}(t) = \cos((\omega_0 + \delta)t) + \cos((\omega_0 - \delta)t) .$$

Die beiden Übergangsfrequenzen werden somit in entgegengesetzte Richtung verschoben, um

Z: Spektrum

$$\Delta\omega_Q^{(0)} = \pm 3 \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} .$$

Die wichtigsten Kerne mit Spin $I=1$ sind ^2D und ^{14}N .

In einem Pulver treten alle Orientierungen auf. Das Spektrum wird deshalb sehr breit und erhält eine charakteristische Form. Dies ist ein charakteristischer Gegensatz zur reinen Quadrupolresonanz, wo auch in einem Pulver eine schmale Linie beobachtet wird. Der Unterschied rührt im wesentlichen davon her, dass das Magnetfeld die Rotationsymmetrie des freien Raums bricht, so dass Kristallite unterschiedlicher Orientierung nicht mehr äquivalent sind.

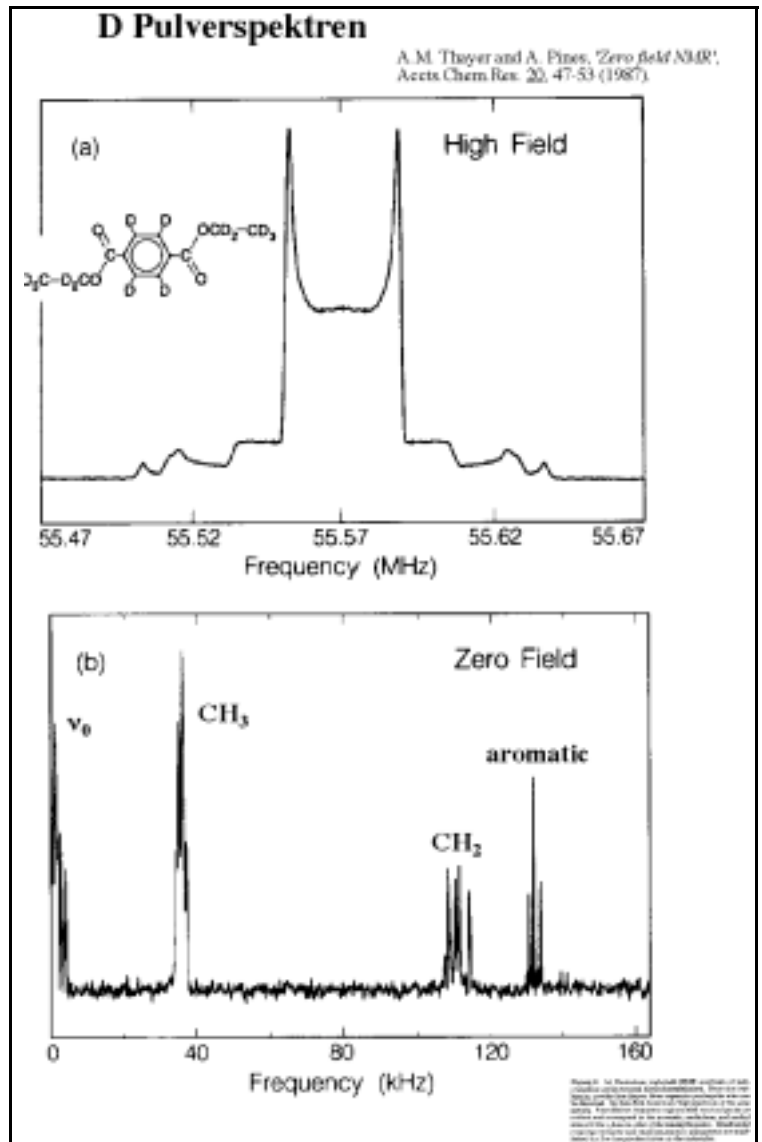
Z: Spin 3/2 Energien, Spektrum

Bei halbganzen Spins wird der Übergang zwischen den Zuständen $m = \pm 1/2$ durch die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung nicht beeinflusst, da die Verschiebung nicht vom Vorzeichen der magnetischen Quantenzahl m abhängt. Die anderen Übergänge werden symmetrisch aufgespalten. Das Spektrum für einen Spin 3/2 besteht somit aus 3 getrennten Linien. Der sogenannte Zentralübergang $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ erscheint an der Stelle des isotropen Peaks, während die beiden Linien $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ und $+3/2 \leftrightarrow +1/2$ zu höheren, resp. niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Dieses Verhalten lässt sich leicht verallgemeinern: Für jeden halbganzen Spin ($I = 5/2, 7/2, \dots$) ist der Zentralübergang nicht verschoben, während die anderen Übergänge symmetrisch zu höheren, resp. tieferen Frequenzen verschoben sind.

Bei ungeordneten Systemen wie Gläsern oder amorphen Materialien sind die äußeren

Linien aufgrund der Orientierungsverteilung sehr breit und können häufig nicht beobachtet werden. Beim Zentralübergang beschränkt sich die Linienverbreiterung auf die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung. Diese Linie bleibt deshalb auch in diesen Systemen relativ schmal und ist dann häufig die einzige die beobachtet werden kann.

Z: Quadrupol-Pulverspektrum



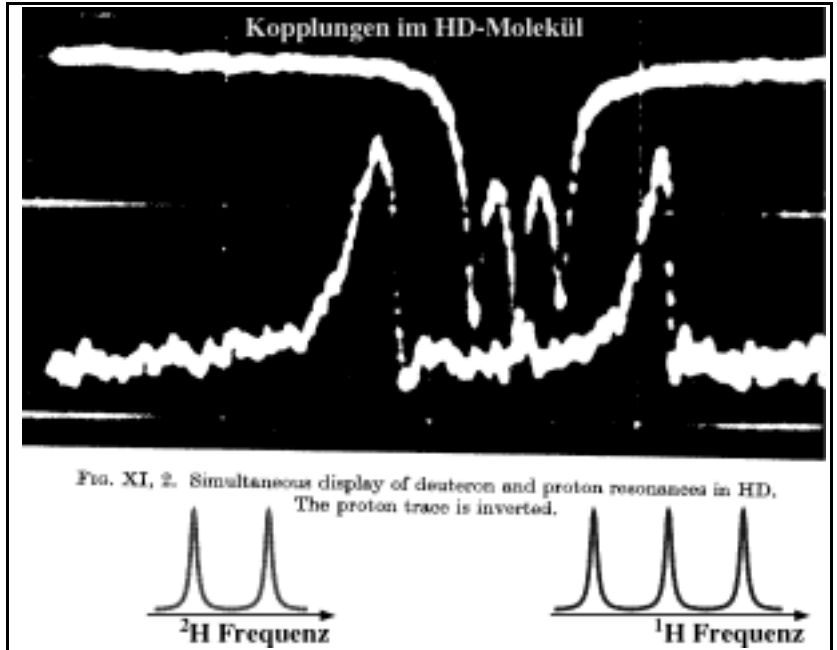
4.3 Gekoppelte Spinsysteme

4.3.1 Kopplung

Wie bereits in der Einleitung angemerkt findet man auch Wechselwirkungen zwischen einzelnen Spins. Diese Wechselwirkungen führen u.a. zu Linienaufspaltungen, aus denen die Stärke der Wechselwirkung bestimmt werden kann.

Das Beispiel wird hier anhand des HD Moleküls gezeigt. Im Spektralbereich der Protonen erkennt man drei Linien, bei den Deuteronen zwei.

Wir können die Wirkung der Kopplung anhand eines einfachen Modellsystems verfolgen. Wir betrachten ein Paar von Spins $\frac{1}{2}$, welche wir als A und X bezeichnen (z.B. ein ^1H - ^{13}C System). Dabei betrachten wir die Übergänge des A Spins in Abhängigkeit vom Zustand des X Spins. Ist der X Spin im \uparrow Zustand wird der \uparrow Zustand des A Spins energetisch angehoben, falls die Kopplungskonstante positiv ist, und der $A\downarrow$ Zustand abgesenkt. Die Übergangsenergie



Z: AX Modell

wird entsprechend reduziert. Für den $X\downarrow$ Zustand gilt das gleiche mit umgekehrtem Vorzeichen. Insgesamt wird somit aus der einen Linie, die man für einen isolierten A Spin beobachtet, ein Dublett, dessen beide Linien den beiden Zuständen des X Spins zugeordnet werden können.

4.3.2 AX System

Der Hamiltonoperator kann dann geschrieben werden als

$$H = H_z + H_{AX} = -\omega_A A_z - \omega_X X_z + d A_z X_z,$$

unabhängig davon, ob die Kopplung eine Dipol-Dipol Kopplung oder eine skalare J-Kopplung ist.

Dieser Hamiltonoperator ist offensichtlich diagonal in der üblichen Produktbasis:

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\omega_A - \omega_X + d/2 & & & \\ & -\omega_A + \omega_X - d/2 & & \\ & & \omega_A - \omega_X - d/2 & \\ & & & \omega_A + \omega_X + d/2 \end{pmatrix}.$$

Wir können somit in diesem Fall direkt das Spektrum ausrechnen. Die Energien sind gegeben durch die Diagonalelemente des Hamiltonoperators. Übergänge können dann stattfinden, wenn ein Spin seine magnetische Quantenzahl um eins ändert. Dies ist in diesem System gegeben für die Übergänge

Z: Energien, Übergänge

$$\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta, \quad \alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha, \quad \alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta, \quad \beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta .$$

Die zugehörigen Übergangsfrequenzen liegen bei

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta} &= \omega_X - d/2; & \omega_{\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha} &= \omega_A - d/2; \\ \omega_{\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta} &= \omega_A + d/2; & \omega_{\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta} &= \omega_X + d/2; \end{aligned}$$

Die Observable und die Anfangsbedingung haben nicht verschwindende Matrixelemente zwischen Zuständen mit $\Delta m = \pm 1$.

Das Spektrum enthält somit vier Linien. Jeweils zwei Linien können Übergängen eines Spins zugeordnet werden, wobei jede der beiden Linien einem bestimmten Spinzustand des jeweils anderen Spins entspricht: Je nach dessen Zustand wird die Übergangsfrequenz erhöht oder erniedrigt.

Z: Spektrum

4.3.3 Berechnung mit Dichteoperator

Die Anfangsbedingung in diesem System ist in der Hochtemperaturnäherung

$$\rho_{eq} \sim \omega_A A_z + \omega_X X_z .$$

Wir gehen im Folgenden davon aus, dass es sich um zwei Spins der gleichen Sorte handelt (z.B. zwei Protonen), welche beide vom RF Feld angeregt werden. Ein idealer Anregungspuls erzeugt dann den Anfangs-Dichteoperator

$$\rho(0) \sim \omega_A A_x + \omega_X X_x .$$

Da in die NMR immer nur eine relativ schmaler Bereich des Spektrums abgedeckt wird (z.B. ^1H : ca. 10 ppm) können wir die Näherung $\omega_A \approx \omega_X$ machen. Wir vernachlässigen außerdem Konstanten und schreiben für den Anfangs-Dichteoperator

$$\rho(0) = A_x + X_x = F_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & 1 & & \\ & & & 1 \\ 1 & & & \\ & & 1 & & 1 \end{pmatrix} .$$

Die Observable ist der gleiche Operator. Das zeitabhängige Signal ist somit

$$s(t) = \text{Sp}\{\rho(t) F_x\} = \text{tr}\{F_x(t) F_x(0)\}$$

gleich der Autokorrelationsfunktion des Operators F_x . Das Problem ist somit reduziert auf die Berechnung der Zeitabhängigkeit des Operators F_x .

Wie bei der Einführung des Dichteoperatorformalismus gezeigt wurde, ist die Berechnung des zeitabhängigen Dichteoperators in der Eigenbasis des Hamiltonoperators relativ einfach

$$\rho_{lm}(t) = \rho_{lm}(0) e^{i(E_m - E_l)t}$$

Jedes Außerdiagonalelement des Dichteoperators wird mit einem zeitabhängigen Phasenfaktor multipliziert. Mit dem oben bestimmten Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\omega_A - \omega_X + d/2 & & & \\ & -\omega_A + \omega_X - d/2 & & \\ & & \omega_A - \omega_X - d/2 & \\ & & & \omega_A + \omega_X + d/2 \end{pmatrix}$$

erhält man den zeitabhängigen Dichteoperator

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & e^{-i\omega_{12}t} & e^{-i\omega_{13}t} & \\ e^{i\omega_{12}t} & & & e^{-i\omega_{24}t} \\ e^{i\omega_{13}t} & & & e^{-i\omega_{34}t} \\ & e^{i\omega_{24}t} & e^{i\omega_{34}t} & \end{pmatrix}$$

mit den Resonanzfrequenzen

$$\omega_{12} = \omega_X - d/2, \quad \omega_{13} = \omega_A - d/2, \quad \omega_{24} = \omega_A + d/2, \quad \omega_{34} = \omega_X + d/2.$$

Der FID wird damit

$$s(t) = \text{Sp}\{\rho(t) F_X\} = \frac{1}{2} (\cos\omega_{12}t + \cos\omega_{13}t + \cos\omega_{24}t + \cos\omega_{34}t) e^{-t/T_2}$$

wobei wir hier auch die Relaxation berücksichtigt haben. Eine Fouriertransformation ergibt vier Lorentzlinien gleicher Intensität bei den bereits bestimmten Frequenzen.

4.3.4 Dipolkopplung zwischen identischen Spins im starken Magnetfeld

In Abwesenheit eines Magnetfeldes oder für ein Magnetfeld parallel zur Verbindungsachse der Kerne ($\theta=0$) verschwinden die Terme C, D, E, F des Dipol-Alphabets. Die Matrixdarstellung wird dann für zwei Spins $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2$:

$$H_{dd}^{(1)} = -2 \omega_d (I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4} (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+})) = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

Bei anderen Orientierungen treten auch die übrigen Terme des "Dipolalphabets" auf. Sie sind jedoch nicht sekulär, d.h. sie müssen für die Berechnung des Spektrums nicht berücksichtigt werden. Sie sind jedoch entscheidend für die Relaxation.

Für diesen Fall findet man relativ leicht die Eigenzustände wenn man symmetriengepasste Zustände verwendet: Da die Wechselwirkung symmetrisch ist, verwenden wir die Zustände, welche unter Vertauschen der Koordinaten Eigenzustände sind. Für zwei Spins $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2$ sind diese

$$|\alpha\alpha\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle), \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle), |\beta\beta\rangle,$$

wie man leicht durch explizite Berechnung nachprüfen kann. Für die symmetrische Linearkombination erhalten wir z.B.

$$H_{dd} \xi_+ = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{\omega_d}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ -2 \\ 0 \end{pmatrix} = \omega_d \xi_+.$$

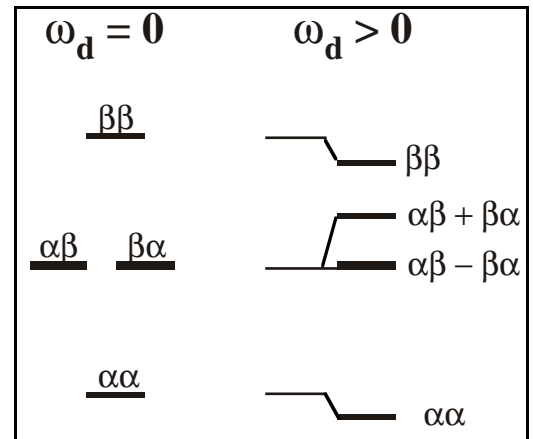
Wir können offenbar die Produktzustände in symmetriengepaßte Zustände transformieren wenn wir sie mit der Matrix

$$U = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

multiplizieren. Der Hamiltonoperator muß dementsprechend in diese Basis transformiert werden, indem wir ihn von links und rechts multiplizieren:

$$\begin{aligned} H_D^s &= U^{-1} H_D U = \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} = \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -2/\sqrt{2} & & \\ & -2/\sqrt{2} & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -2 & & \\ & & & \\ & & & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Eigenwerte sind somit $\frac{\omega_d}{2}(2, 0, -1, -1)$. Die Zustände mit parallelem Spin werden abgesenkt, der Zustand mit symmetrischer Linearkombination wird angehoben, und der Singulett-Zustand, der durch die antisymmetrische Linearkombination gebildet wird, wird durch die Dipolkopplung nicht verschoben.



4.3.5 Unterschiedliche Spins

Wenn die beiden Spins nicht die gleiche Larmorfrequenz haben, so wird auch der sogenannte Flip-Flop-Term, der Term B des Dipolalphabets nichtsäkulär. Für unterschiedliche Kerne kann er vernachlässigt werden und der Kopplungsoperator reduziert sich auf den einfachen Fall $I_{1z}I_{2z}$. Ist der Unterschied der Resonanzfrequenzen jedoch vergleichbar so muss der Flip-Flop Term explizit berücksichtigt werden. Der Hamiltonoperator hat nun die Form

$$H = H_z + H_{dd}^{(1)} = -\omega_1 I_{1z} - \omega_2 I_{2z} - 2\omega_d (I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})) =$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -(\omega_1 + \omega_2) - \omega_d & & & & & \\ & -\omega_1 + \omega_2 + \omega_d & & \omega_d & & \\ & & \omega_d & & \omega_1 - \omega_2 + \omega_d & \\ & & & & & \omega_1 + \omega_2 - \omega_d \end{pmatrix}.$$

Für die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren muß der Hamiltonoperator diagonalisiert werden. Da er nur ein Paar von Außerdiagonalelementen enthält müssen nur die beiden Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ linear kombiniert werden. Mit der Abkürzung $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ wird die mittlere 2x2 Matrix

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta\omega + \omega_d & \omega_d \\ \omega_d & -\Delta\omega + \omega_d \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte einer solchen Matrix sind bekanntlich

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}(\omega_d \pm \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2}).$$

Wir definieren außerdem den Mischwinkel

$$\tan\beta = \omega_d/\Delta\omega.$$

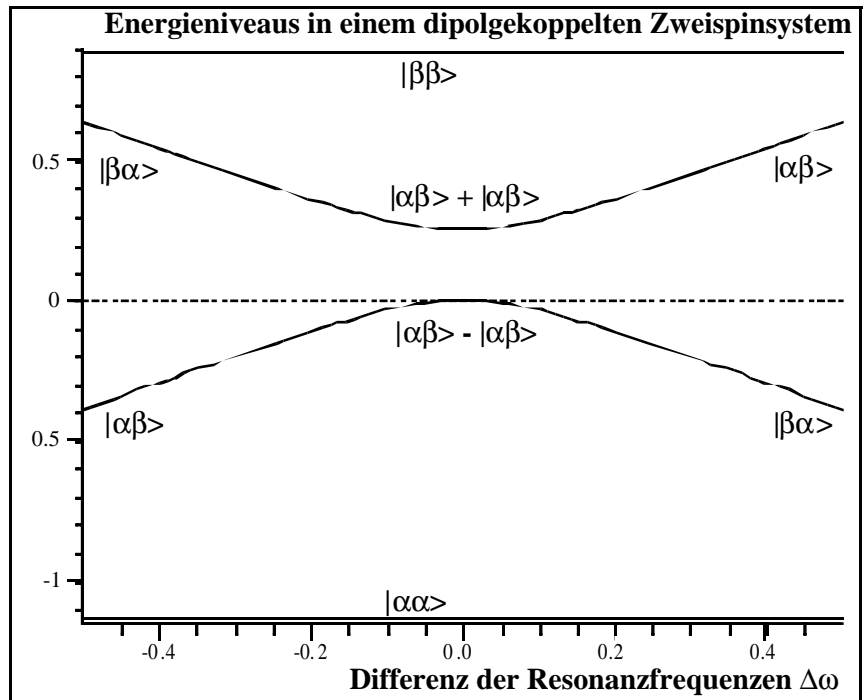
Damit werden die Eigenvektoren der 2x2 Matrix

$$\xi_+ = \begin{pmatrix} \cos\beta/2 \\ \sin\beta/2 \end{pmatrix} \quad \xi_- = \begin{pmatrix} -\sin\beta/2 \\ \cos\beta/2 \end{pmatrix}.$$

Für die gesamte Matrix erhalten wir die Eigenwerte

$$\lambda = \frac{1}{2} \{ -(\omega_1 + \omega_2) - \omega_d, (\omega_d - \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2}), (\omega_d + \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2}), (\omega_1 + \omega_2) - \omega_d \}.$$

Die Energien der beiden Zustände mit parallelen Spins, $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$, sind unabhängig vom Unterschied der Resonanzfrequenzen. Sie sind durch die Dipolkopplung nach unten verschoben. Die Energien der beiden gemischten Zustände sind durch die Dipolkopplung nach oben verschoben und variieren mit der Differenzfrequenz. In der Nähe der Entartung mischt die Dipolkopplung die beiden Zustände. Bei der exakten Entartung sind die Eigenzustände die symmetrische, resp. antisymmetrische Linearkombination der beiden Produktzustände. Hier findet man offenbar ein



"anticrossing" Verhalten. Die antisymmetrische Linearkombination nimmt die Energie 0 an, d.h. sie wird durch die Kopplung nicht mehr beeinflusst. Dieser Zustand entspricht gerade dem Singulett-Zustand des Spinpaars. Er hat somit den Spin 0 und koppelt deshalb an keine äußeren Felder.

4.3.6 Eigenwerte und Spektrum

Damit werden die Übergangsfrequenzen

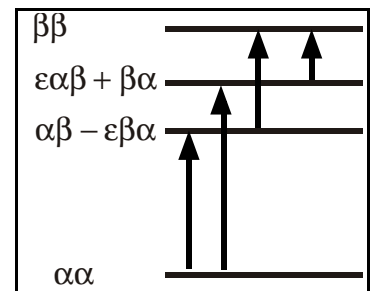
$$\omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_d - \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2} - (-(\omega_1 + \omega_2) - \omega_d)) = \frac{1}{2}((\omega_1 + \omega_2) + 2\omega_d - \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2})$$

$$\omega_{13} = \frac{1}{2}(\omega_d + \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2} - (-(\omega_1 + \omega_2) - \omega_d)) = \frac{1}{2}((\omega_1 + \omega_2) + 2\omega_d + \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2})$$

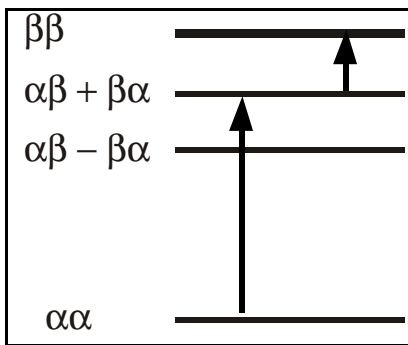
$$\omega_{24} = \frac{1}{2}((\omega_1 + \omega_2) - \omega_d - (\omega_d - \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2})) = \frac{1}{2}((\omega_1 + \omega_2) - 2\omega_d + \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2})$$

$$\omega_{34} = \frac{1}{2}((\omega_1 + \omega_2) - \omega_d - (\omega_d + \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2})) = \frac{1}{2}((\omega_1 + \omega_2) - 2\omega_d - \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_d^2})$$

Da die Zustände gemischt sind, sind jetzt Übergänge zwischen den Zuständen $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$ zu beiden gemischten Zuständen möglich; das Spektrum von zwei Spins unterschiedlicher Resonanzfrequenz, die durch die Dipolkopplung gekoppelt sind, enthält somit vier Linien.

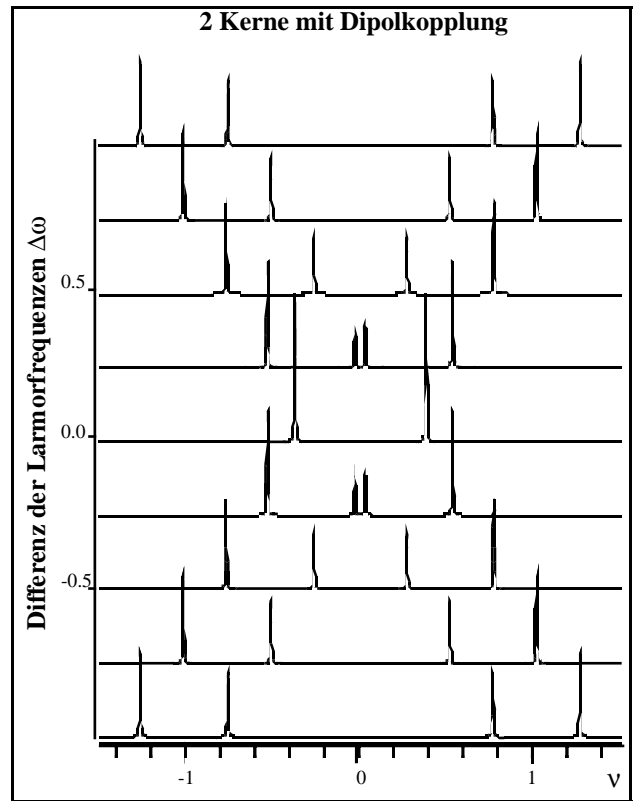


Für große Frequenzdifferenzen finden wir das Spektrum, das wir schon im Rahmen der klassischen Behandlung diskutiert hatten: Jede der beiden Linien spaltet auf in zwei Linien. Bei abnehmender Frequenzdifferenz ändern sich die Intensitäten der beiden Linien: die äußeren werden stärker, die inneren schwächer. Im resonanten Grenzfall finden wir nur noch zwei Linien.



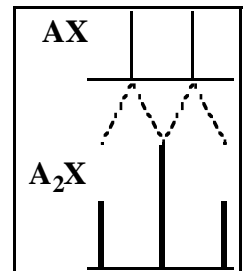
Dieser Grenzfall entspricht dem Fall wo einer der Zustände gerade dem Singulett-Zustand entspricht. Die beiden Linien entsprechen Übergängen vom $|\alpha\alpha\rangle$ zum Zustand der symmetrischen

Linearkombination, resp. von diesem zum $|\beta\beta\rangle$ Zustand. Diese drei Zustände bilden ein Spin-Triplett. Alle Übergänge finden innerhalb dieses Multipletts statt. Da die beiden Resonanzfrequenzen identisch sind, ist der Gesamtspin der beiden Spins eine gute Quantenzahl. Die relativen Intensitäten der andern Linien sind ein Maß für den Singulett / Triplett Charakter der Zustände.

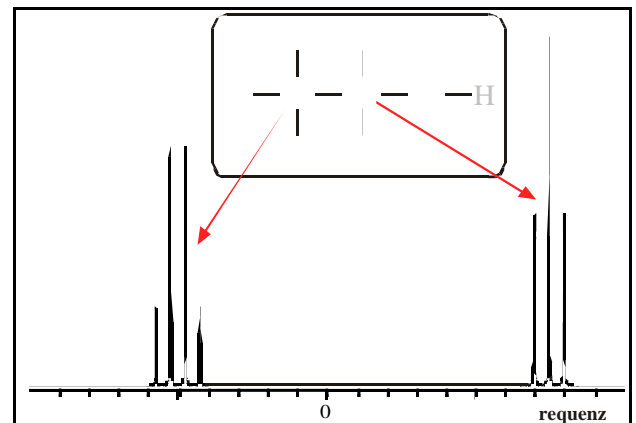


4.3.7 Andere Spinsysteme

Koppeln mehrere äquivalent Spins an einen anderen Spin, so müssen die entsprechenden Aufspaltungsmuster überlagert werden. Für ein System A_2X ($A=1/2$) wird der X-Spin in drei Linien im Verhältnis 1:2:1 aufgespalten. In einem A_3X System findet man eine Quartett mit dem Verhältnis 1:3:3:1.



Das erste Molekül, in dem solche Linienaufspaltungen beobachtet wurden, ist Ethanol. Hier ist ein gerechnetes Spektrum aufgezeichnet, welches das ^{13}C Spektrum darstellt: Das Molekül enthält ein ^{13}C das an 2 Protonen gekoppelt ist (A_2X) und eines, das an drei gekoppelt ist (A_3X). Dementsprechend enthält das Spektrum ein 1:2:1 Triplett und ein 1:3:3:1 Quartett.



4.3.8 Dipolkopplung: Orientierungsabhängigkeit

Die Dipol-Dipol Wechselwirkung hat genau die gleiche Orientierungsabhängigkeit wie die Quadrupolwechselwirkung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung, d.h. sie bildet einen Tensor zweiter Stufe.

Die Wechselwirkung wird maximal wenn die Verbindungsrichtung zwischen den beiden Kernen **Z: Spektren für $r \parallel, \perp B_0$** parallel zur Richtung des äußeren Magnetfeldes liegt und erreicht das -0.5 -fache davon wenn die Verbindungslinie senkrecht zum äußeren Feld liegt. Dazwischen finden wir einen sinusförmigen Verlauf.

Wir können auch in diesem Fall untersuchen, was für ein Spektrum sich ergibt, wenn ein Paar von Spins mit konstantem Abstand aber zufälliger Orientierung vorliegt. Wie beim Fall der chemischen Verschiebung stellen wir fest, dass die Orientierung in der die Verbindungsachse senkrecht zum Feld liegt, am wahrscheinlichsten ist. Das Pulverspektrum hat deshalb an dieser Stelle ein Maximum. Das Pulverspektrum hat damit die gleiche Form wie die chemische Verschiebung im axial symmetrischen Fall. Allerdings finden wir hier zwei Resonanzlinien, deren Pulverformen sich überlagern. Insgesamt entsteht daraus das sogenannte Pakemuster. **Z: Pakemuster**

Wie man aus der allgemeinen Form für die Orientierungsabhängigkeit leicht ersieht verschwindet der isotrope Mittelwert der Dipol-Dipol Wechselwirkung.

$$\langle E \rangle_{\text{iso}} = 1/4\pi \int_0,\pi \int_0,2\pi E(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi = \omega_d \int_0,\pi (1-3\cos^2\theta) \sin\theta \, d\theta = 0$$

Die wichtigste Konsequenz davon ist, dass die Dipol-Dipol Wechselwirkung bei schneller isotroper Reorientierung, wie sie in Flüssigkeiten stattfindet, ausgemittelt wird. In Flüssigkeitsspektren muß man deshalb die DD-Wechselwirkung für die Berechnung des Spektrums nicht berücksichtigen. Sie bleibt jedoch von entscheidender Wichtigkeit für die Relaxationseffekte.

4.3.9 Skalare Kopplung

Die Energieeigenwerte sind somit $J/4 (1, 1, 1, -3)$. Die Eigenvektoren sind die gleichen wie im Falle der Dipolkopplung.

Auch in diesem Fall können wir die Resonanzverstimmung mit der Kopplung kombinieren. Der Hamiltonoperator lautet nun

$$H = H_z + H_J = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -(\omega_1 + \omega_2) + J/2 & & & & \\ & -\omega_1 + \omega_2 - J/2 & & J & \\ & J & & \omega_1 - \omega_2 - J/2 & \\ & & & & \omega_1 + \omega_2 + J/2 \end{pmatrix},$$

Die Eigenwerte werden

$$E_i = \frac{1}{2} \{ -(\omega_1 + \omega_2) + J/2, -J/2 - \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + J^2}, J/2 + \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + J^2}, (\omega_1 + \omega_2) + J/2 \}.$$

Das Spektrum verhält sich hier für vergleichbare Resonanzfrequenzen etwas anders als im Falle der Dipolkopplung, da der mittlere Tripletzustand um den gleichen Betrag verschoben ist wie die beiden parallelen Spinzustände $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$. Die Kopplung wirkt sich somit für identische Spins nicht auf das Spektrum aus.

Besitzen die beiden Spins stark unterschiedliche Larmorfrequenzen, $|\omega_1 - \omega_2| \gg J$, können die Außerdiagonalelemente des Kopplungsoperators vernachlässigt werden. Die vereinfachte Form des Kopplungsoperators wird dann

$$H_J^{(1)} = J I_{1z} I_{2z} ,$$

wie bei der Dipolkopplung. Deshalb sind in diesem Fall auch die Spektren die gleichen wie bei der Dipolkopplung.

4.3.10 Entkopplung

Kopplungen zwischen verschiedenen Spins enthalten nützliche Informationen. Allerdings können sie auch dazu führen, dass die Spektren komplexer werden und deshalb andere Informationen überdeckt werden. Es ist deshalb in vielen Fällen nützlich, die Kopplungen zu unterdrücken, resp. auszuschalten. Man kann dies durch geeignete RF-Einstrahlung erreichen. Das einfachste Bild weshalb RF-Einstrahlung (z.B. des Spins I) zu Entkopplung führt besteht darin dass der Spin I dadurch wiederholt invertiert wird. Geschieht dies schnell genug so "sieht" der Kopplungspartner S dadurch nur den zeitlichen Mittelwert, welcher bei resonanter Einstrahlung verschwindet.

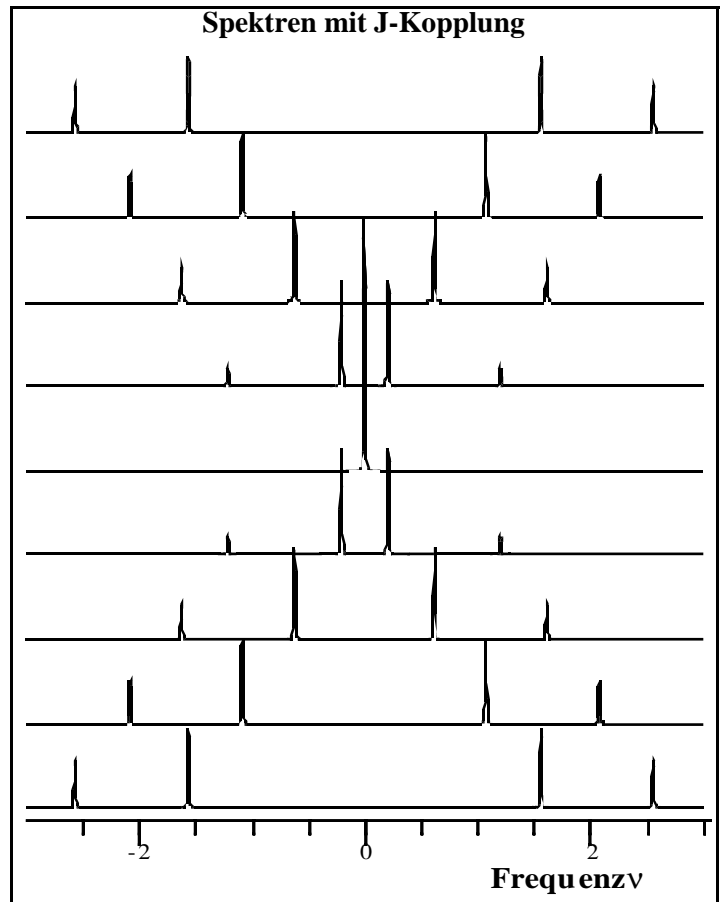
Wir betrachten als einfachsten Fall zwei gekoppelte Spins $\frac{1}{2}$.

Der Hamiltonoperator hat dann die Form

$$H^{(r)} = \Delta\omega_I I_z + \Delta\omega_S S_z + d I_z S_z + \omega_x I_x .$$

Wir betrachten den resonanten Fall, d.h. $\Delta\omega_I = \Delta\omega_S = 0$. In diesem Fall ist der Hamiltonoperator

$$H^{(r)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} d & 2\omega_x & & \\ 2\omega_x & -d & & \\ & & -d & 2\omega_x \\ & & 2\omega_x & d \end{pmatrix} .$$



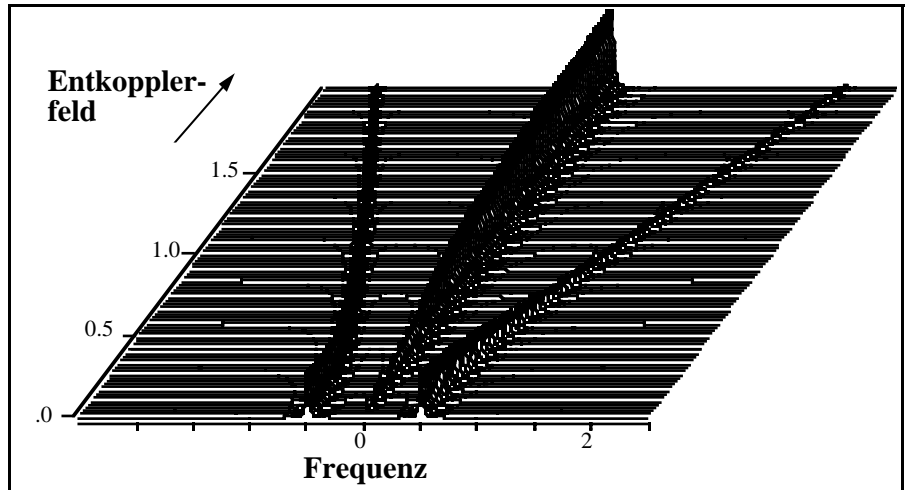
Z: Spektrum

Entkopplung wird dann erreicht wenn das RF Feld stark ist im Vergleich mit der Kopplungskonstante, $\omega_x \gg d$.

Der Hamiltonoperator hat dann die Eigenwerte $\pm\omega_x/2$ und die Übergangsmatrixelemente für den Spin A sind $\neq 0$ für Übergänge von $+\omega_x/2 \rightarrow +\omega_x/2$. Das Spektrum reduziert sich deshalb auf eine einzelne Linie an der Stelle an der sie ohne Kopplung auftreten würde. Dies kann man auch dadurch verstehen dass die Energie der S-Spins jetzt nur durch das RF Feld bestimmt wird, während der Zustand des I-Spins keinen Einfluss mehr ausübt.

Z: Eigenwerte, Matrixelemente

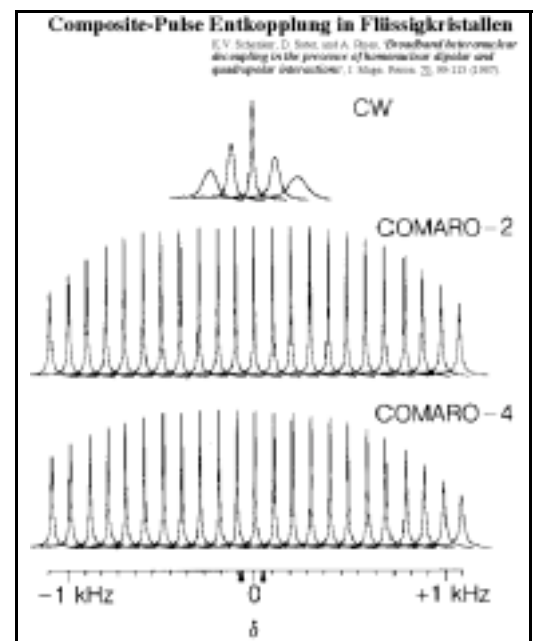
Natürlich ist die Bedingung dass das Entkopplerfeld sehr viel stärker sein muss als die Kopplung nie perfekt erfüllt. Man kann den Effekt eines Entkopplerfeldes endlicher Stärke leicht analytisch oder numerisch berechnen. Für zunehmende Entkopplerleistung erscheint in der Mitte des Spektrums eine Linie die stärker wird. Die ursprünglichen Linien werden schwächer und wandern nach außen. Sie erscheinen bei der Frequenz $\omega_A \pm \omega_{\text{eff}}/2$, wobei



$$\omega_{\text{eff}} = \sqrt{\omega_x^2 + d^2 / 4} .$$

Entkopplung funktioniert optimal wenn die Feldstärke hoch genug ist, resonant einstrahlt wird und keine weiteren Wechselwirkungen vorhanden sind. Diese Bedingungen sind in der Realität nie perfekt erfüllt und es gibt deshalb Techniken, mit denen diese Bedingungen weniger kritisch sind.

Dies soll hier nur an einem Beispiel gezeigt werden (K.V. Schenker, D. Suter, and A. Pines, *'Broadband heteronuclear decoupling in the presence of homonuclear dipolar and quadrupolar interactions'*, J. Magn. Reson. 73, 99-113 (1987).). Gemessen wurde hier das Protonenspektrum von Di-Methoxy-Benzol- d_8 in einem flüssigen Kristall. Unter diesen Bedingungen sind die Dipolkopplungen wie auch die Quadrupolkopplung des Deuteriums teilweise erhalten. Man kann die Deuteronen entkoppeln wenn man resonant RF einstrahlt. Allerdings funktioniert das nur teilweise - u.a. wegen der Quadrupolwechselwirkung. Außerdem ist der Effekt stark von der Resonanzverstimmung abhängig wie das oberste Beispiel zeigt: wird die RF mit einer leicht von der Resonanzfrequenz abweichenden Frequenz einge-



strahlt so wird die beobachtete Linienbreite rasch größer, ein Zeichen dafür dass die Entkopplungseffizienz abnimmt. Könnte man immer resonant einstrahlen wäre das nicht so schlimm. Sobald man aber chemische Verschiebungen im Molekül hat kann man nicht mit allen gleichzeitig resonant einstrahlen. Benutzt man geeignete Pulssequenzen (hier z.B. COMARO) so wird die Entkopplungseffizienz bereits auf der Resonanz höher, vor allem aber weniger stark von der Verstimmung abhängig. Dies äußert sich in diesen experimentellen Spektren vor allem durch die höhere Amplitude der Resonanzlinien.

4.4 Analytische und numerische Berechnungsmethoden

4.4.1 Übergang in Eigenbasis des Hamiltonoperators

Bei einfachen Beispielen die bisher betrachtet wurden wurde bewusst die Schwierigkeit umgangen, dass der Operator F_X für die Berechnung der Zeitabhängigkeit in die Eigenbasis des Hamiltonoperators transformiert werden muß. Für diese Transformation verwendet man die Eigenvektoren des Hamiltonoperators:

$$A^{EB} = V^\dagger A V,$$

wobei V eine Matrix darstellt, deren Kolonnen die normierten Eigenvektoren enthalten.

Dass diese Transformation die Matrix A in die Eigenbasis transformiert sieht man am leichtesten für den Hamiltonoperator. Das Produkt

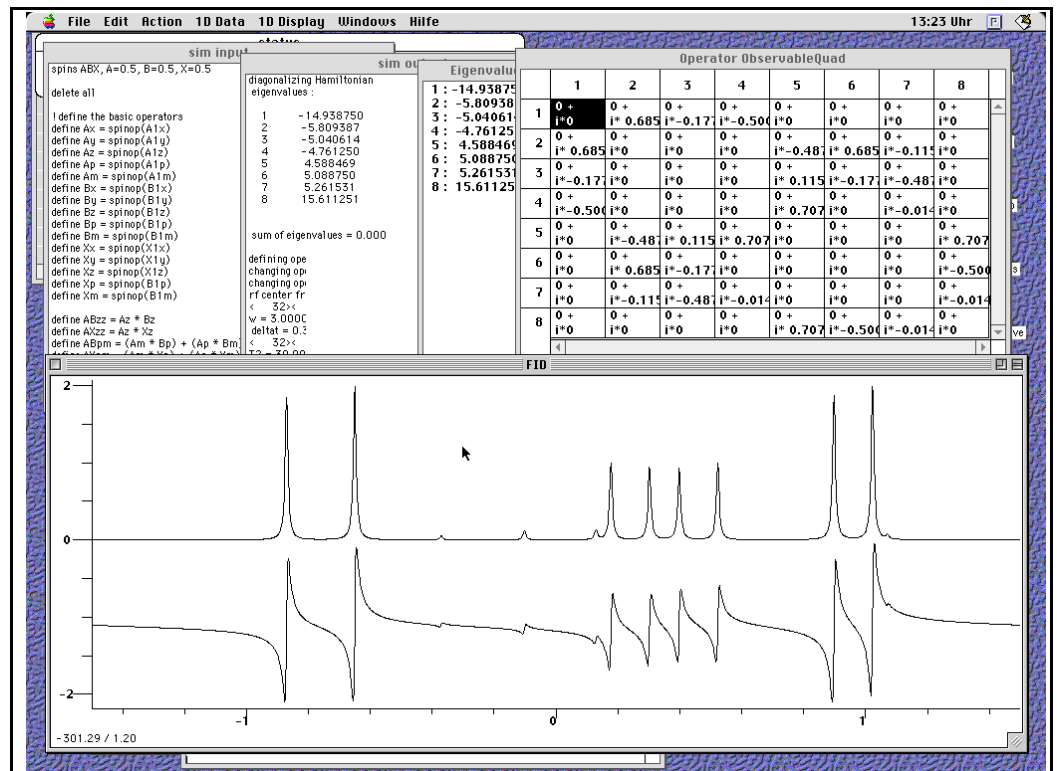
$$H V = (\xi_j E_j)$$

ist offenbar eine Matrix, deren Kolonnen jeweils wieder die Eigenvektoren enthalten, jeweils multipliziert mit dem entsprechenden Eigenwert. Wird diese Matrix von links mit der adjungierten Matrix multipliziert enthält man eine Matrix, deren Elemente

$$(V^\dagger H V)_{ij} = (\xi_i^* \cdot \xi_j) E_j = \delta_{ij} E_j.$$

jeweils durch das Skalarprodukt von zwei Eigenvektoren gegeben ist, multipliziert mit einem Eigenwert. Aufgrund der Orthonormalität der Eigenvektoren ist diese Matrix diagonal.

Auf dieser Transformation basieren z.B. sämtliche numerischen Verfahren. Der Dichteoperator und die Observable werden in die Eigenbasis des Hamiltonoperator transformiert, wo die Zeitentwicklung berechnet und damit das zeitabhängige Signal bestimmt wird. Das Bild zeigt als Beispiel die Benutzerschnittstelle des Programms "sim". Die einzelnen Fenster repräsentieren die Eingabe, die Ausgabe, die



Liste der Eigenwerte, die Matrixdarstellung eines Operators und das berechnete Spektrum. Das Spinsystem ABX ist im Eingabefenster dargestellt.

4.4.2 Analytische Berechnung ohne Matrixdarstellung

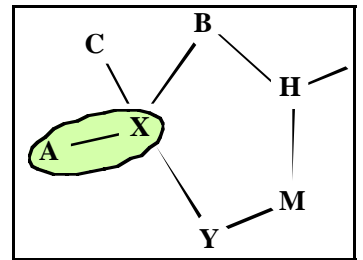
Für größere Spinsysteme wird der Rechenaufwand rasch relativ groß. Wenn der Hamiltonoperator eine geeignete Struktur hat ist es aber auch in beliebig komplizierten Systemen möglich, analytische Resultate zu erhalten, ohne die Matrixdarstellung der Operatoren zu verwenden. Dazu verwendet man Beziehungen aus der Operatorenalgebra. Dies ist besonders für schwach gekoppelte Systeme in isotropen Flüssigkeiten ein nützlicher Ansatz. Schwach gekoppelte Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass von den Kopplungsoperatoren nur derjenige Teil berücksichtigt wird, der mit dem Zeemanoperator vertauscht. Dies sind in der üblichen Schreibweise die z-Komponenten der Spinoperatoren. Ein typischer Hamiltonoperator hat dann die Form

$$H = \sum_i \omega_i I_{iz} + \sum_{ij} J_{ij} I_{iz} I_{jz} .$$

Der gesamte Hamiltonoperator wird somit in der üblichen Produktbasis diagonal, und jede Komponente des Hamiltonoperators vertauscht mit jeder anderen Komponente. Damit ist es möglich, für die Zeitentwicklung eines einzelnen Spins nur diejenigen Terme zu berücksichtigen, welche nicht mit dem entsprechenden Operator vertauschen.

Als einfaches Beispiel können wir ein System betrachten, in dem als Bestandteil das Spinpaar AX auftaucht. Ohne direkte Berechnung der Matrixdarstellungen erhalten wir aus der Bewegungsgleichung für den Dichteoperator

$$\frac{\partial}{\partial t} A_x = -i[H, A_x] = -i[-\omega_A A_z + J A_z X_z, A_x] = \omega_A A_y + J X_z A_y .$$



mit Hilfe der Beziehungen

$$\begin{aligned} [A_z, A_y] &= -i A_x & [A_z, X_z A_y] &= -i X_z A_x \\ [A_z X_z, A_y] &= -i A_x X_z & [A_z X_z, X_z A_y] &= -i A_x X_z^2 \\ X_z^2 &= \frac{1}{4} \mathbb{1} & \text{für } I &= \frac{1}{2} . \end{aligned}$$

können wir somit die analytische Lösung

$$\begin{aligned} \rho_A(t) &= [A_x \cos(\omega_0 t) + A_y \sin(\omega_0 t)] \cos(J/2 t) + \\ &+ [A_y X_z \cos(\omega_0 t) - A_x X_z \sin(\omega_0 t)] \sin(J/2 t) \end{aligned}$$

völlig ohne explizite Matrixdarstellung. Einen direkten Signalbeitrag liefert nur der erste Term. Diese Methode lässt sich noch auf wesentlich komplexere Systeme ausweiten. Sie ist immer dann geeignet wenn die einzelnen Terme des Hamiltonoperators miteinander vertauschen. Während solche Hamiltonoperatoren vor 20 Jahren eine relativ spezielle Idealisierung waren sind sie dank der Entwicklung von Hochfeld-NMR Geräten zum Normalfall geworden.

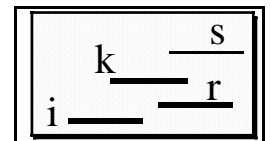
4.5 2D Spektroskopie

4.5.1 Motivation und Grundlagen

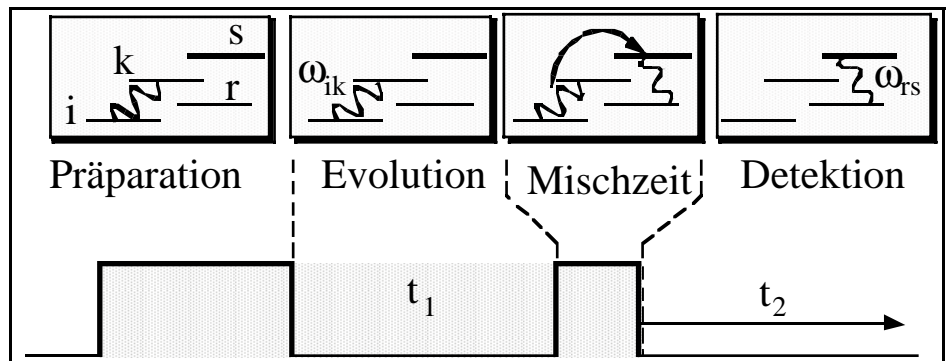
Zweidimensionale Spektren bieten interessante Möglichkeiten für die Verbesserung der Auflösung oder um Informationen zu erhalten, welche auf andere Weise nicht zugänglich sind. In den meisten Fällen ist das Ziel eines 2D Experimentes die Verteilung der Information in eine Ebene statt auf einer Achse wie bei einem 1D Spektrum. Dadurch erhält man die Möglichkeit

- die vorhandene Information leichter zu analysieren und / oder
- mehr Information ins Spektrum zu bringen.

Um zu sehen wie ein 2D Spektrum entsteht betrachten wir zunächst ein abstraktes quantenmechanischen System mit stationären Zuständen welche mit den Indizes i, k, r, s bezeichnet werden.



Man unterscheidet bei 2D Experimenten unterschiedliche Zeiten. Zunächst wird während der Präparationszeit im System eine Kohärenz erzeugt, also z.B. eine transversale Magnetisierung. Dies beinhaltet i.A. zunächst auch eine Relaxationszeit, während der durch Spin-Gitter Relaxation eine longitudinale Magnetisierung erzeugt wird. Anschließend wird durch einen RF Puls transversale Magnetisierung erzeugt, d.h. Kohärenz zwischen den Zuständen i, k, In der Figur ist eine solche Kohärenz zwischen den Zuständen i und k mit einer Wellenlinie bezeichnet.



Anschließend wird durch einen RF Puls transversale Magnetisierung erzeugt, d.h. Kohärenz zwischen den Zuständen i, k, In der Figur ist eine solche Kohärenz zwischen den Zuständen i und k mit einer Wellenlinie bezeichnet.

In der anschließenden Evolutionszeit entwickelt sich diese Kohärenz während einer Zeit t_1 unter dem Einfluss des Hamiltonoperators H_E . Die Kohärenz zwischen den Zuständen i und k erwirbt dabei einen Phasenfaktor

$$\rho_{ik}(t_1) = \rho_{ik}(0) e^{-i\omega_{ik}t_1} \quad \omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar .$$

Berücksichtigen wir auch die Relaxation so erhalten wir den Endzustand als

$$\rho_{ik}(t_1) = \rho_{ik}(0) e^{-(i\omega_{ik} + \gamma_{ik})t_1} .$$

Diese Evolution der Kohärenz entspricht im normalen eindimensionalen Experiment einem FID. Im 2D Experiment kann die Kohärenz aber auch Komponenten enthalten, welche nicht der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ gehorchen und damit nicht beobachtbarer Magnetisierung entsprechen. Unabhängig davon wird diese Kohärenz nicht gemessen.

An die Evolutionszeit schließt im allgemeinen eine Mischzeit an, während der Kohärenz zwischen unterschiedlichen Übergängen ausgetauscht werden kann. Die Kohärenz kann während dieser Zeit auch als longitudinale Magnetisierung gespeichert werden, welche z.B. durch chemischen Austausch zwischen verschiedenen Spins übertragen werden kann.

Im gezeichneten Beispiel nehmen wir an, dass die Kohärenz während der gesamten Mischzeit vom Übergang i-k nach r-s übertragen wird. Dabei bleiben sowohl der Absolutbetrag wie auch die Phaseninformation $e^{-i\omega_{ik}t_1}$ erhalten, d.h. die Kohärenz im Übergang r-s hat zu Beginn der Detektionszeit die Form

$$\rho_{rs}(t_1;0) = \sum_{ik} \eta_{rs,ik} \rho_{ik}(0) e^{-(i\omega_{ik}+\gamma_{ik})t_1} .$$

Die Übertragung von Kohärenz zwischen unterschiedlichen Übergängen während der Mischzeit wird hier durch die Matrix $\eta_{rs,ik}$ zusammengefasst.

Während der Detektionszeit findet wiederum eine freie Evolution unter dem entsprechenden Hamiltonoperator statt.

$$\rho_{rs}(t_1;t_2) = \sum_{ik} \eta_{rs,ik} \rho_{ik}(0) e^{-(i\omega_{ik}+\gamma_{ik})t_1} e^{-(i\omega_{rs}+\gamma_{rs})t_2} .$$

Wir schreiben a_{rs} für den Beitrag dieses Dichteoperatorelementes zum beobachtbaren Signal

$$s(t_1, t_2) = \sum_{rs} a_{rs} \sum_{ik} \eta_{rs,ik} \rho_{ik}(0) e^{-(i\omega_{ik}+\gamma_{ik})t_1} e^{-(i\omega_{rs}+\gamma_{rs})t_2} .$$

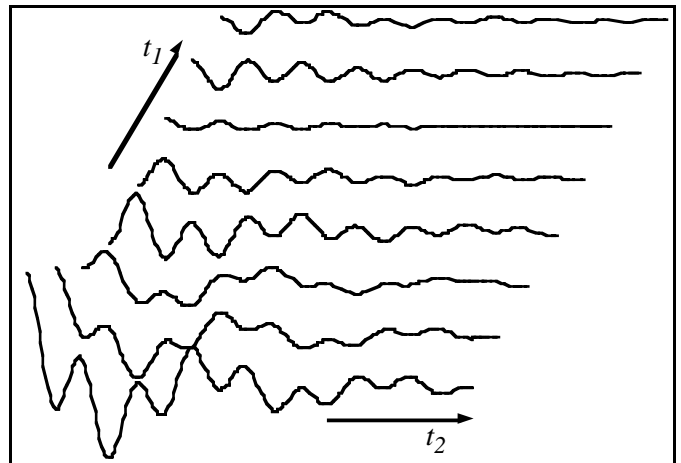
Dies ist das Signal, welches in einem 2D Experiment als Funktion der beiden Zeiten t_1, t_2 gemessen wird.

4.5.2 Datenverarbeitung

Das Signal hängt somit von beiden Zeiten t_1 und t_2 ab. Dabei bezeichnet t_2 die Zeit während der das Signal effektiv gemessen wird, während t_1 die Dauer der Evolutionszeit bezeichnet. Man erhält eine zweidimensionale Datenmatrix indem man für eine Reihe von unterschiedlichen Evolutionszeiten jeweils einen FID misst.

In der Figur ist ein Beispiel für eine solche Datenmatrix gezeigt. Jede Spur entspricht dem FID für eine bestimmte Evolutionszeit t_1 , welche von vorn nach hinten zunimmt.

Für dieses Beispiel wurden nur zwei Übergänge berücksichtigt, nämlich i-k und r-s. Wir nehmen außerdem an, dass die transversale Relaxation für beide Übergänge identisch ist und schreiben dafür die Relaxationsrate γ_0 .



Der FID ist dann

$$s_{fid}(t_1,t_2) = e^{-\gamma_0(t_1+t_2)} [\eta_{rs,ik} \cos(\omega_{ik}t_1+\omega_{rs}t_2) + \eta_{rs,rs} \cos(\omega_{rs}t_1+\omega_{rs}t_2) + \eta_{ik,ik} \cos(\omega_{ik}t_1+\omega_{ik}t_2) + \eta_{ik,rs} \cos(\omega_{rs}t_1+\omega_{ik}t_2)] .$$

Der erste Term entspricht einer Kohärenz, welche während der Evolutionszeit im Übergang ik lokalisiert war, während der Detektionszeit im Übergang rs. Der zweite Term be-

fand sich während beiden Perioden im Übergang rs. Der dritte blieb im Übergang ik und der vierte wurde von rs nach ik übertragen.

Um diese Daten zu analysieren führt man eine zweidimensionale Fourier-Transformation bezüglich der beiden Variablen t_1 und t_2 durch:

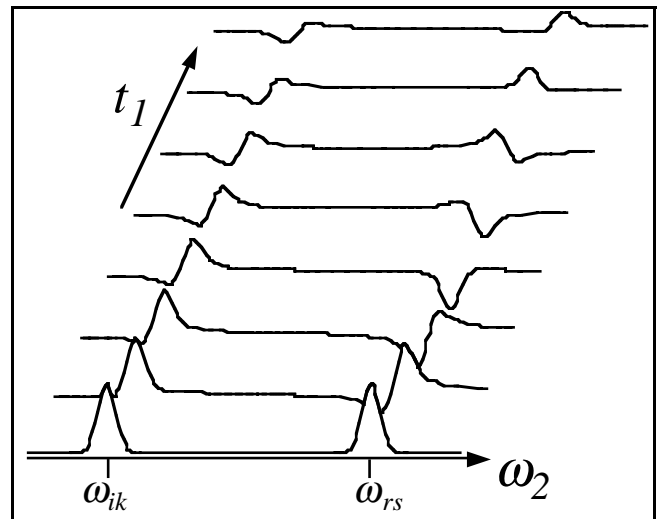
$$f(\omega_1, \omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{i\omega_1 t_1} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{i\omega_2 t_2} s(t_1, t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{i\omega_1 t_1} sf(t_1, \omega_2) .$$

Die innere Transformation $t_2 \rightarrow \omega_2$ ist identisch zur Transformation der einzelnen FID's in eindimensionale Spektren. Wir erhalten damit Spektren zu jedem Wert der Evolutionszeit t_1 :

$$sf(t_1, \omega_2) = e^{-\gamma_0 t_1} \{ [\eta_{rs,ik} e^{i\omega_{ik} t_1} + \eta_{rs,rs} e^{i\omega_{rs} t_1}] g(\omega_2 - \omega_{rs}) + [\eta_{ik,ik} e^{i\omega_{ik} t_1} + \eta_{ik,rs} e^{i\omega_{rs} t_1}] g(\omega_2 - \omega_{ik}) \} .$$

Hier stellt $g(\omega_2 - \omega_{\alpha\beta})$ eine komplexe Lorentzlinie dar, welche um die Frequenz $\omega_{\alpha\beta}$ zentriert ist.

Die Figur stellt den Realteil des Signals nach der ersten Fouriertransformation $t_2 \rightarrow \omega_2$ dar. In horizontaler Richtung bildet es ein Spektrum als Funktion der Variablen ω_2 , welches Resonanzlinien bei den beiden Frequenzen ω_{ik} und ω_{rs} enthält. Amplitude und Phase dieser beiden Resonanzlinien ändern als Funktion der Evolutionszeit t_1 , wobei das Verhalten für die beiden Linien unterschiedlich ist. Dies zeigt bereits dass die beiden detektierten Kohärenzen unterschiedliche Entwicklungen während der Evolutionszeit erfahren haben.

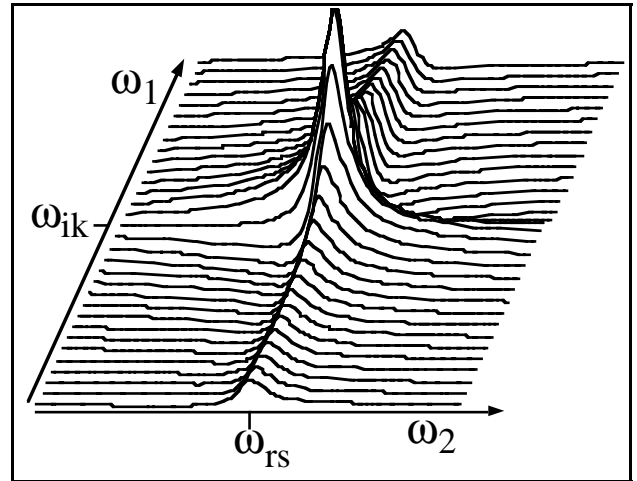


Das zweidimensionale Spektrum erhalten wir nach einer zweiten Fouriertransformation $t_1 \rightarrow \omega_1$. Die vier Signalkomponenten können jeweils durch eine zweidimensionale Linienform der Art

$$s(\omega_1, \omega_2) = g_2(\omega_1 - \omega_{ik}, \omega_2 - \omega_{rs})$$

beschrieben werden. g_2 ist eine zweidimensionale Lorentzlinie, welche um die Position $(\omega_1 = \omega_{ik}, \omega_2 = \omega_{rs})$ zentriert ist.

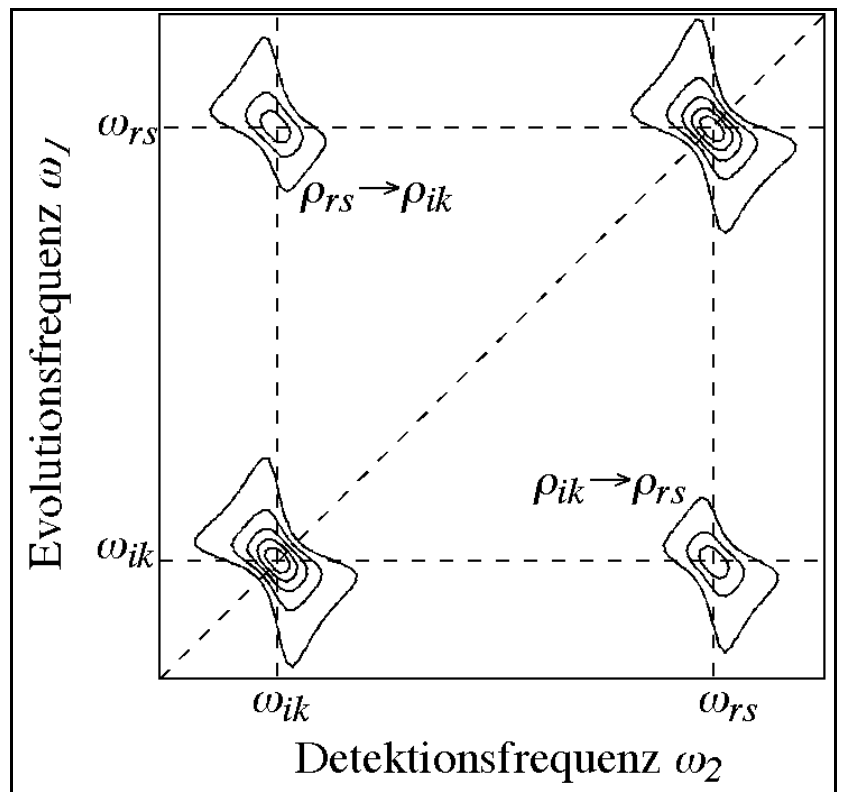
Eine solche Resonanzlinie ist in der Figur dargestellt. Die Details der Linienform werden durch die Relaxation bestimmt. Allerdings kann man auch andere Varianten der Fouriertransformation verwenden. Bei der hier verwendeten "gewöhnlichen" Fouriertransformation entstehen lange "Rücken" entlang der beiden Frequenzachsen, welche anzeigen dass hier Absorption und Dispersion gemischt werden. Reine Absorptionslinien sind kreisförmig und führen zu besser aufgelösten Spektren. Man erhält sie durch eine geeignete Linearkombination von sin/cos transformierten Spektren.



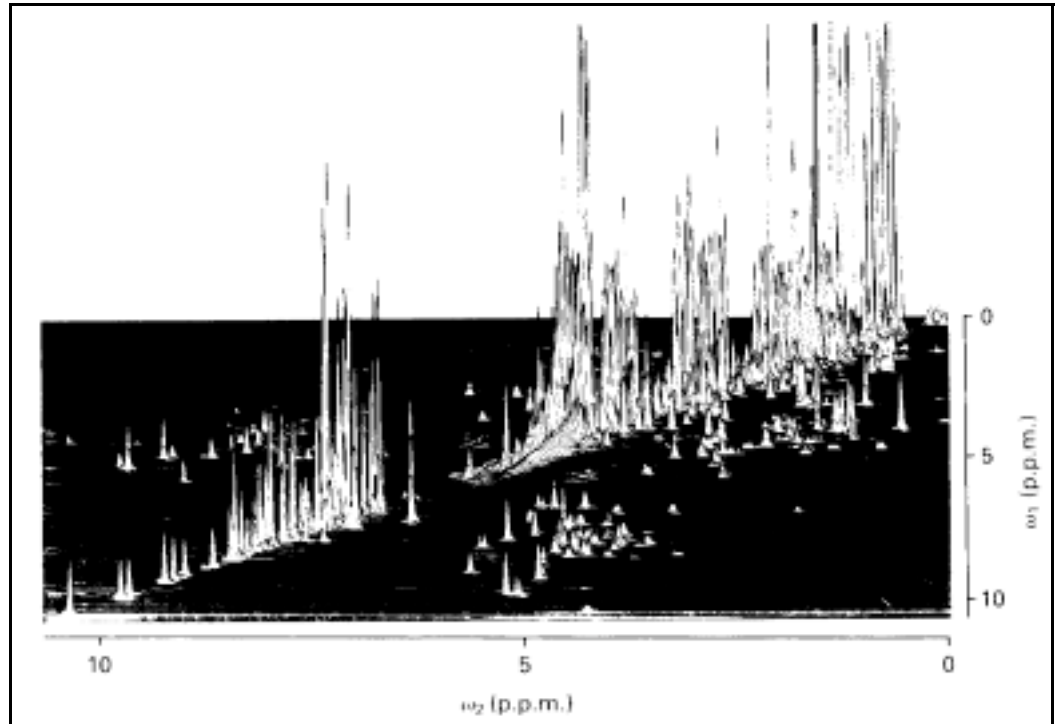
4.5.3 Interpretation der Spektren

Das zweidimensionale Spektrum ist in der Figur in Höhenkurvendarstellung gezeigt. Die beiden Resonanzfrequenzen ω_{ik} , ω_{rs} ergeben im zweidimensionalen Spektrum vier Linienpositionen. Die Linien auf der Diagonalen rühren von Kohärenzen her, welche während der Evolutionszeit und der Detektionszeit in den gleichen Übergängen waren. Diese sogenannten Diagonalpeaks enthalten die gleiche Information wie die Linien im eindimensionalen Spektrum.

Die Linien außerhalb der Diagonalen, die sogenannten Kreuzpeaks an den Positionen $(\omega_1 = \omega_{ik}, \omega_2 = \omega_{rs})$ und $(\omega_1 = \omega_{rs}, \omega_2 = \omega_{ik})$ zeigen an, dass hier ein Austausch von Kohärenz stattgefunden hat. Die Amplituden der Kreuzpeaks sind ein Maß für die Elemente $\eta_{\alpha\beta, \nu\mu}$ der Austauschmatrix. Im allgemeinen ist der Austausch in beide Richtungen gleich stark, $\eta_{\alpha\beta, \nu\mu} = \eta_{\nu\mu, \alpha\beta}$, so dass beide Kreuzpeaks gleich hoch sind und das Spektrum bezüglich der Diagonale symmetrisch ist.



Hier ist als Beispiel ein COSY Spektrum von BPTI dargestellt (G. Wagner and K. Wüthrich, J. Mol. Biology 155, 347 (1982)). Es zeigt in 3D Darstellung die Diagonale von links unten nach rechts oben und einigen Kreuzpeaks.



Natürlich ist das Konzept der 2D Spektroskopie praktisch beliebig erweiterbar auf 3 und mehr Dimensionen. Bei der Spektroskopie der Proteine sind 3 Dimensionen heute sehr wichtig, während mehr Dimensionen aus Gründen der Messzeit praktisch nicht verwendet werden.

