

Vorlesung
„Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie-
Grundlagen und Anwendungen in der
Strukturaufklärung“
Teil I

Das Programm

Wintersemester 2007/2008

10 Termine:

24.10.07, 31.10.07, 07.11.07, 14.11.07, 21.11.07,
28.11.07, 05.12.07, 12.12.07, 09.01.08, 16.01.08

Das Programm

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Vektormodell, Energieniveauschema, Produktoperatorformalismus

Mehrdimensionale NMR (2D, 3D, 4D)

„Organische“ Moleküle, Naturstoffe (COSY, HMQC, HMBC, NOESY)

Peptide (Strukturen, sequenzspezifische Zuordnung)

Proteine (Tripelresonanzexperimente, Strukturbestimmung,

Ligandenscreening)

Das Programm

Was sollte man vorher kennen ?

1D-NMR von ^1H und ^{13}C zu kennen ist hilfreich

Vorlesung „Einführung in die Strukturaufklärung“

Etwas 2D-NMR kennen viele auch schon

Vorlesung „Moderne Methoden in der
Strukturaufklärung“

Das Programm

Scripte:

www.fmp-berlin.de/schmieder/teaching/vorlesung_nmr.htm

Fragen:

schmieder@fmp-berlin.de

Das Programm

Grundlagen:

Warum sehen die Spektren so aus wie sie aussehen

Anwendungen:

Welche Information ist in welchen Spektren an welcher Stelle enthalten

Während der Vorlesung wird sich das Gewicht von Grundlagen hin zu Anwendungen verschieben !!

Das Programm

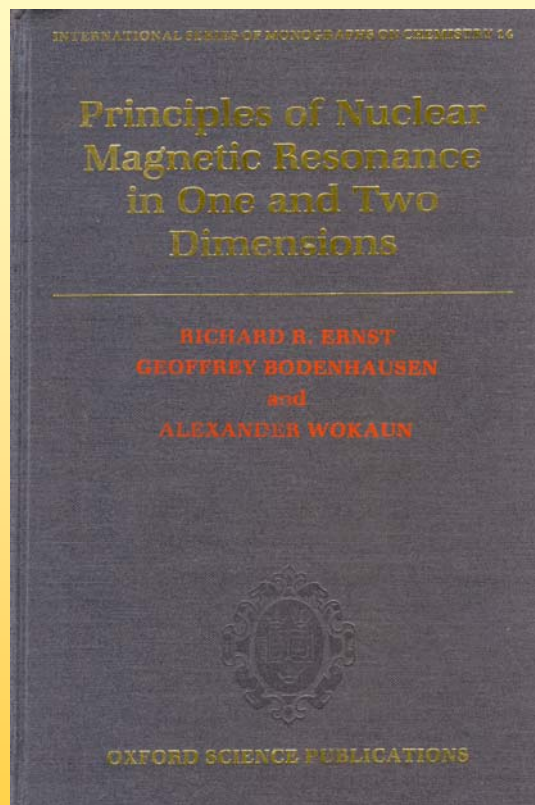
Was sollte man hinterher kennen ?

Man kennt Modelle zur Rationalisierung von **NMR-Experimenten** und kann damit die wichtigsten ein- und mehrdimensionalen Techniken **verstehen**.

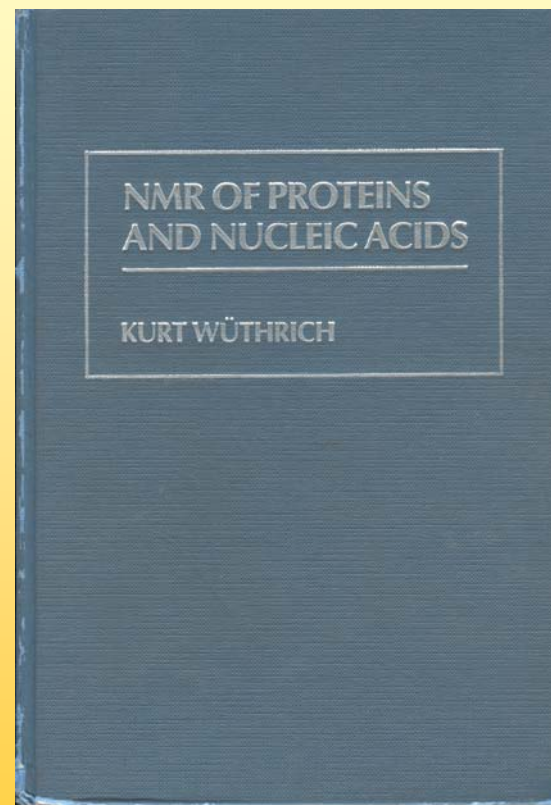
Man kann die aus den Techniken resultierenden **Spektren** von kleinen organischen Molekülen, Peptiden und Proteinen **interpretieren**

Das Programm

Bücher



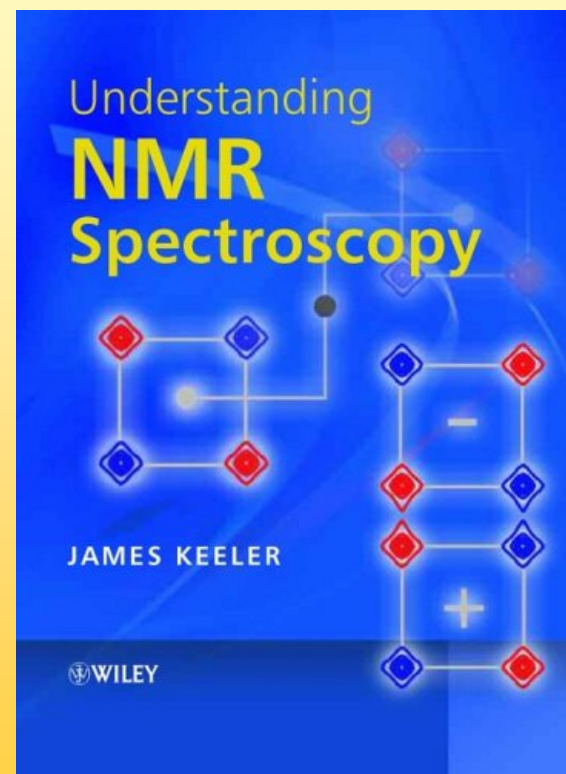
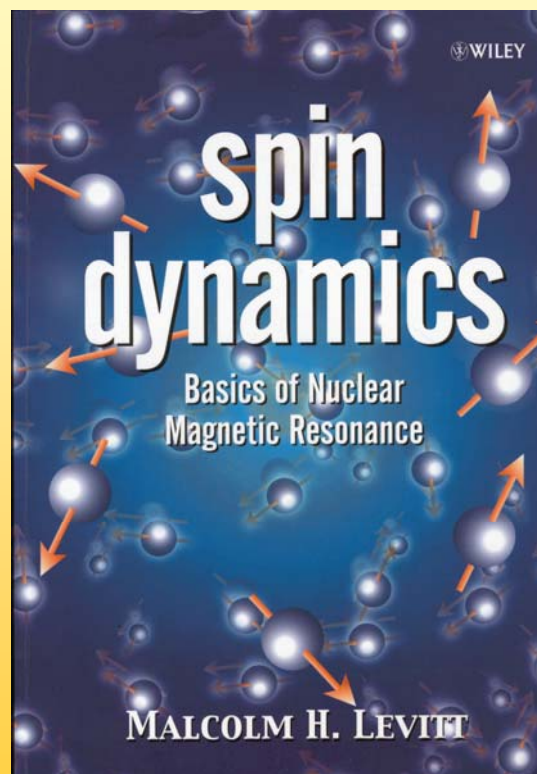
R.R. Ernst: Nobelpreis 1991



K. Wüthrich: Nobelpreis 2002

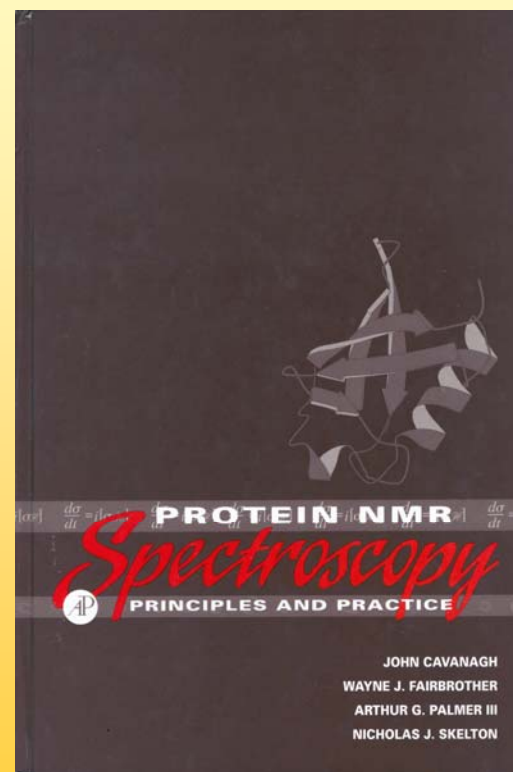
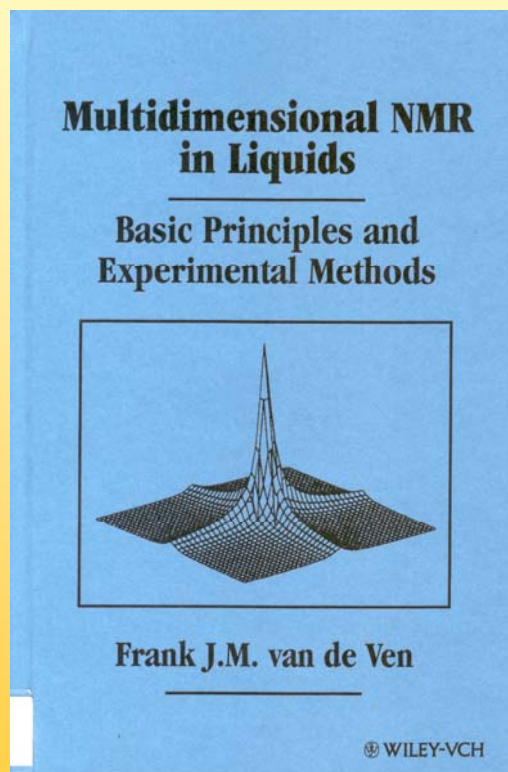
Das Programm

Bücher



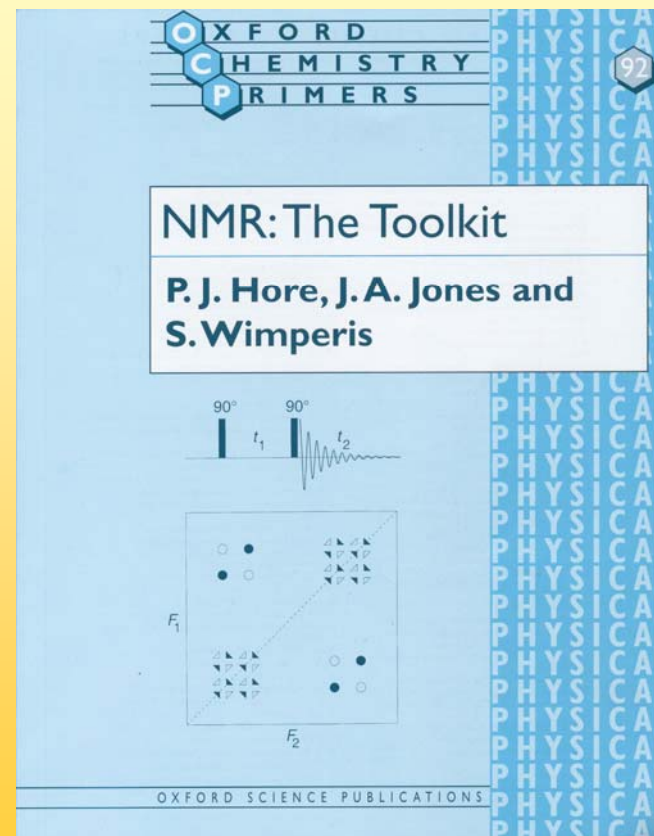
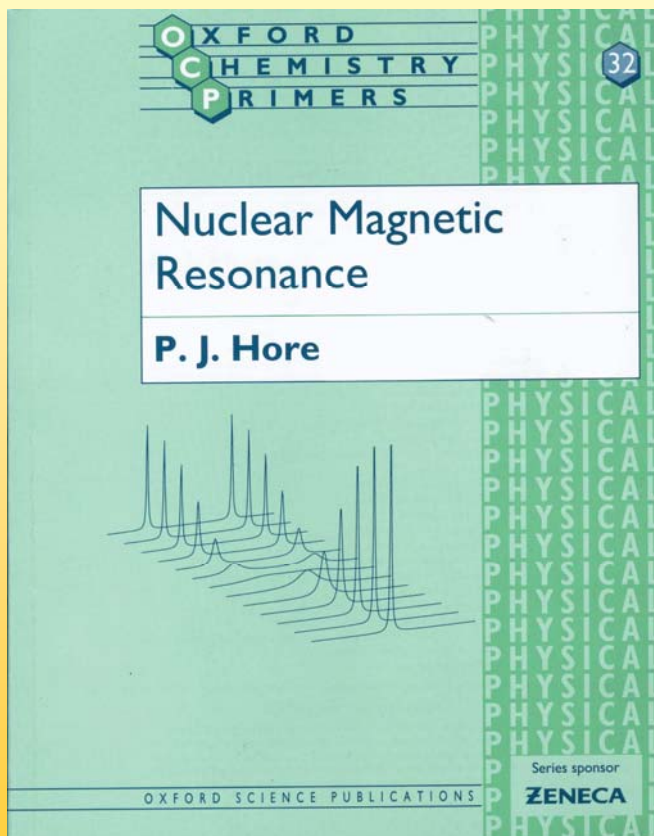
Das Programm

Bücher



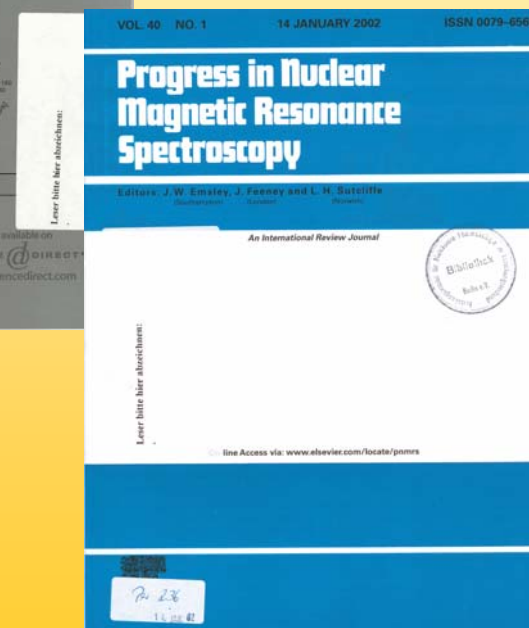
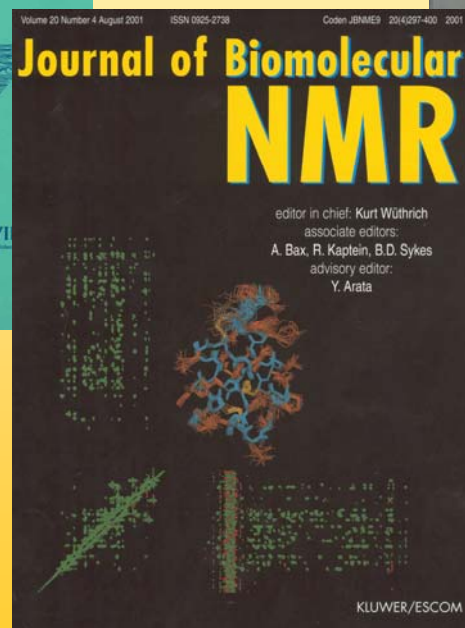
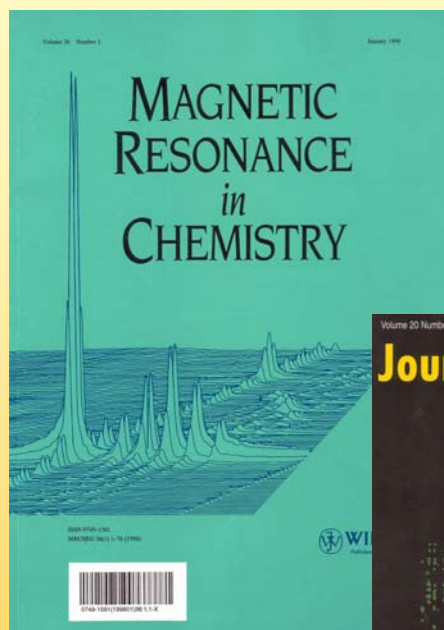
Das Programm

Bücher



Das Programm

Zeitschriften



Das Programm

Bevor wir die Grundlagen besprechen, schränken wir das, was wir behandeln wollen, etwas ein:

Wir werden nur „spin= $\frac{1}{2}$ “-Kerne betrachten

Wir werden Relaxation als „black box“ betrachten und nur sehr oberflächlich besprechen

Wir gehen bei allen skalaren Kopplungen von schwacher Kopplung aus

Das Programm

Heute

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Kernspins im Magnetfeld

Das rotierende Koordinatensystem

Detektion eines Signals

Fourier-Transformation

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

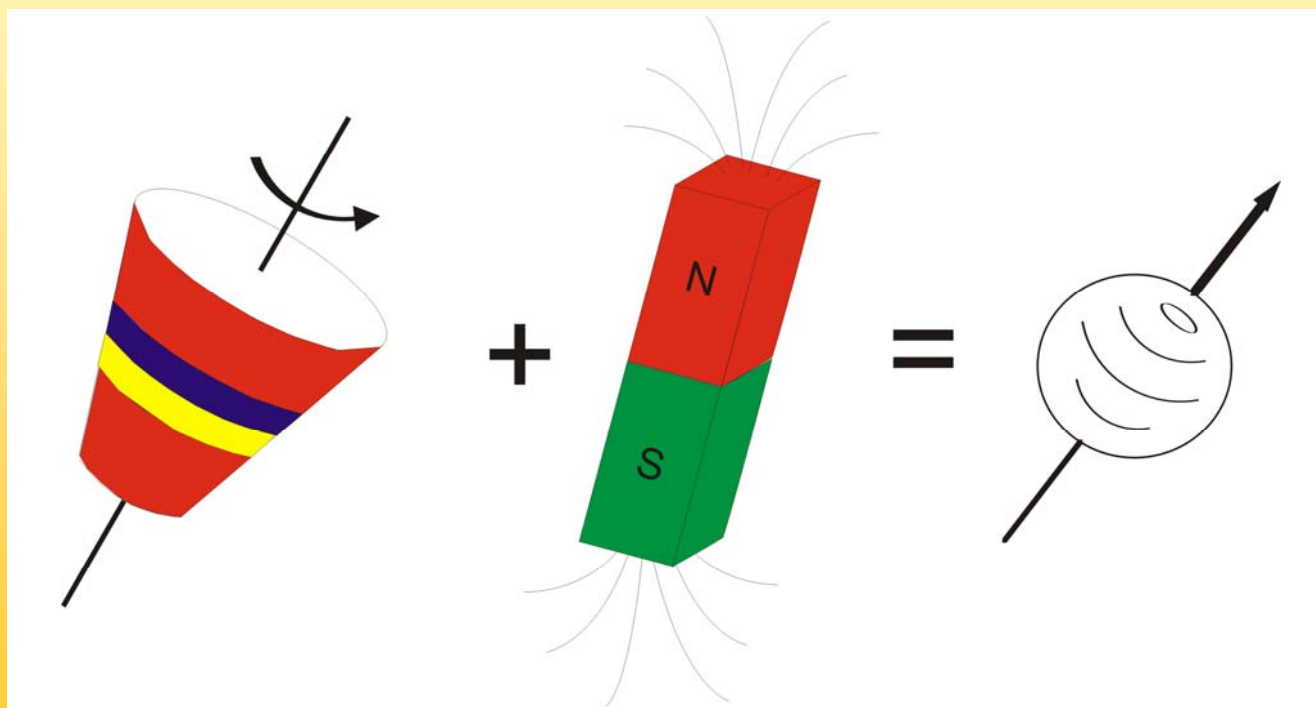
Das Konzept des „Spins“ wurde von Wissenschaftlern eingeführt um bestimmte experimentelle Beobachtungen zu erklären.

Als quantenmechanisches Konzept ist es außer im Rahmen von mathematischen Gleichungen nicht vollständig zu verstehen.

Man kann aber im Rahmen von physikalischen und geometrischen Modellen gut damit umgehen, solange man sich der Limitierungen dieser Modelle bewusst ist.

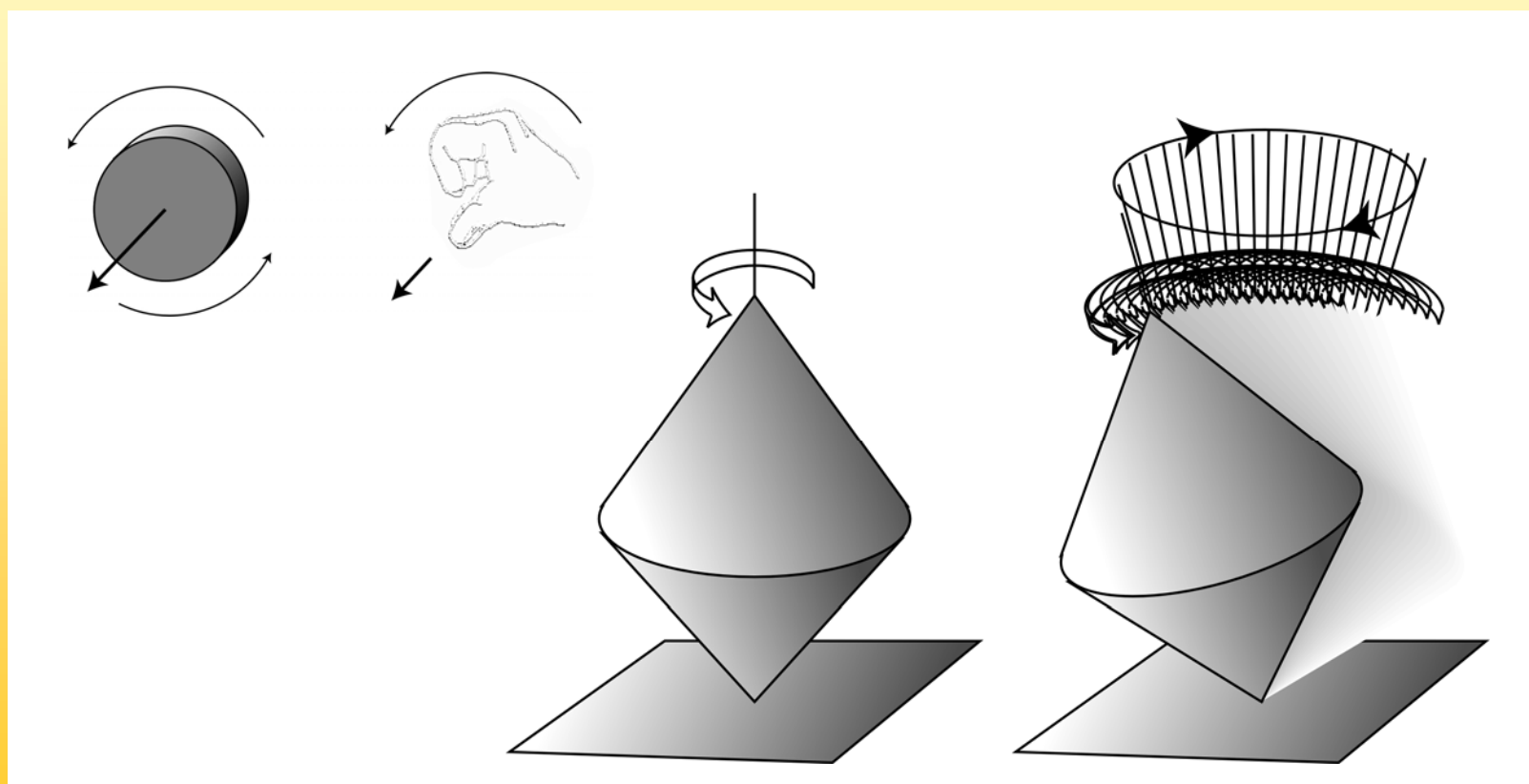
Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Grundlage für die NMR-Spektroskopie ist der Kernspin, den man sich als Mischung von Kreisel und Stabmagnet vorstellen kann



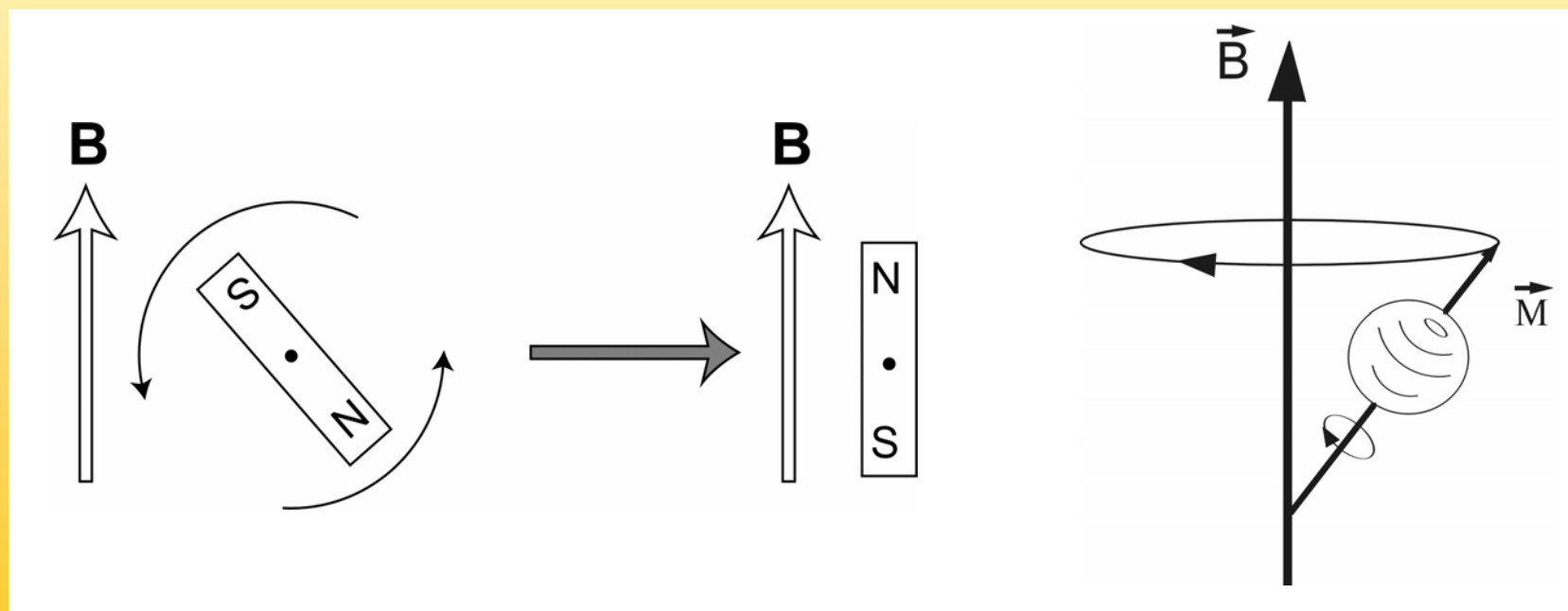
Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Ein Kreisel hat ein Drehmoment
dessen Achse im Raum stabil ist



Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Ein Magnet richtet sich in einem statischen Magnetfeld aus, diese Ausrichtung wird durch die Kreiseigenschaft verhindert, die Kerne beginnen mit einer Präzessionsbewegung.



Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Der Kernspin hat aber, als quantenmechanische Größe, einige Eigenschaften die vom klassischen Bild abweichen. Er wird charakterisiert durch ein Kernspindrehmoment \mathbf{I} , dessen Betrag

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{(\hbar^2 [I(I+1)])}$$

ist, wobei I die Kernspinquantenzahl ist.

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Es kann nur der Betrag $|\mathbf{I}|$ und die z-Komponente I_z des Kernspins gleichzeitig angegeben werden. Die z-Komponente ist parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 und gegeben durch

$$I_z = \hbar m$$

Wobei m die magnetische Quantenzahl ist

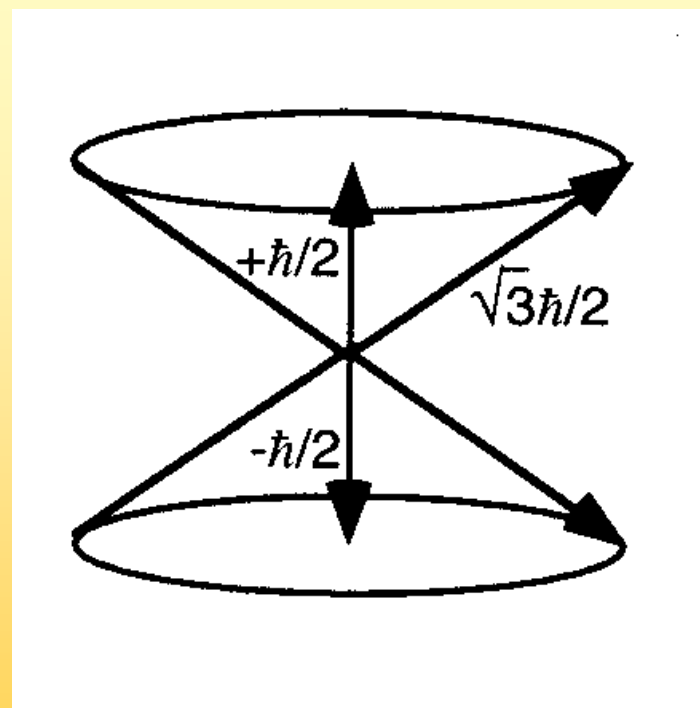
$$m = (-I, -I+1, \dots, I-1, I)$$

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

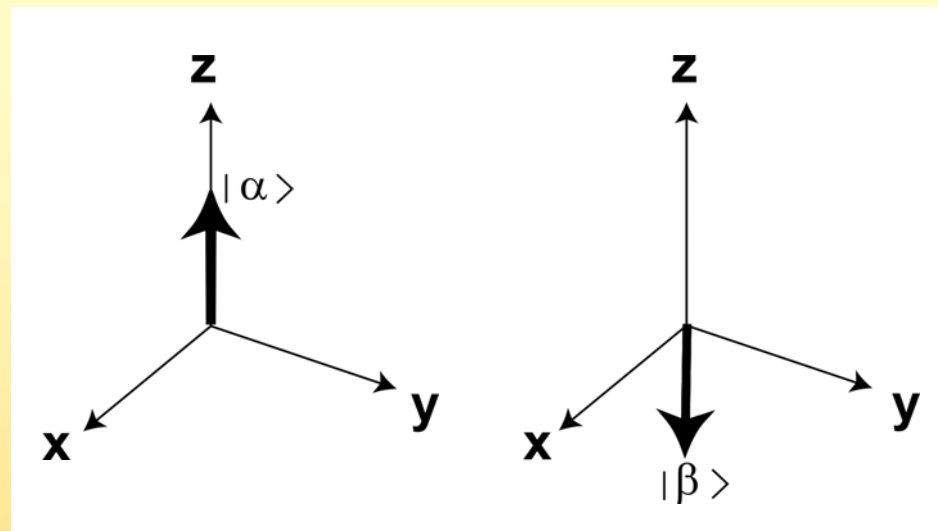
Für die hochauflösende NMR sind fast ausschließlich Kerne mit einem Kernspin von $I = 1/2$ interessant.

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{3} \hbar/2$$

$$I_z = \pm \hbar/2$$



Grundlagen der NMR-Spektroskopie

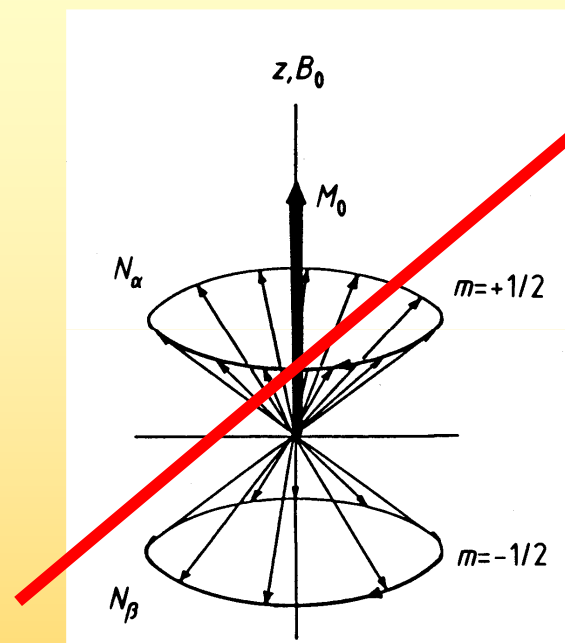
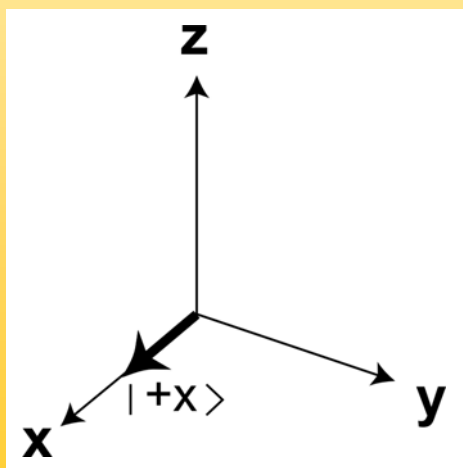


Der Zustand mit $m = +1/2$ wird als α -Zustand, der Zustand mit $m = -1/2$ als den β -Zustand bezeichnet.

Die Bilder oben sind graphische Repräsentationen,
keine physikalischen Darstellungen

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die Quantenmechanik fordert aber **NICHT**, dass ein Spin sich in einem der beiden befindet, es sind auch „überlagerte“ Zustände erlaubt.



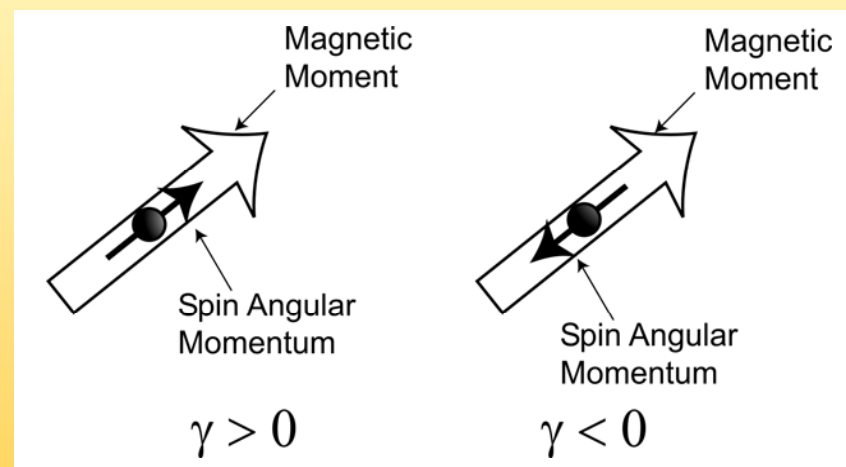
$$|+x\rangle = 1/\sqrt{2}|\alpha\rangle + 1/\sqrt{2}|\beta\rangle$$

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Verbunden mit dem Kernspindrehmoment ist ein magnetisches Moment, das sich aus dem Drehmoment über das gyromagnetische Verhältnis ergibt:

$$\mu = \gamma \mathbf{I}$$

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma \hbar m$$



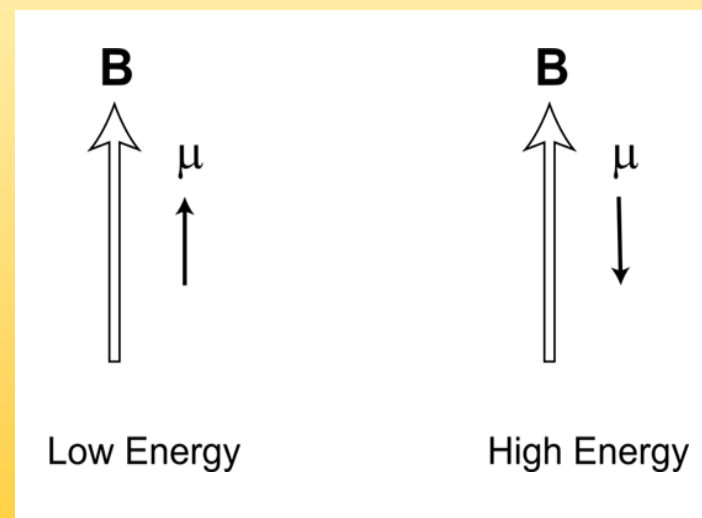
Je größer das gyromagnetische Verhältnis, desto größer das magnetische Moment.

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

In einem externen Magnetfeld ergibt sich die Energie der Spinzustände als das Skalarprodukt von magnetischem Moment μ und externem Magnetfeld \mathbf{B}

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma I_z B_0 = -\gamma \hbar m B_0$$



Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Es ergeben sich $2I+1$ (2 für $I = 1/2$) unterschiedliche Energieniveaus, die hier geltende Auswahlregel ist

$$\Delta m = \pm 1$$

$$E_{1/2} = -\mu_z B_0 = -\gamma I_z B_0 = -\gamma \hbar \frac{1}{2} B_0$$

$$E_{-1/2} = -\mu_z B_0 = -\gamma I_z B_0 = \gamma \hbar \frac{1}{2} B_0$$



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

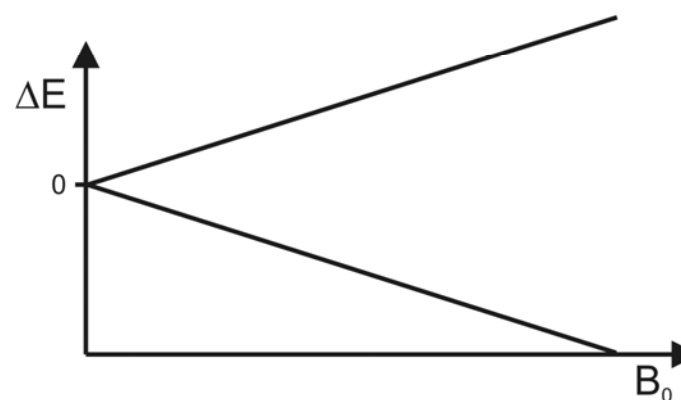
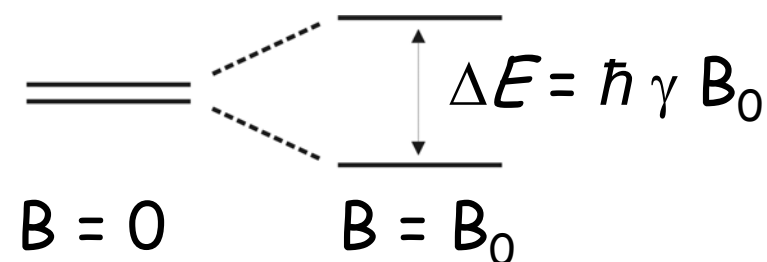
Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Der Energieunterschied
entspricht einer Frequenz
elektromagnetischer
Strahlung

$$\Delta E = h\nu$$

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

$$\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma B_0$$



Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die Rotationsfrequenz der Spins, hier der Protonenspins, ist somit dem äußeren Magnetfeld direkt proportional

B_0 [Tesla]	ν_0 [MHz]
1.4	60
5.9	250
9.4	400
14.1	600
21.2	900

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

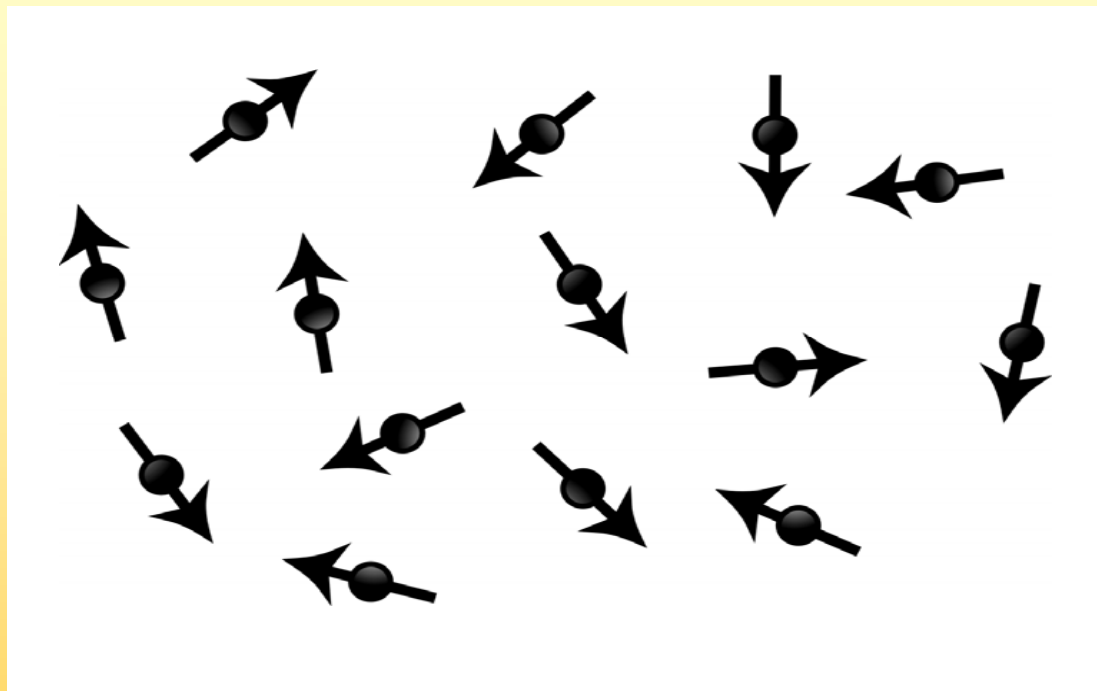
Eigenschaften einiger NMR-Kerne

Isotop	Spin	Natürliche Häufigkeit	gyromagnetisches Verhältnis g	NMR-Frequenz bei 2.35 T
1H	1/2	99.98	26.7522	100.000
2H	1	0.015	4.1066	15.351
3H	1/2	0	28.5350	106.663
7Li	3/2	92.58	10.3976	38.863
11B	3/2	80.42	8.5847	32.084
12C	0	98.89		
13C	1/2	1.11	6.7283	25.144
14N	1	99.63	1.9338	7.224
15N	1/2	0.37	-2.7126	10.133
17O	5/2	0.037	-3.6280	13.557
19F	1/2	100.0	25.1815	94.077
23Na	3/2	100.0	7.0704	26.451
25Mg	5/2	10.13	-1.6389	6.1195
31P	1/2	100.0	10.8394	40.481
35Cl	3/2	75.53	2.6242	9.798
39K	3/2	93.1	1.2499	4.667
43Ca	7/2	0.145	-1.8028	6.728
51V	7/2	99.76	0.052	26.289
57Fe	1/2	2.19	0.8687	3.231
75As	3/2	100.0	4.5961	17.126
77Se	1/2	7.58	5.1214	19.067
113Cd	1/2	12.26	-5.9609	22.182

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

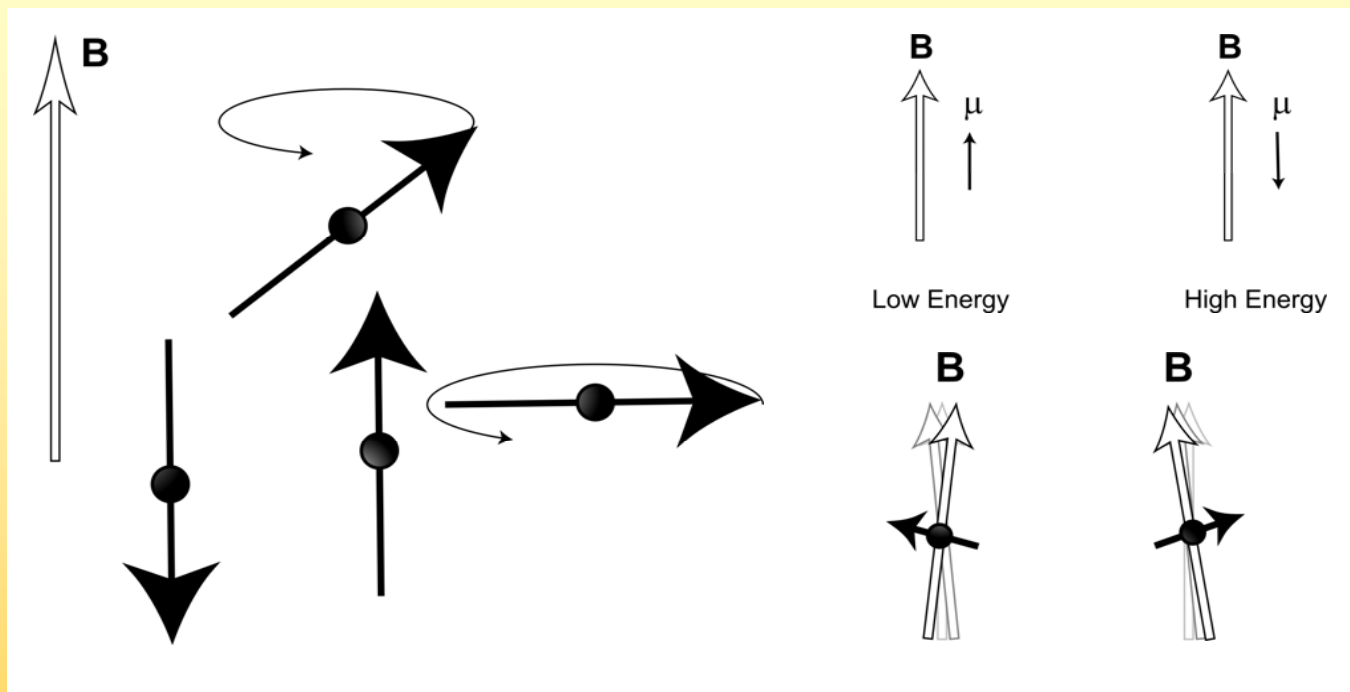
Wir kennen jetzt die Eigenschaften einzelner Kerne, messen werden wir aber immer Proben mit sehr vielen Kernen. Was im Magneten passiert wollen wir uns jetzt bis hin zur Aufnahme eines 1D-Spektrums anschauen

Grundlagen der NMR-Spektroskopie



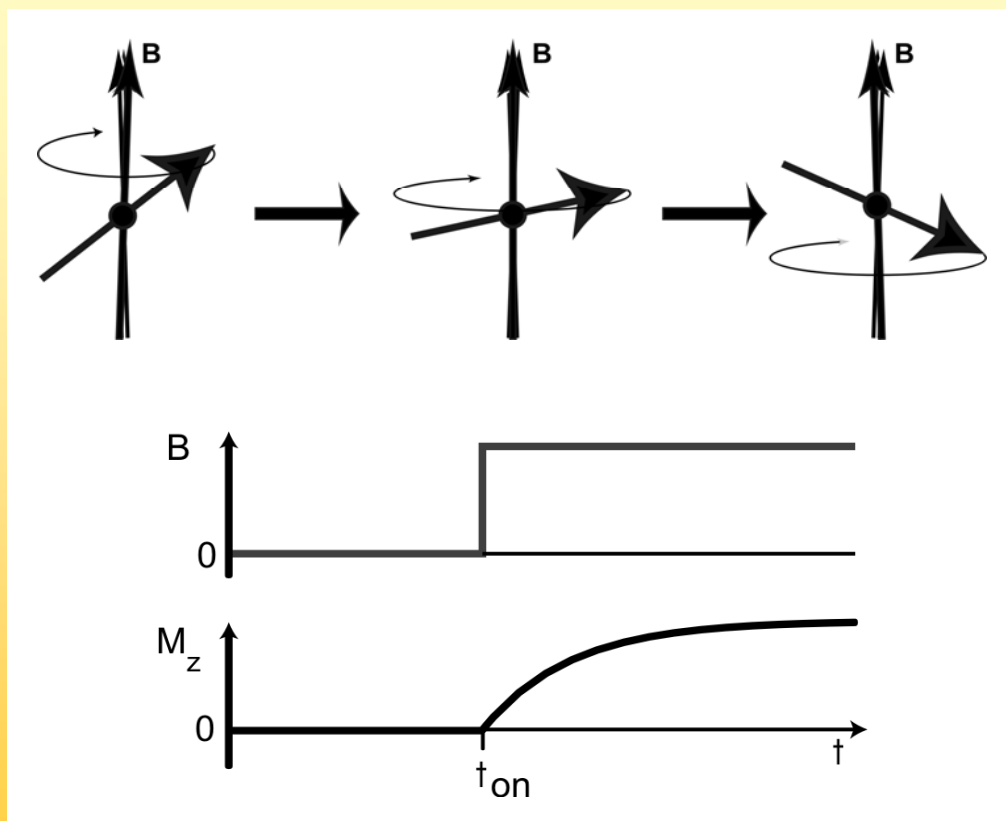
Ohne externes Magnetfeld sind die Spins in alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt

Grundlagen der NMR-Spektroskopie



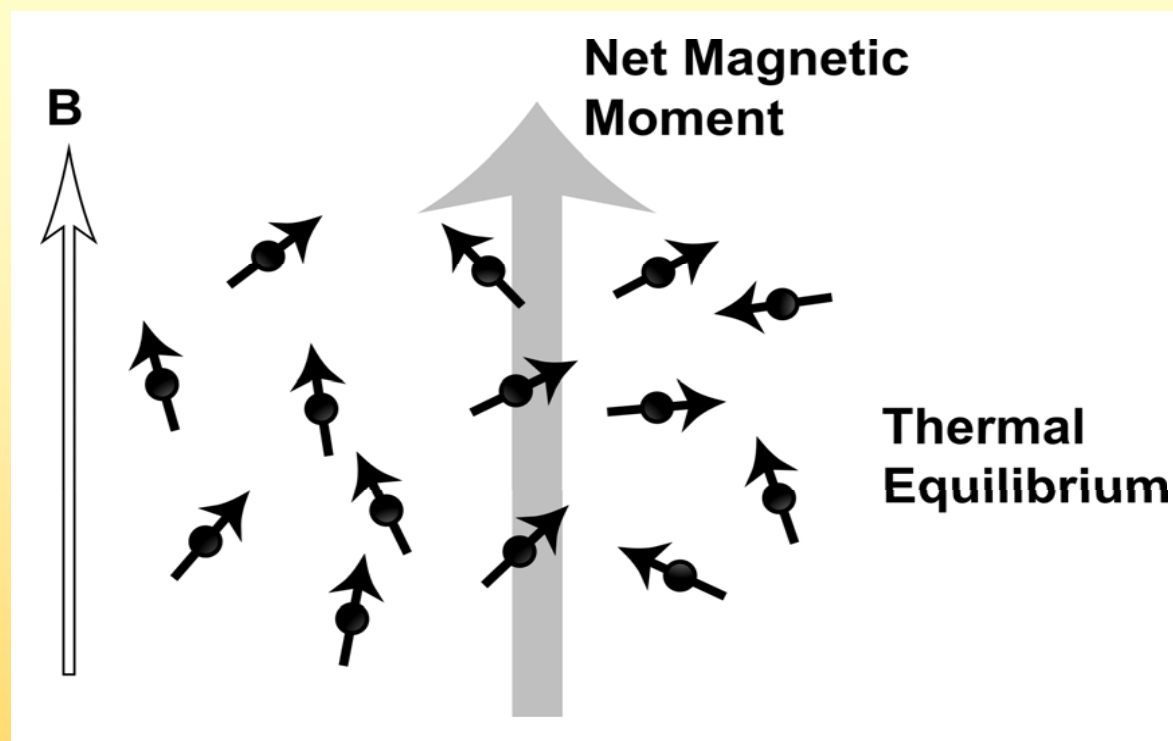
Wenn ein Magnetfeld eingeschaltet wird, ändert sich das nicht sofort, aber die thermische Bewegung erzeugt eine Orientierung mit Vorzugsrichtung

Grundlagen der NMR-Spektroskopie



Es baut sich eine
Magnetisierung...

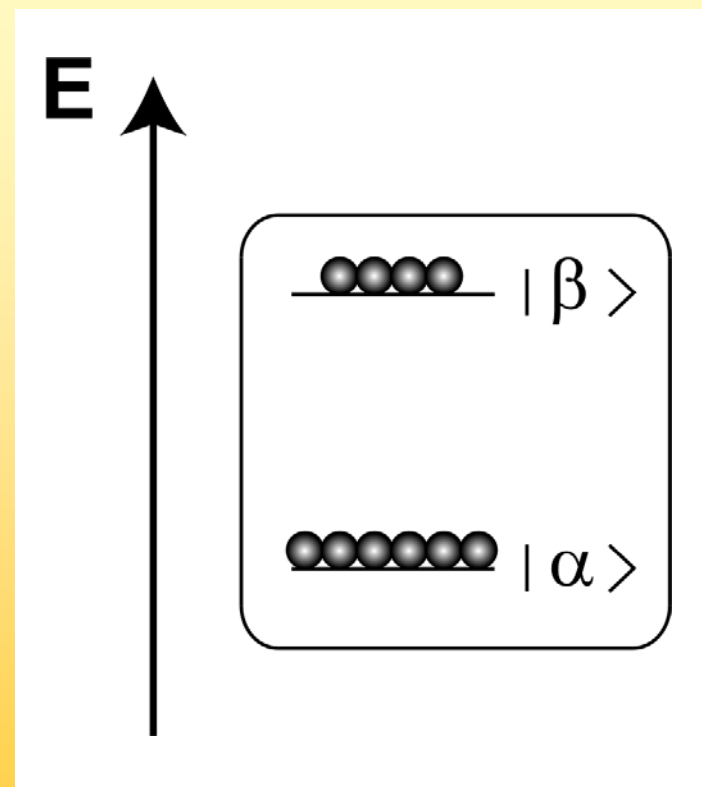
Grundlagen der NMR-Spektroskopie



...entlang des Magnetfeldes auf, man erhält eine Boltzmannverteilung. In x,y -Richtung ist dagegen alles gleich verteilt und kein magnetisches Moment vorhanden

Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Aus dem Energieunterschied ergibt sich auch die Differenz in der Besetzung der Energieniveaus, es liegt eine Boltzmannverteilung vor, die man mit einem Energieniveauschema darstellen kann



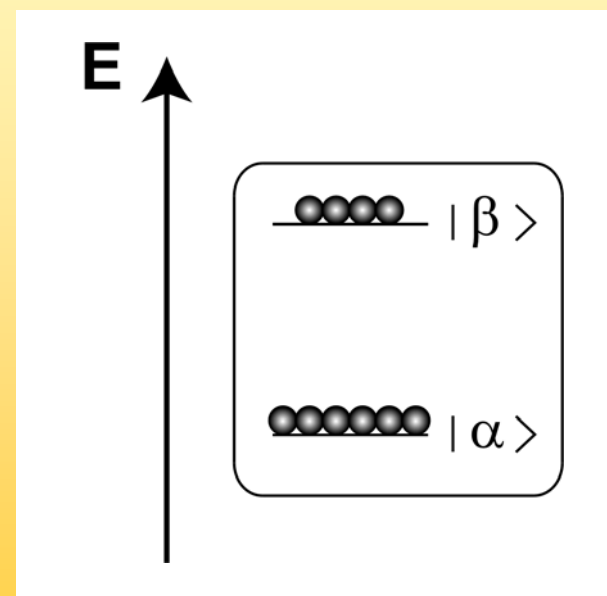
Grundlagen der NMR-Spektroskopie

$$N_{\beta}/N_{\alpha} = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-\gamma h B_0 / 2\pi kT)$$

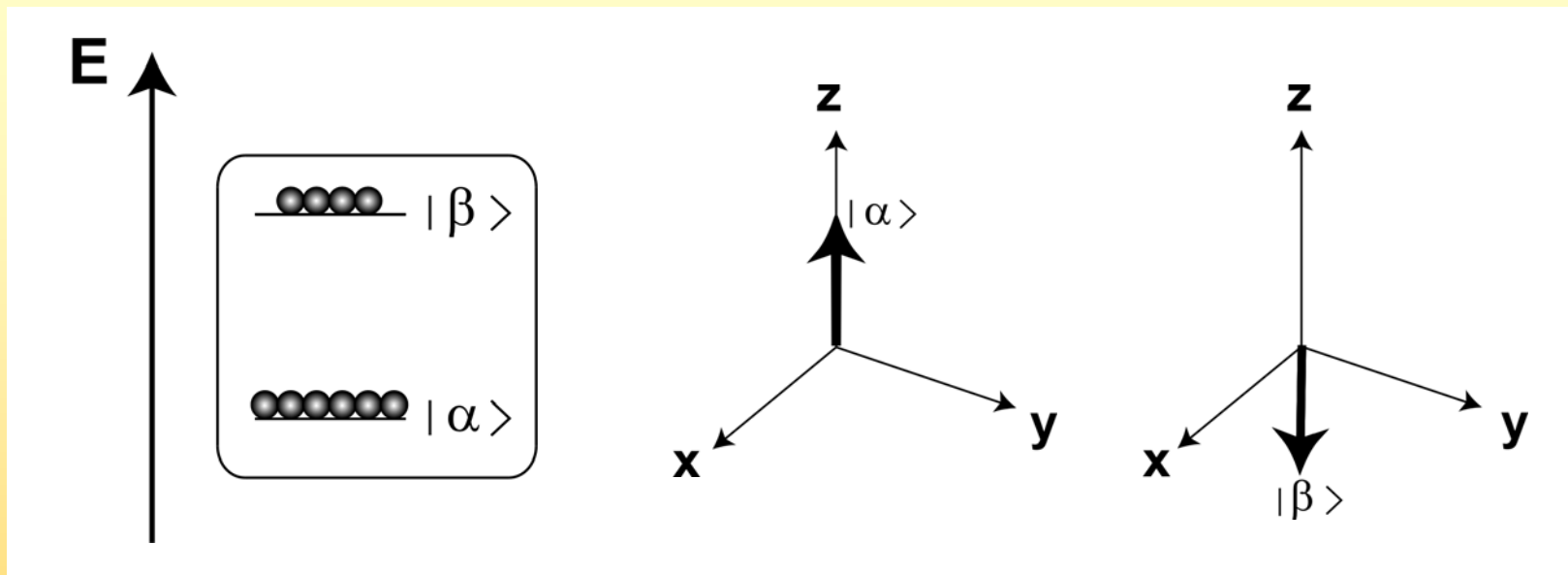
Bei 600 MHz Messfrequenz ergibt
sich

$$N_{\beta}/N_{\alpha} = 0.999904$$

Dieser kleine Unterschied ist der
Grund für die Unempfindlichkeit
der NMR-Spektroskopie



Grundlagen der NMR-Spektroskopie



Nochmal zur Erinnerung: α und β bezeichnen die Ausrichtung der z -Komponenten der Kernspins, nicht der Kernspins selbst

CW vs. FT

CW vs. FT

Nun haben wir die Probe im Magneten und wollen die Messung durchführen. Dazu gibt es zwei grundsätzliche Methoden, die Messung durchzuführen:

CW-Technik

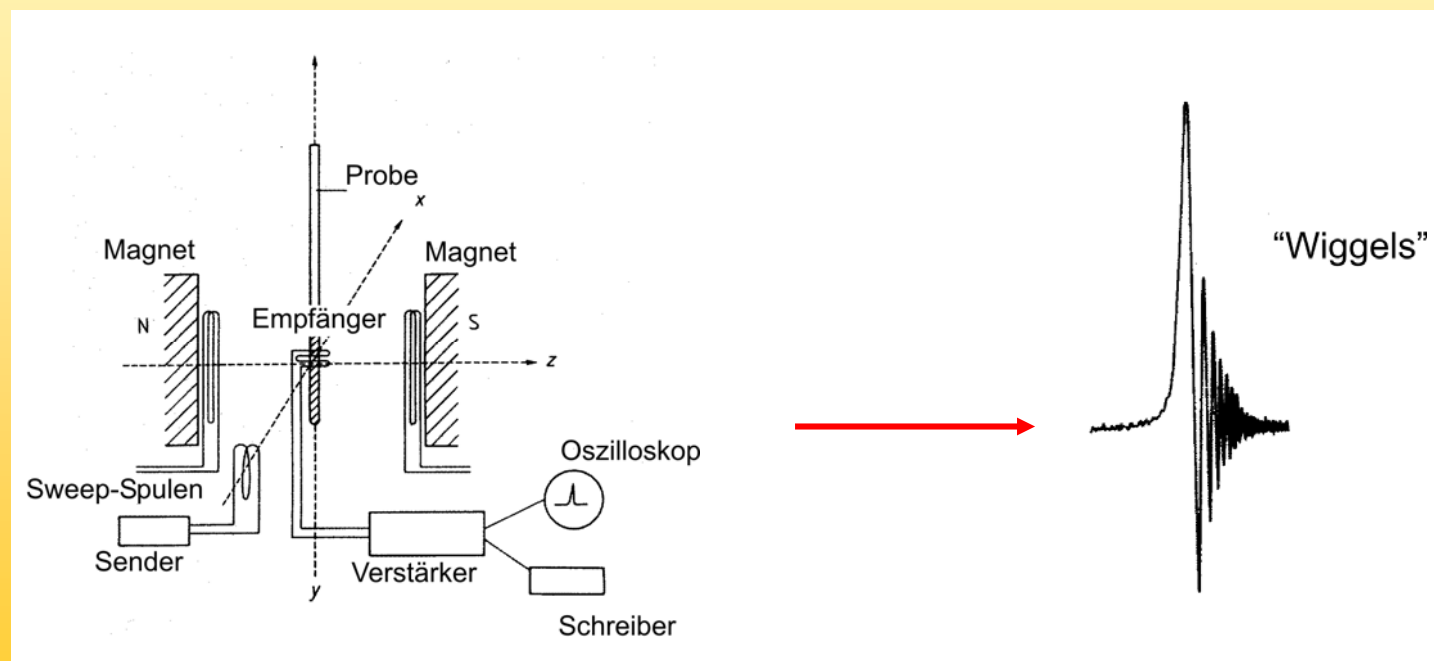
(continuous wave)

FT-Technik

(fourier transform)

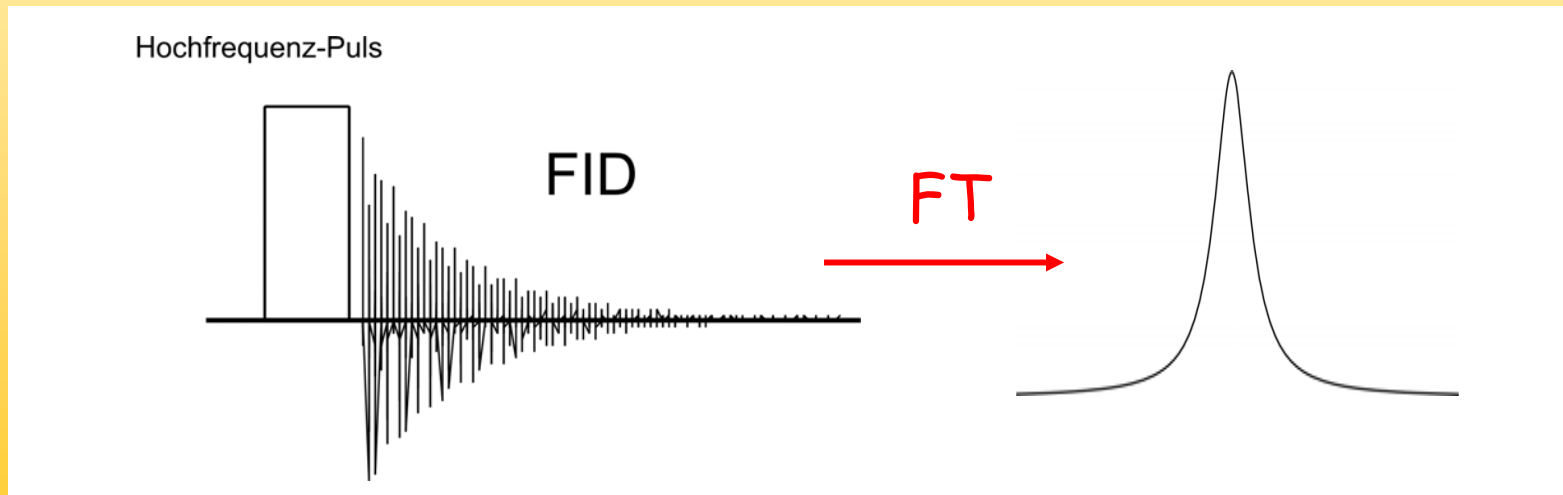
CW vs. FT

Die CW-Technik ist die „typischere“ Methode, sie wird aber heute kaum mehr verwendet, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ein Problem ist

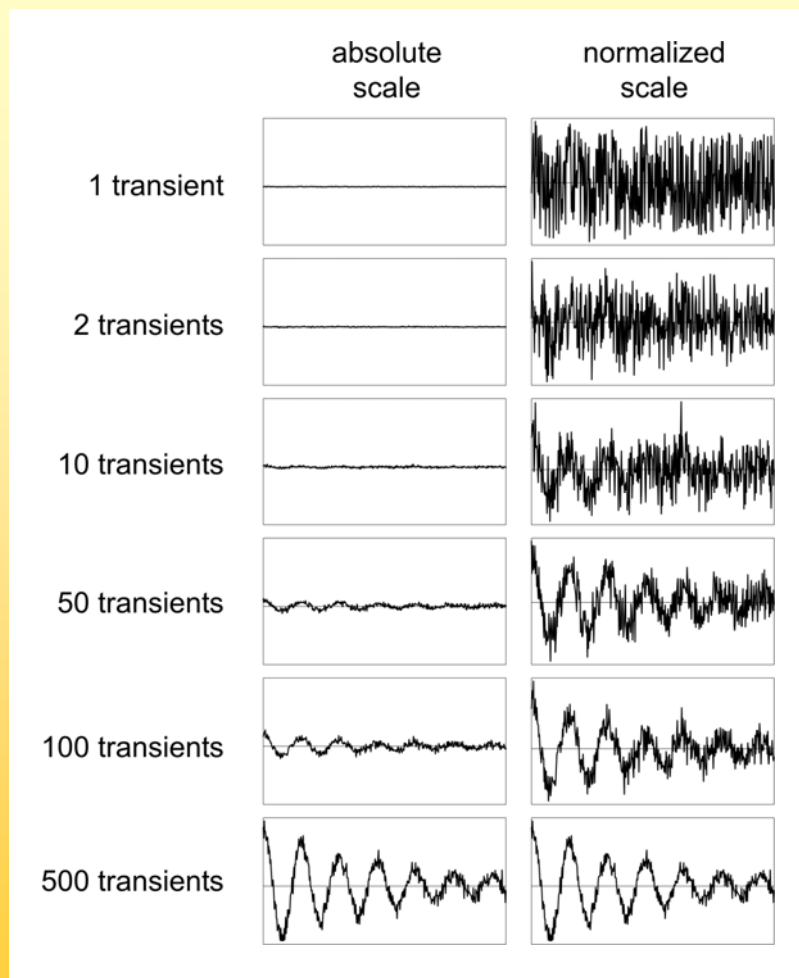


CW vs. FT

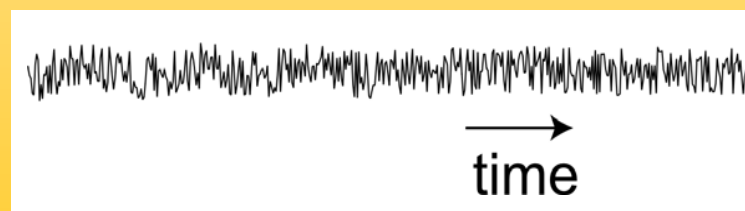
Moderne NMR-Experimente verwenden alle die FT-NMR-Technik, die auch als „gepulste NMR“ bezeichnet wird und bei der sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis leichter verbessern lässt.....



CW vs. FT

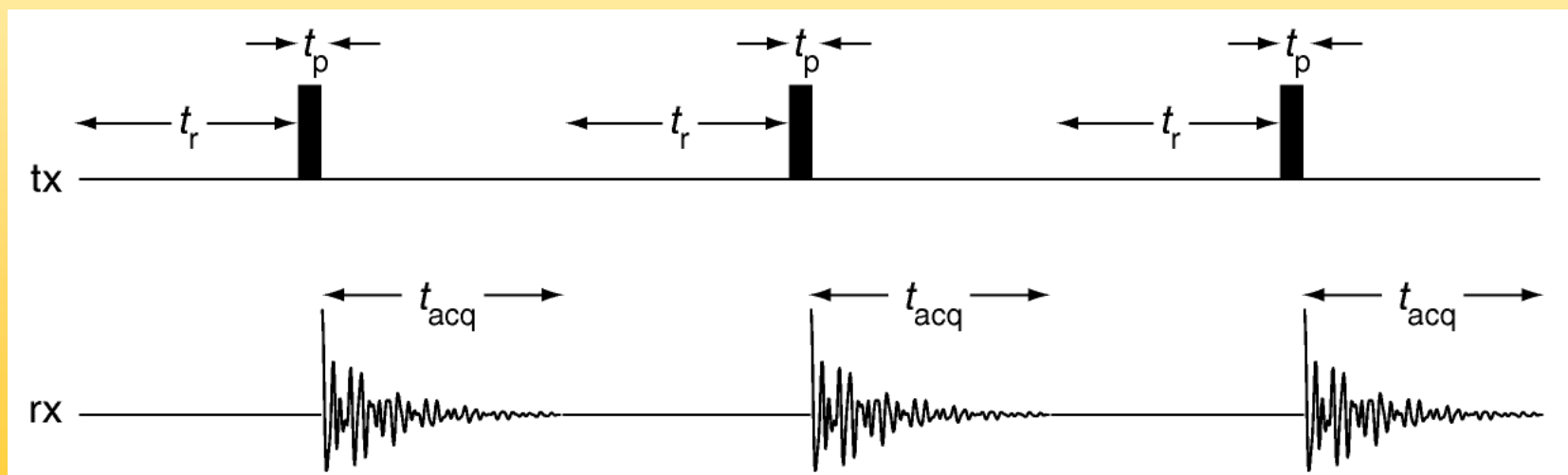


.... durch Wiederholung
der Messung und
Addition der
aufgenommenen Signale



CW vs. FT

Wir führen also in Wirklichkeit unsere Messung mehrmals durch, man spricht von dabei immer noch von eine Anzahl von „scans“



Das rotierende Koordinatensystem

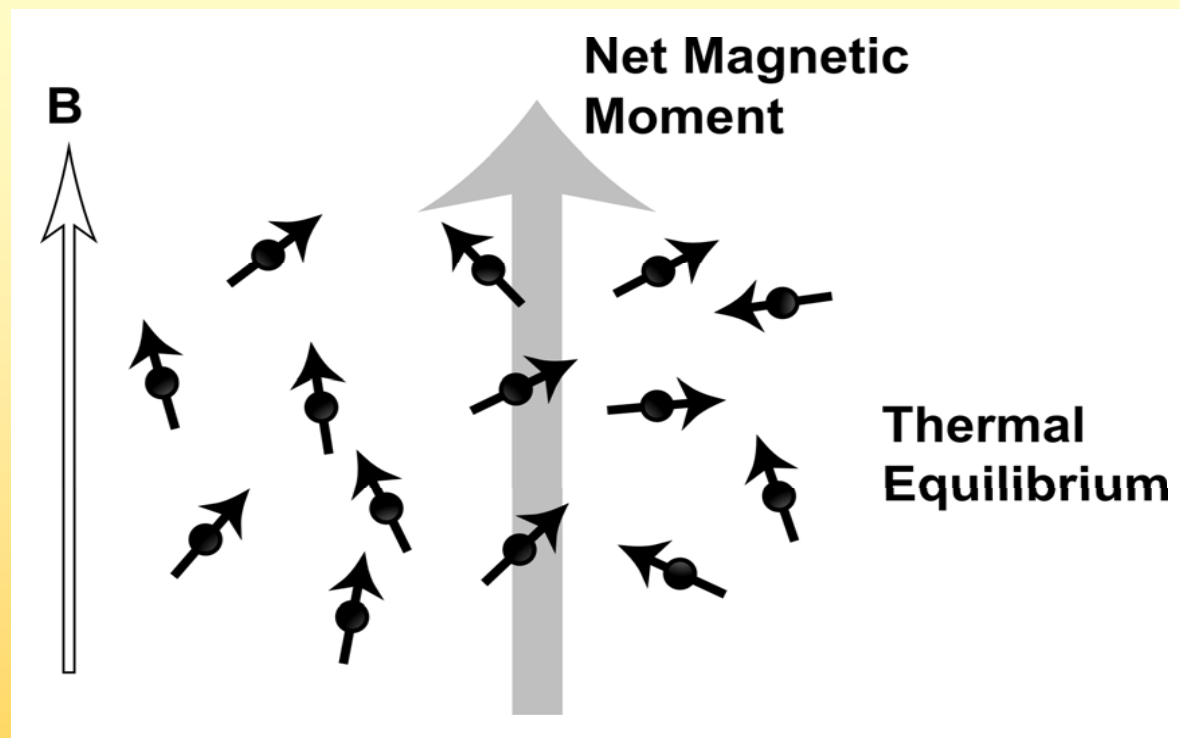
Das rotierende Koordinatensystem

Die Experimente werden also fast ausschließlich mit der FT-Methode durchgeführt.

Während des NMR-Experiments werden Radiowellen (RF) auf die Probe eingestrahlt, die von der Probe im Falle der richtigen Frequenz aufgenommen werden.

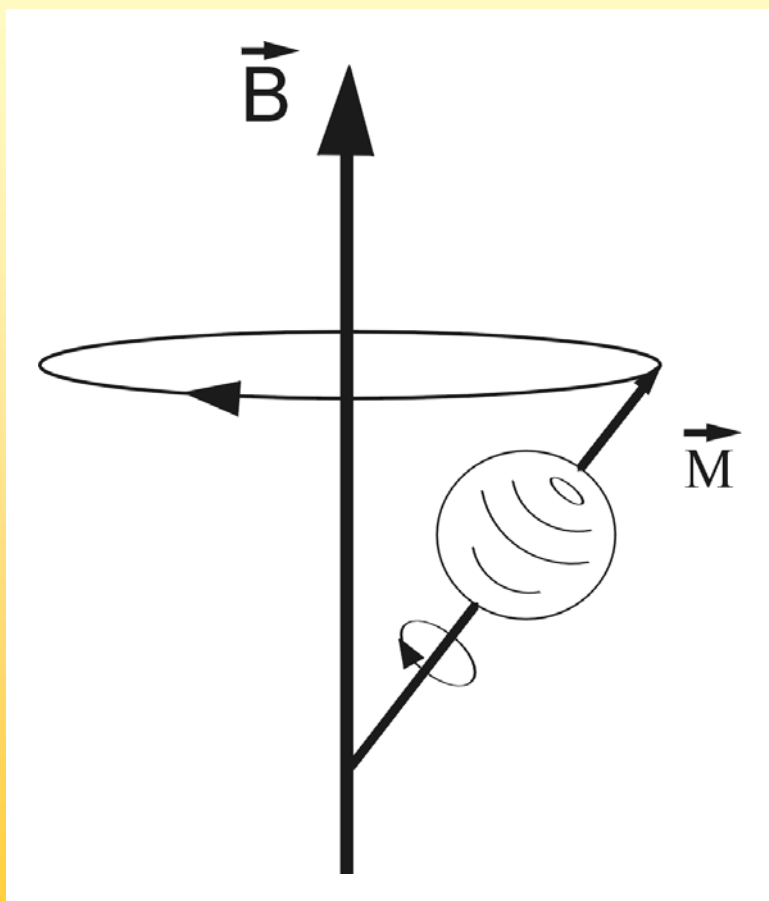
Um dieses „Resonanzphänomen“ gut verstehen zu können, bedient man sich des „rotierenden Koordinatensystems“

Das rotierende Koordinatensystem



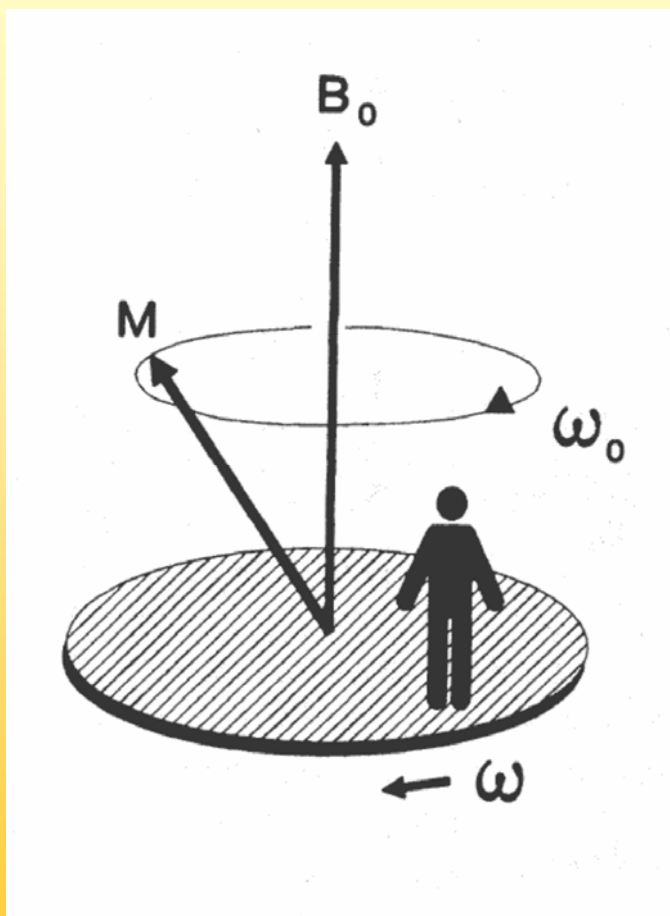
Ausgangspunkt ist unsere Boltzmannverteilung von Spins im Magnetfeld

Das rotierende Koordinatensystem



Alle Kerne vollführen
immer noch ihre
Rotationsbewegung,
Wir wechseln jetzt in
ein rotierendes
Koordinatensystem

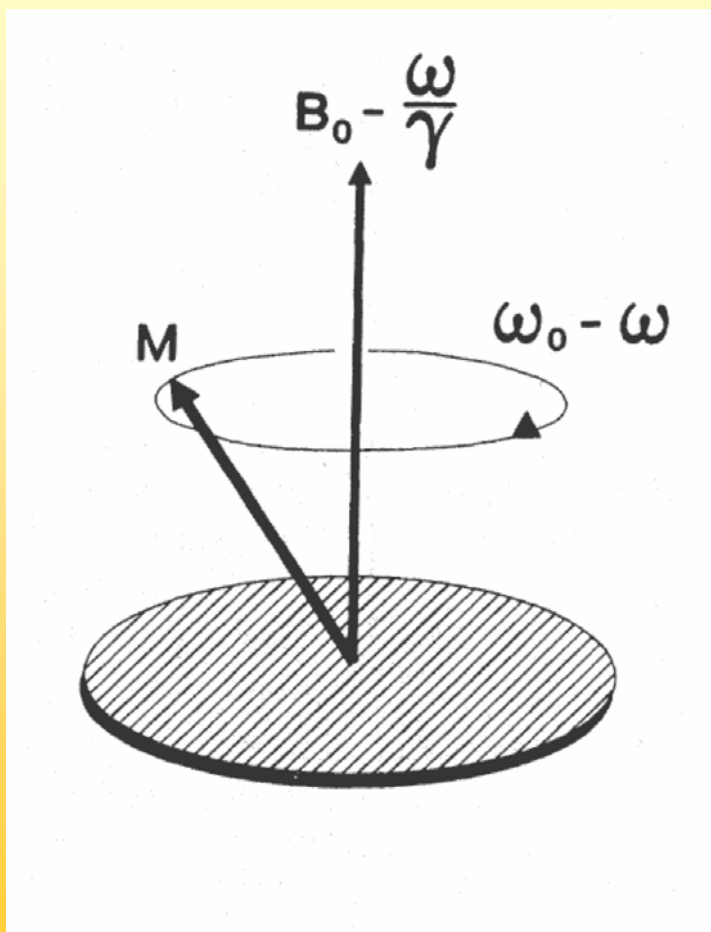
Das rotierende Koordinatensystem



Die Idee des rotierenden Koordinatensystems ist einleuchtend, bedenkt man dass wir uns auf der Erde auch auf einem rotierenden Objekt befinden

Der Beobachter rotiert mit einer Frequenz ω , der Spin mit einer Frequenz ω_0

Das rotierende Koordinatensystem



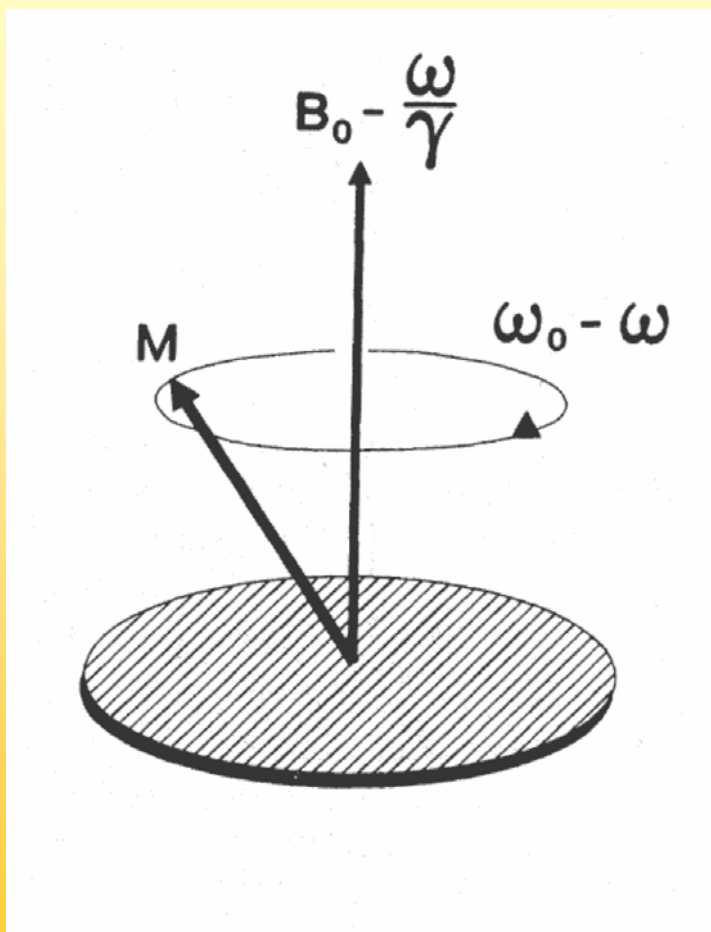
Die Bewegung des Spins
wird durch das Magnetfeld
hervorgerufen

$$\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma B_0$$

Ist die Bewegung langsamer,
erscheint dem Beobachter
das Magnetfeld schwächer

$$\omega_0 - \omega = \Omega = \gamma (B_0 - \omega/\gamma)$$

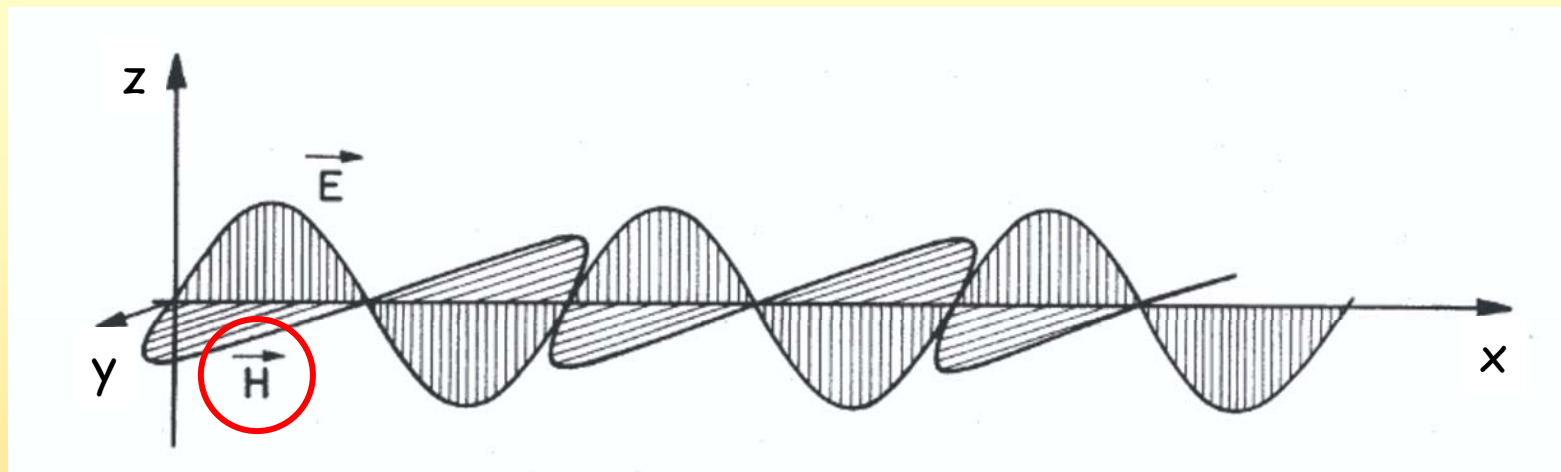
Das rotierende Koordinatensystem



Innerhalb dieses Bildes sind dann auch negative Frequenzen möglich, d.h. Rotationen in die entgegengesetzte Richtung

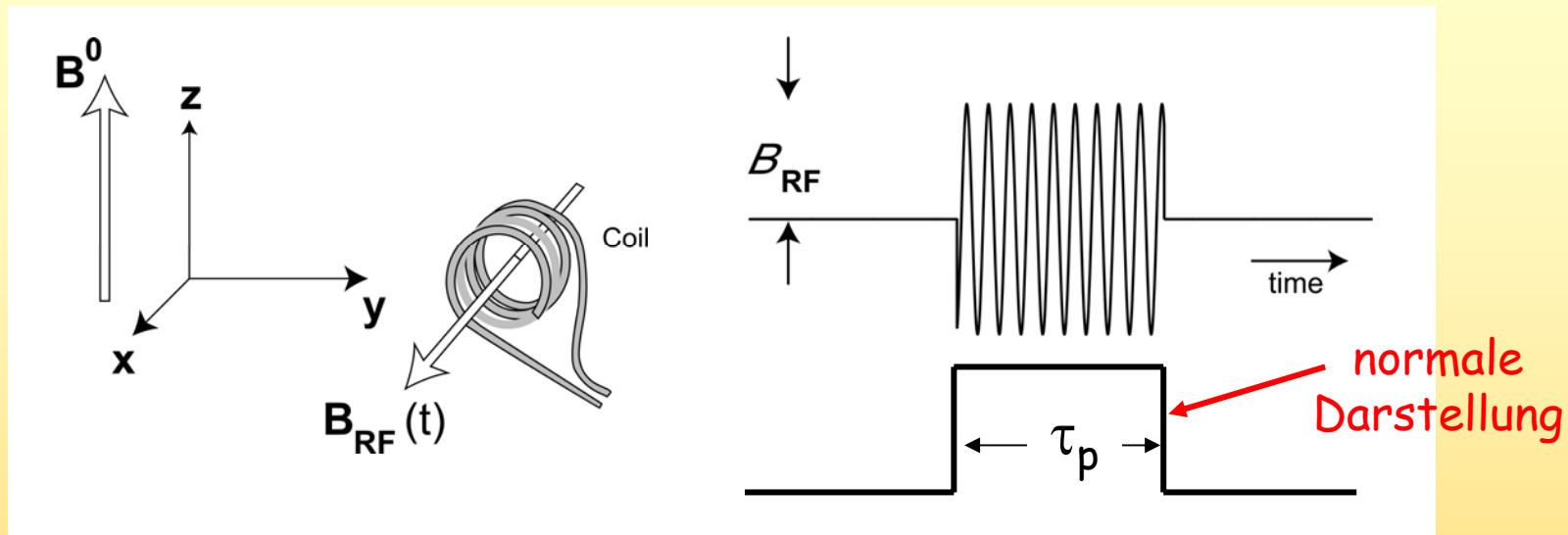
Keine Bewegung bedeutet kein Magnetfeld !!

Das rotierende Koordinatensystem



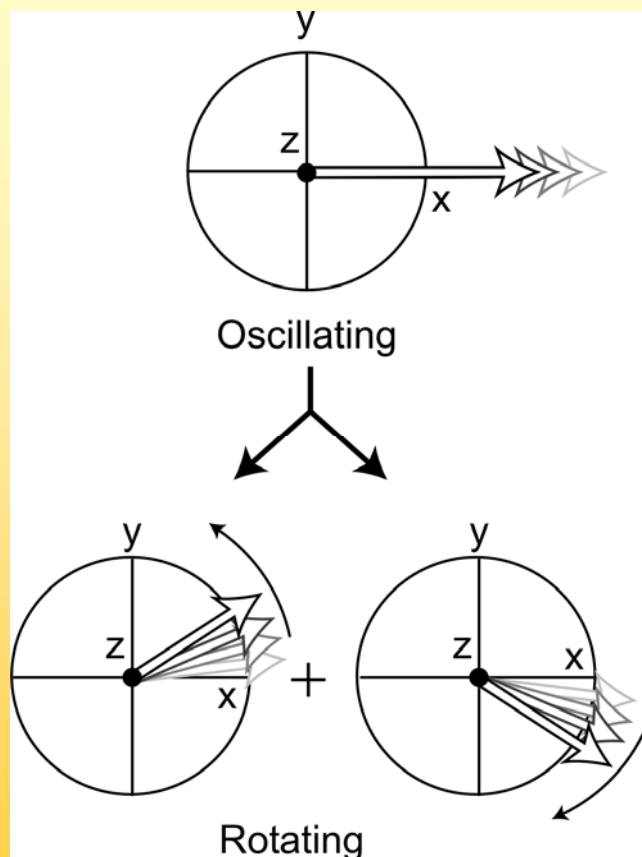
Die Anregung erfolgt durch das Einstrahlen von Radiowellen. Die sind linear polarisiert und enthalten eine elektrische und eine **magnetische** Komponente, letztere interessiert uns hier.

Das rotierende Koordinatensystem



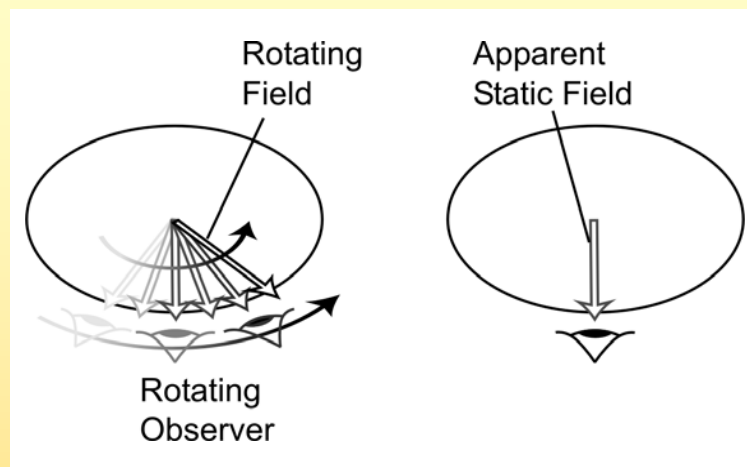
Das Einstrahlen funktioniert über die Messspule, die Radiofrequenz wird (in der modernen Form der NMR-Spektroskopie) in Form eines kurzen „Pulses“ in der x,y -Ebene ins System eingebracht

Das rotierende Koordinatensystem



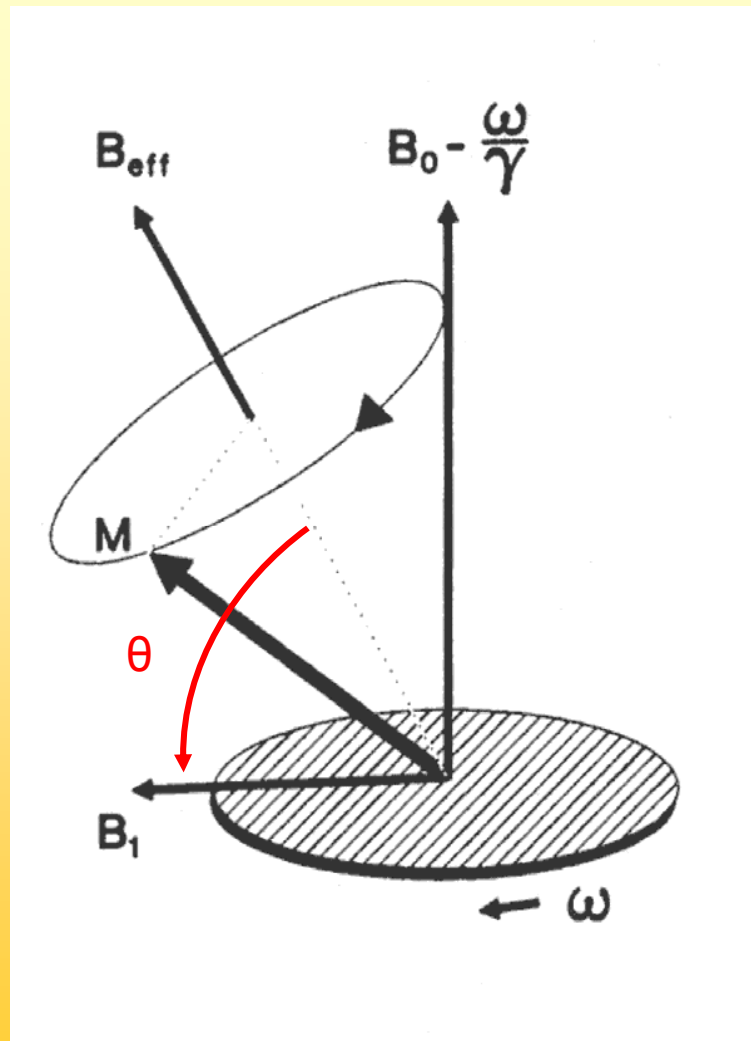
Die linear polarisierte Oszillation kann als eine Überlagerung von zwei in umgekehrter Richtung wandernde Komponenten betrachtet werden
Eine Komponente ist sehr schnell und kann ignoriert werden....

Das rotierende Koordinatensystem



....während die andere im rotierenden Koordinatensystem fast statisch erscheint, sie ist „on resonance“ oder zumindest nahe an der Resonanzfrequenz, man spricht vom B_1 -Feld

Das rotierende Koordinatensystem



Im rotierenden Koordinatensystem sind somit das Hauptfeld und das RF-Feld von ähnlicher Größe, es resultiert ein „effektives Feld“, B_{eff}

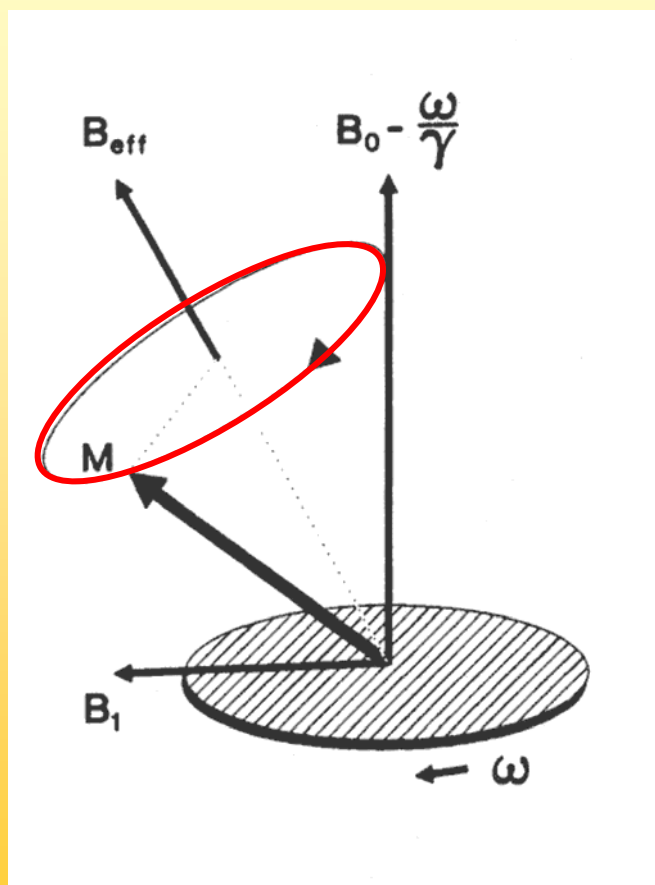
$$B_{\text{eff}} = \sqrt{(B_1)^2 + (B_0 - \omega/\gamma)^2}$$

$$\gamma B_{\text{eff}} = \sqrt{(\gamma B_1)^2 + \Omega^2}$$

$$\tan \theta = \frac{(B_0 - \omega/\gamma)}{B_1} = \frac{\Omega}{\gamma B_1}$$

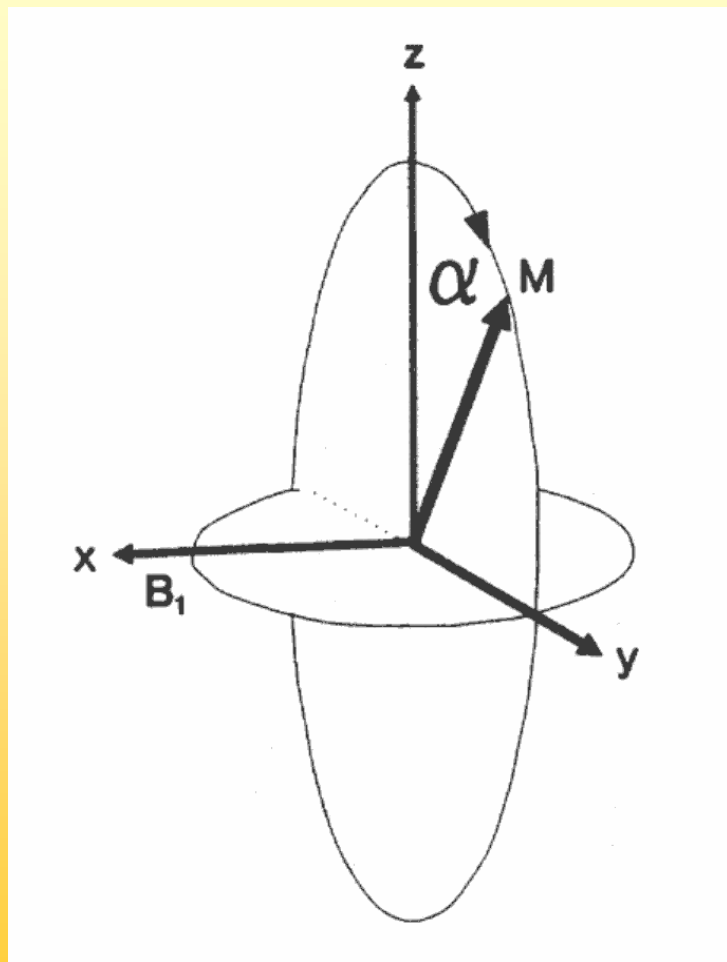
$$B_{\text{eff}} \geq B_1$$

Das rotierende Koordinatensystem



Die Präzession der Magnetisierung erfolgt nun natürlich um das neue „effektive Feld“, B_{eff}

Das rotierende Koordinatensystem



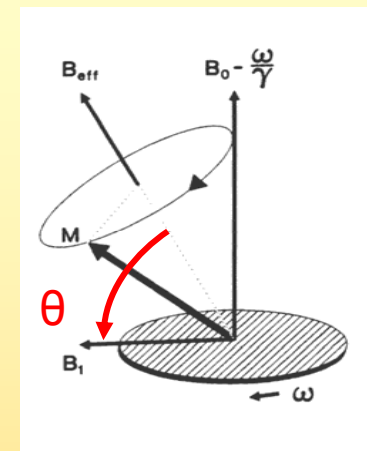
Ist der RF-Puls „on resonance“
verschwindet das Hauptfeld und
die Magnetisierung beginnt eine
Präzession um das B_1 -Feld
Der Winkel α wird von der
Länge und Stärke
des Pulses bestimmt, man gibt
Pulse dann auch in Sekunden an:
Ein typischer 90° Puls ist $10 \mu\text{sec}$

Das rotierende Koordinatensystem

Frequenz 600 MHz

90° Puls = 10 μ sec

$\gamma B_1 = 25$ kHz



3000 Hz
10 ppm

0 Hz
5 ppm

-3000 Hz
0 ppm

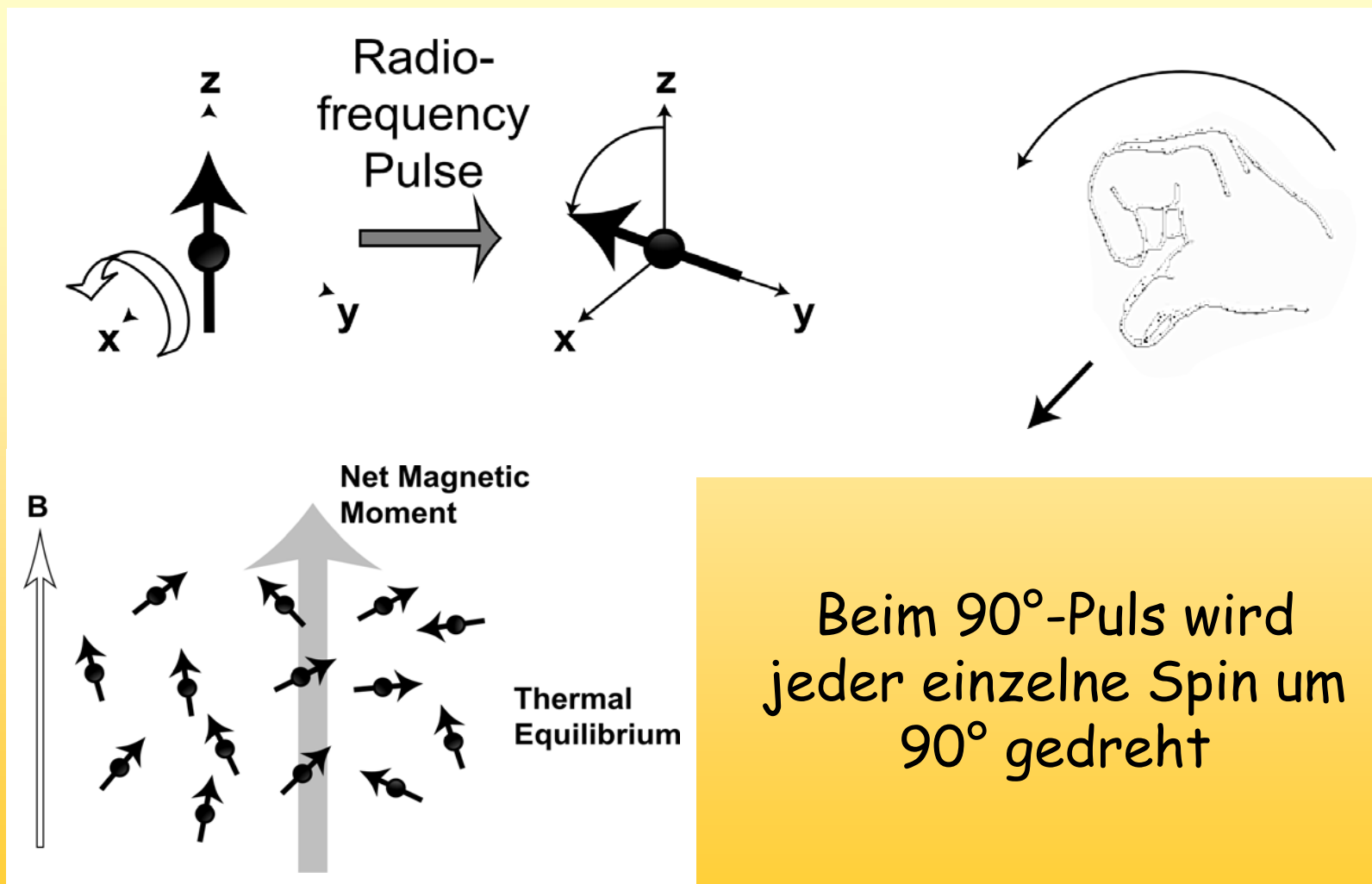
on-resonance

$\Omega = 3000$
 $\tan \theta = 0.12$
 $\theta = 6.8^\circ$

$\Omega = 0$
 $\tan \theta = 0$
 $\theta = 0$

$\Omega = -3000$
 $\tan \theta = -0.12$
 $\theta = -6.8^\circ$

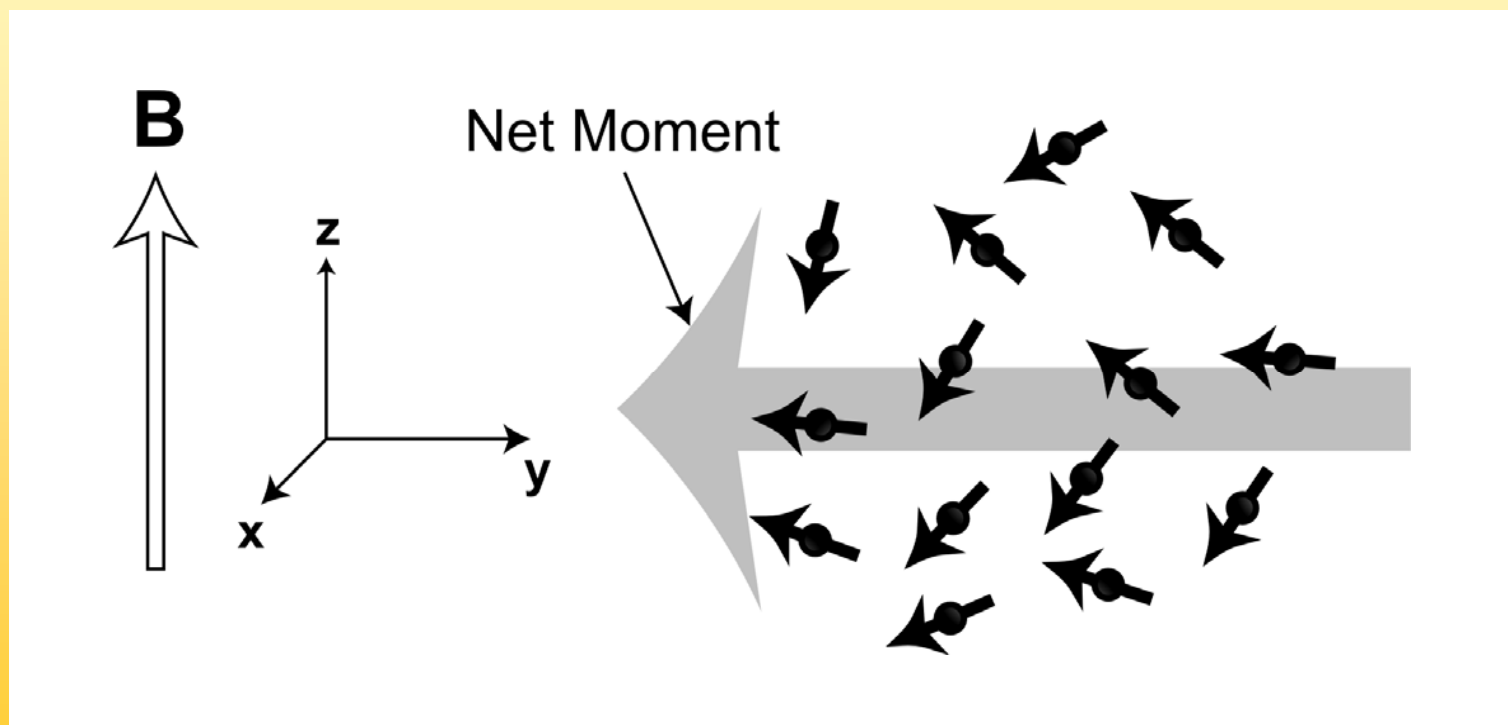
Das rotierende Koordinatensystem



Beim 90° -Puls wird jeder einzelne Spin um 90° gedreht

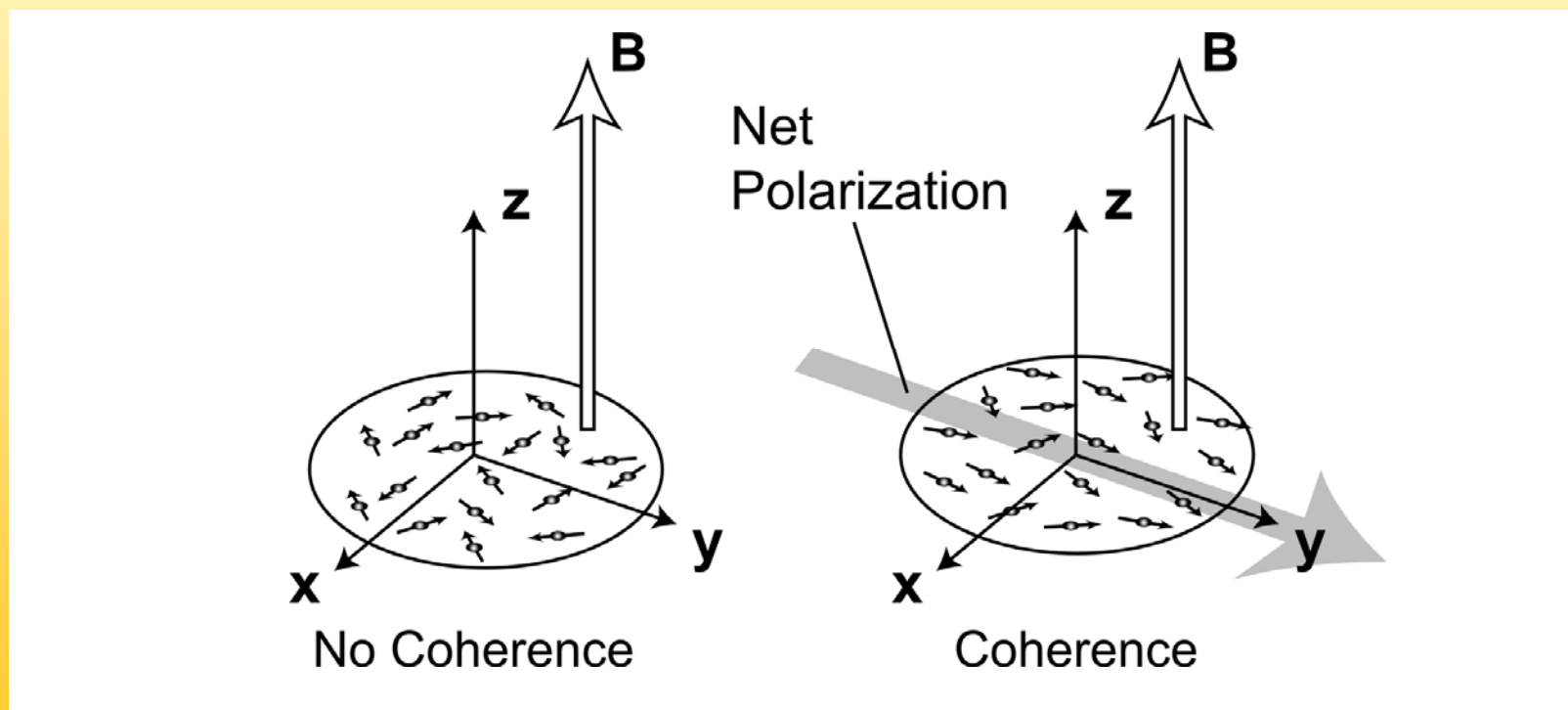
Das rotierende Koordinatensystem

Es resultiert ein magnetisches Moment in der x,y-Ebene, es liegt keine Z-Magnetisierung mehr vor



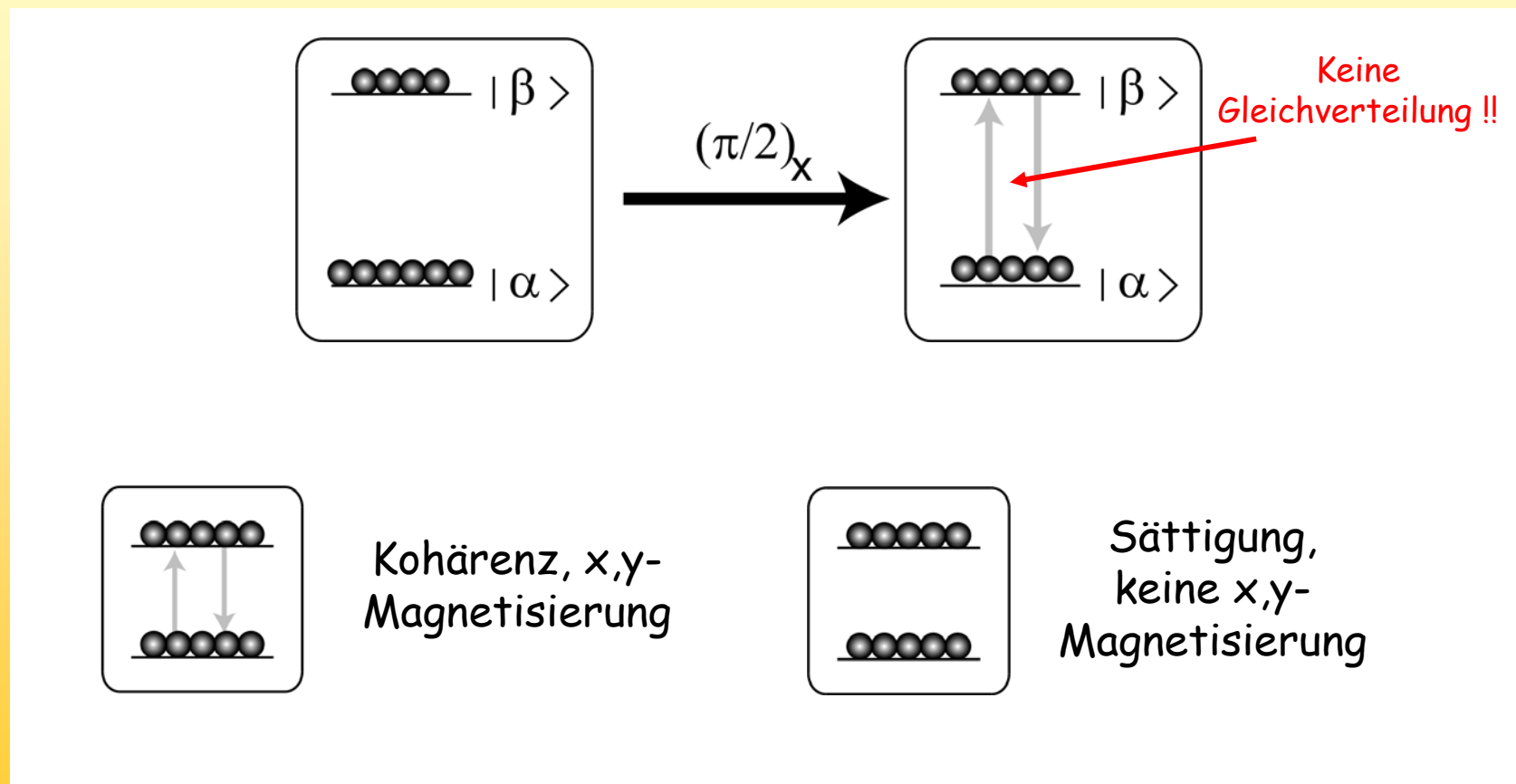
Das rotierende Koordinatensystem

Aber: die entstandene Situation unterscheidet sich von einer reinen Gleichverteilung in der x,y -Ebene denn die Spin rotieren kohärent



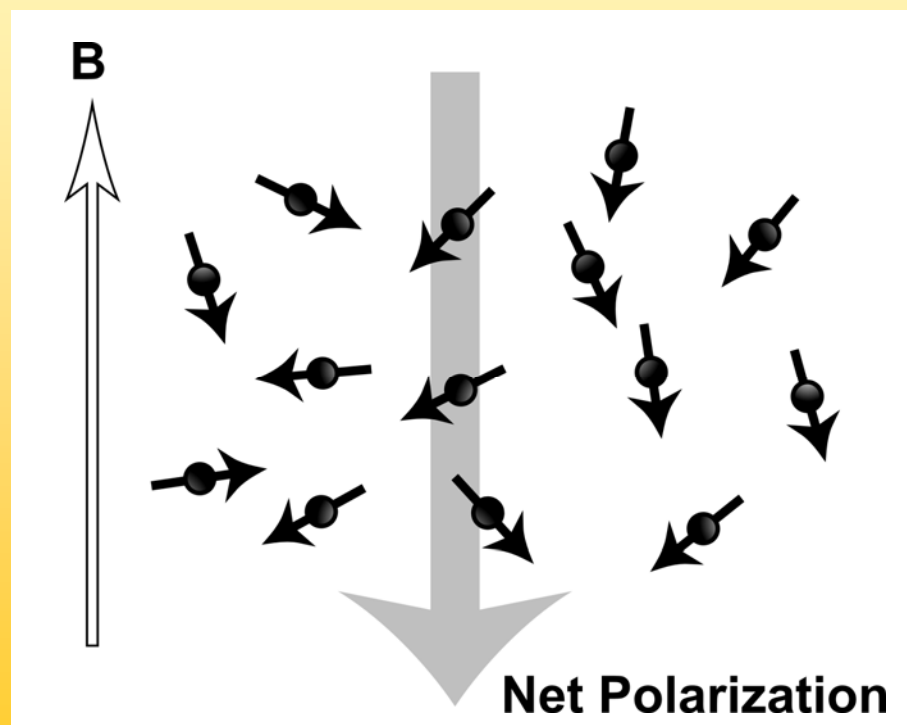
Das rotierende Koordinatensystem

Das kann man auch im Bild der Energieniveaus darstellen



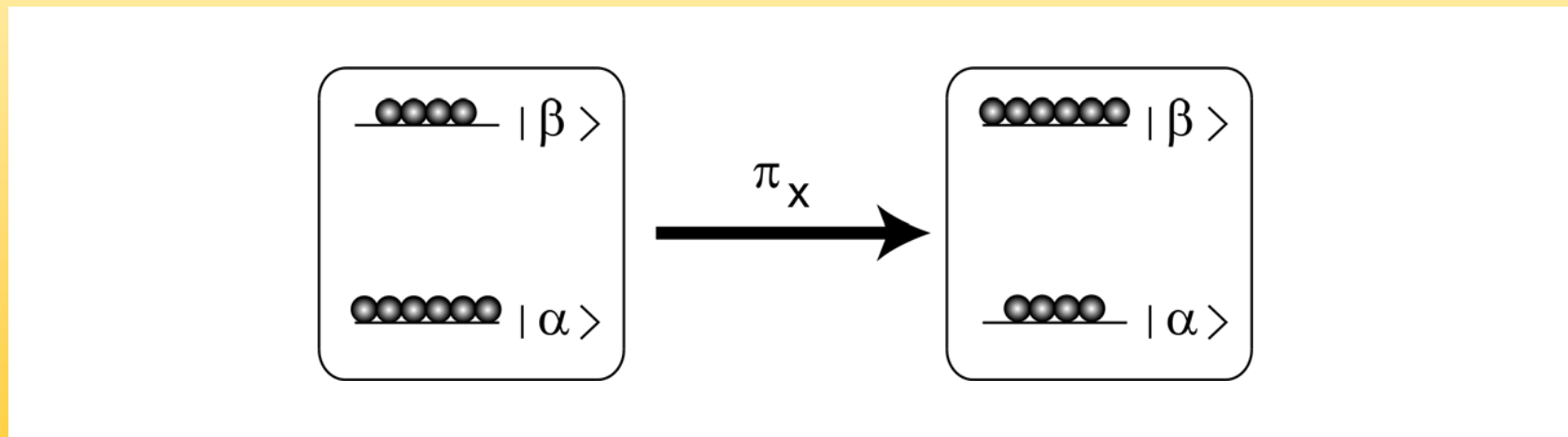
Das rotierende Koordinatensystem

Strahlt man die Radiowellen noch länger ein, dann kommt man über den 90° Winkel hinaus und erreicht irgendwann die 180°



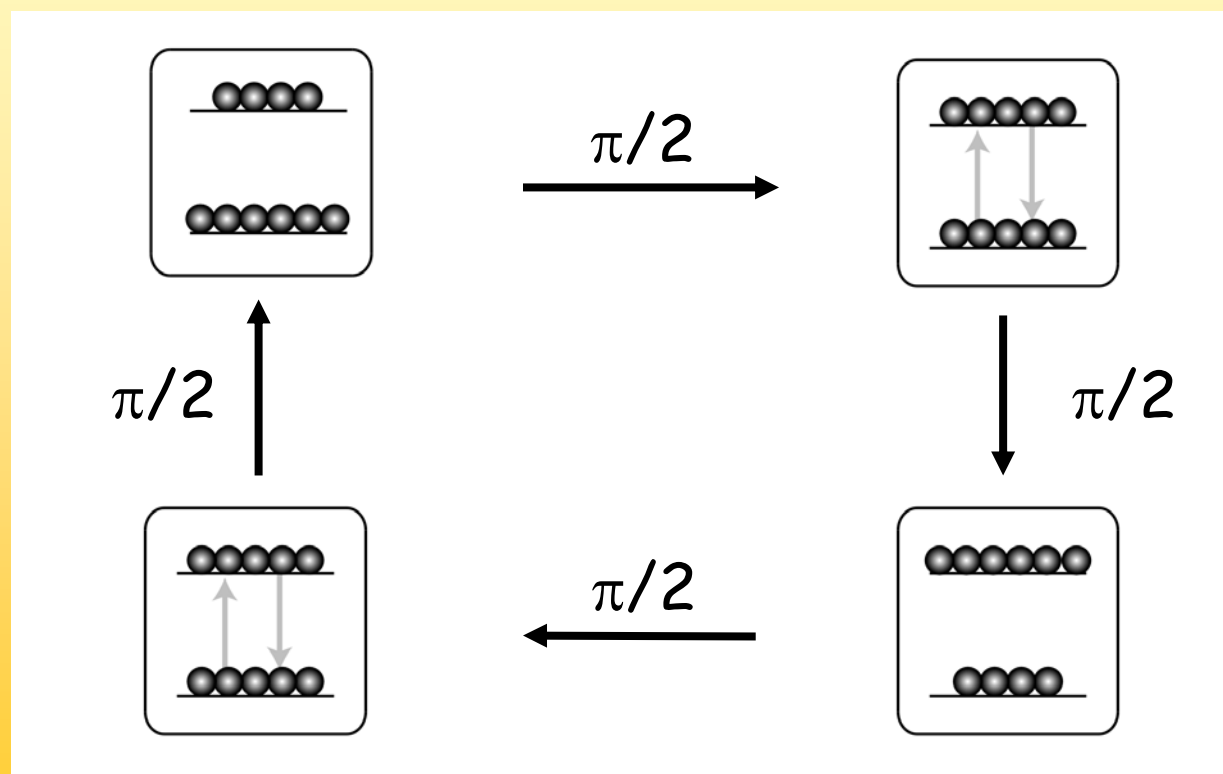
Das rotierende Koordinatensystem

Auch das kann man im Bild der Energieniveaus darstellen, man erreicht am Ende eine Inversion der Besetzung



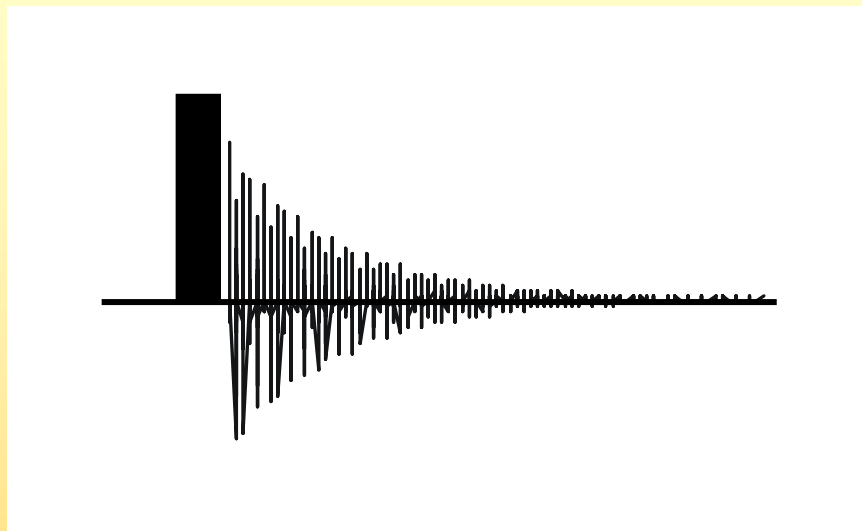
Das rotierende Koordinatensystem

Und so kann man die Magnetisierung im Kreis drehen bis Inhomgenität das Signal verschwinden lässt



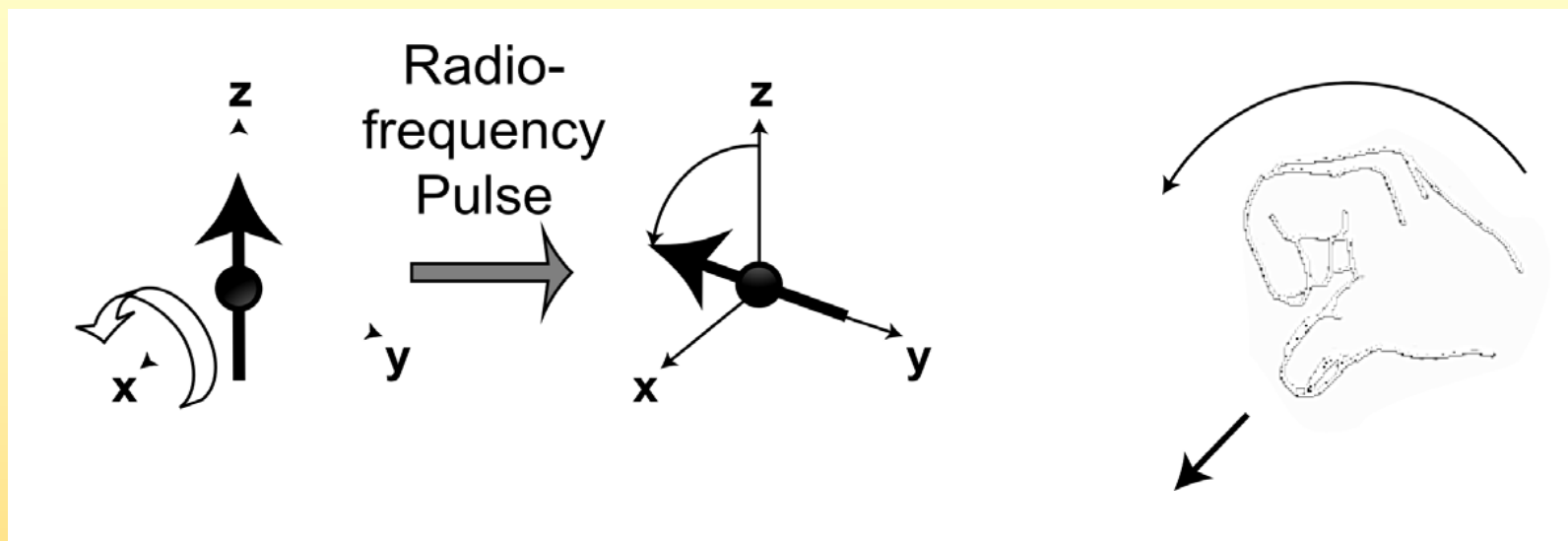
Detektion des Signals

Detektion des Signals



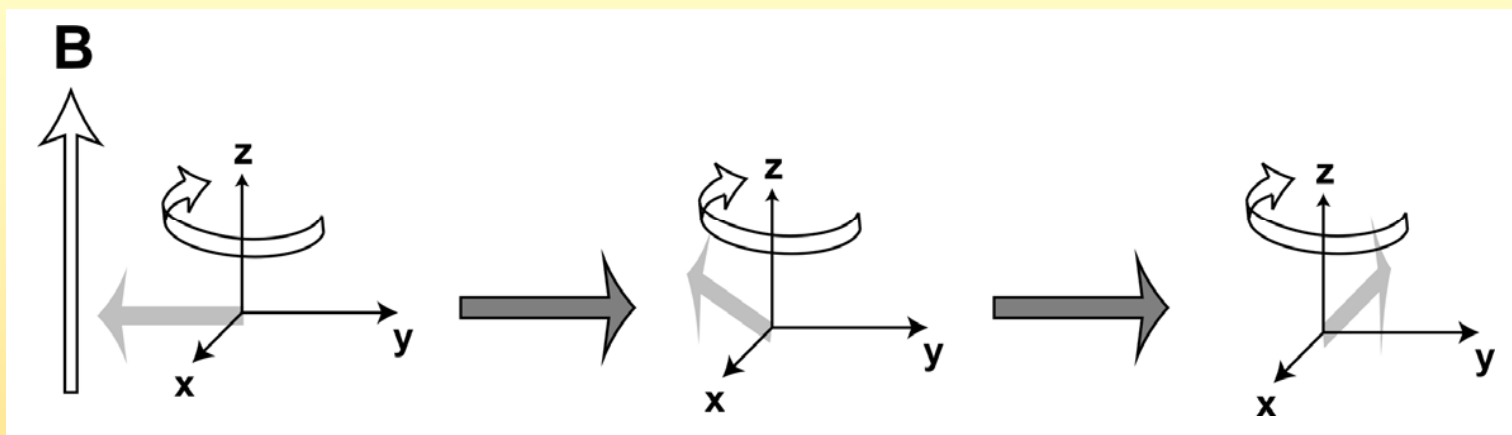
Das FT Experiment besteht also zunächst
aus einem Radiofrequenzpuls, der die
Magnetisierung dreht

Detektion des Signals



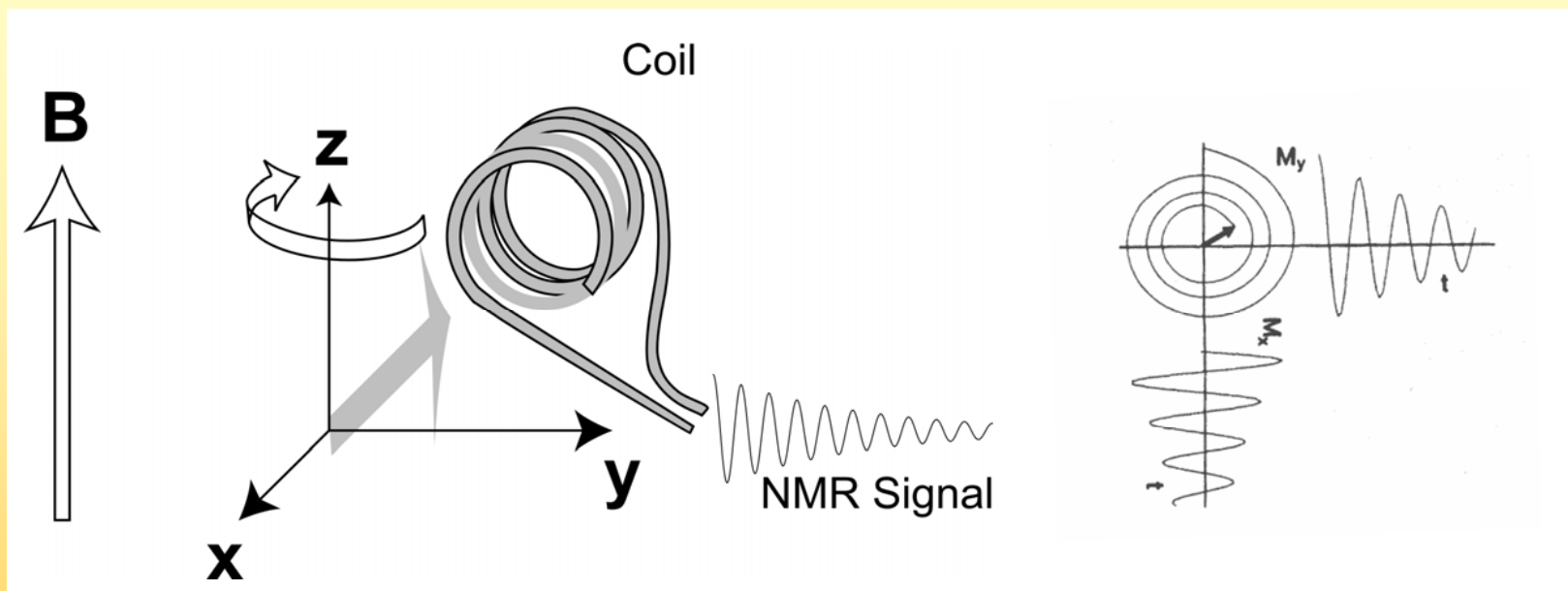
Die Drehung führt die Magnetisierung von der z-Richtung in die x,y Richtung

Detektion des Signals



Wird der Puls nach 90° abgeschaltet, ist wieder das statische Magnetfeld das entscheidende, die Spins führen wieder ein Präzession um dieses Feld durch, aber mit ihrer neuen Orientierung

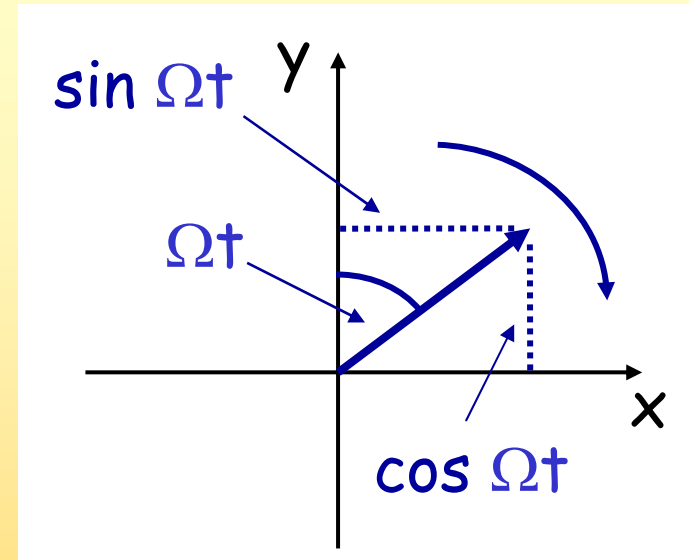
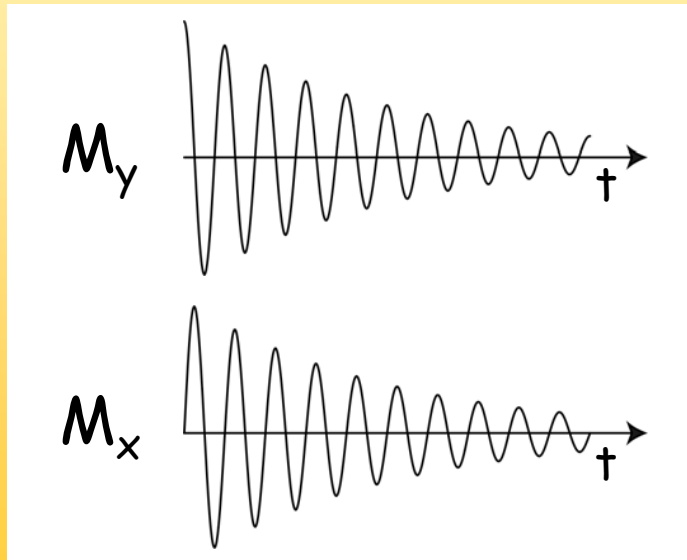
Detektion des Signals



Die Präzession induziert einen Strom in der Detektionsspule, das resultierende Signal wird aufgezeichnet

Detektion des Signals

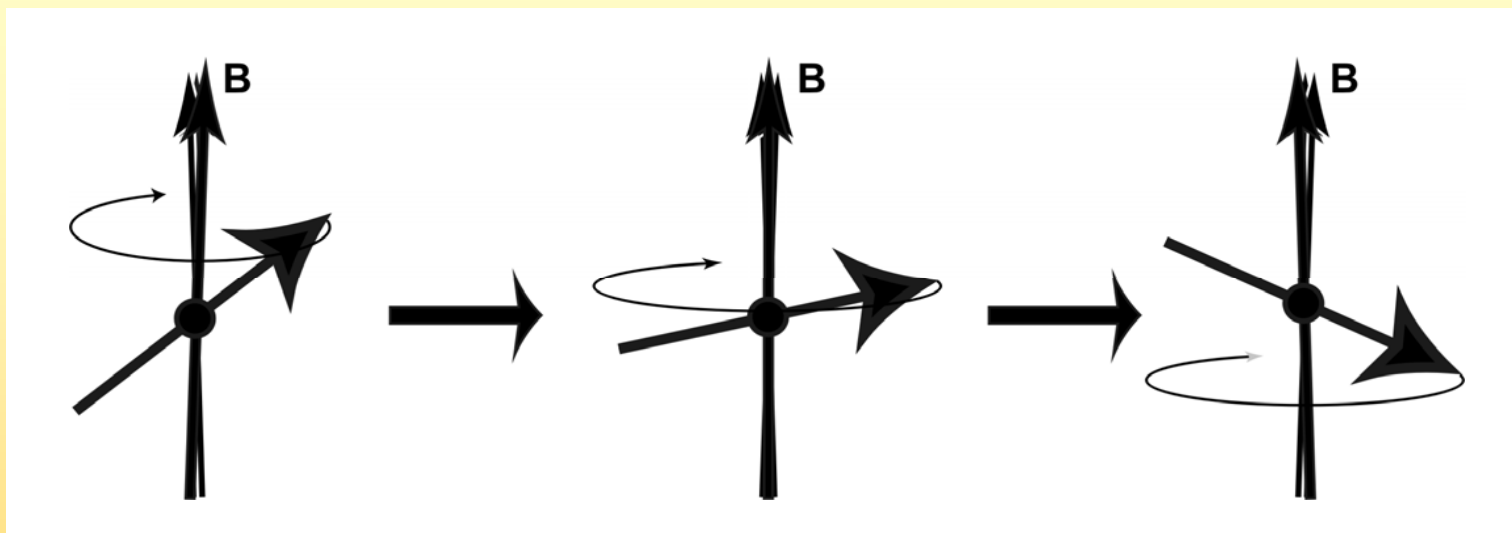
Entlang der x und y Achse
ergeben sich Sinus und
Cosinus Funktionen



$$M_y = \cos \Omega t \exp(-t/T_2)$$

$$M_x = \sin \Omega t \exp(-t/T_2)$$

Detektion des Signals



Zusätzlich kehrt das System wieder in den Ausgangszustand zurück, es "relaxiert", was durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird:

$$M_{x,y} \sim \exp(-t/T_2)$$

Detektion des Signals

Beide Signale werden aufgezeichnet,
(warum wird später klar)
es ergibt sich ein komplexes Signal

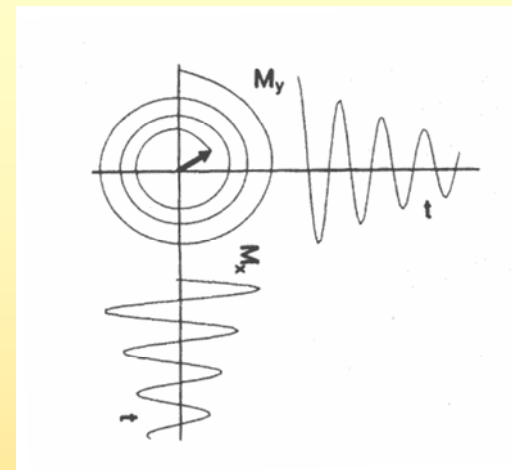
$$M = M_y + i M_x$$

$$M = \exp(i\Omega t) \exp(-t/T_2)$$

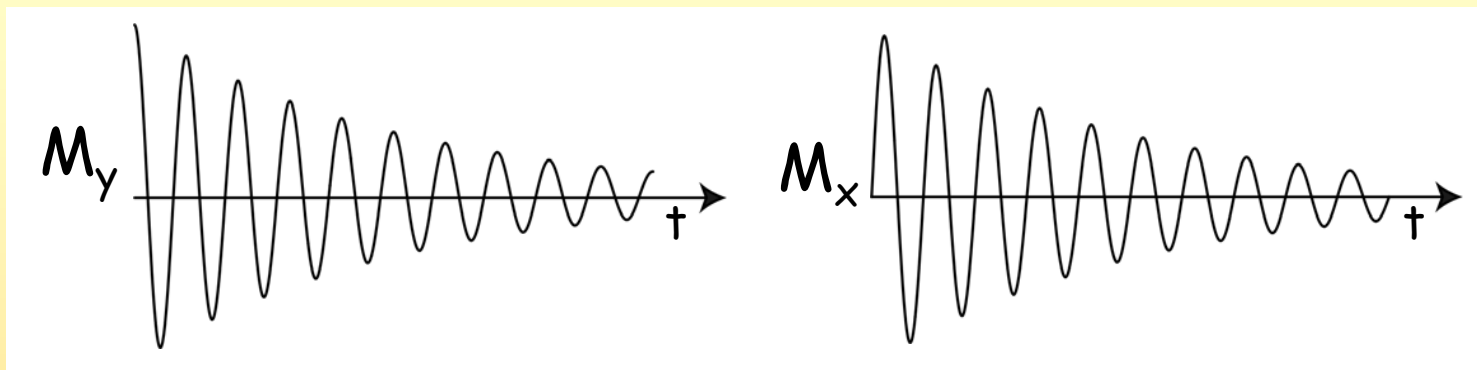
Dabei werden zum ersten mal die berühmten "Euler-Gleichungen" verwendet

$$\exp(i\alpha) = \cos\alpha + i \sin\alpha$$

$$\exp(-i\alpha) = \cos\alpha - i \sin\alpha$$



Detektion des Signals



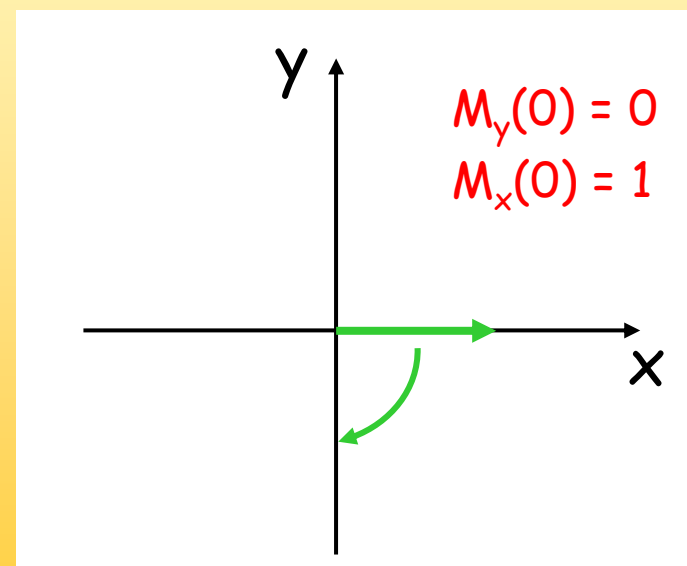
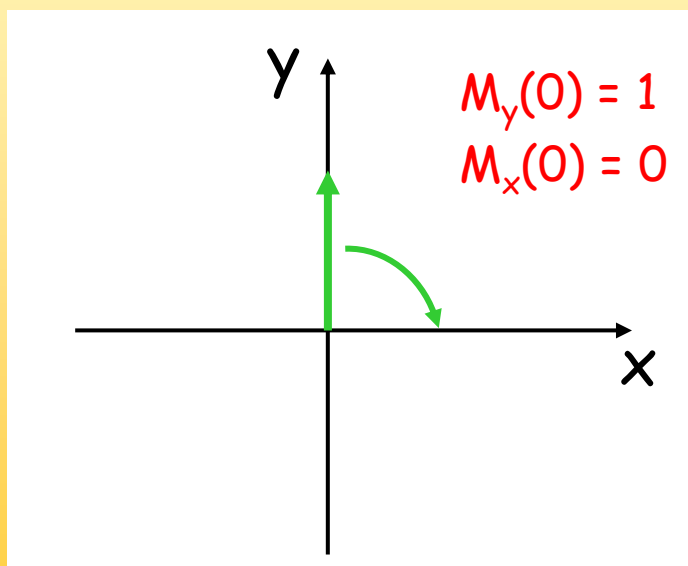
$$M_y = \cos \Omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad M_x = \sin \Omega_0 t \exp(-t/T_2)$$

$$M = M_y + i M_x = [\cos \Omega_0 t + i \sin \Omega_0 t] \exp(-t/T_2)$$

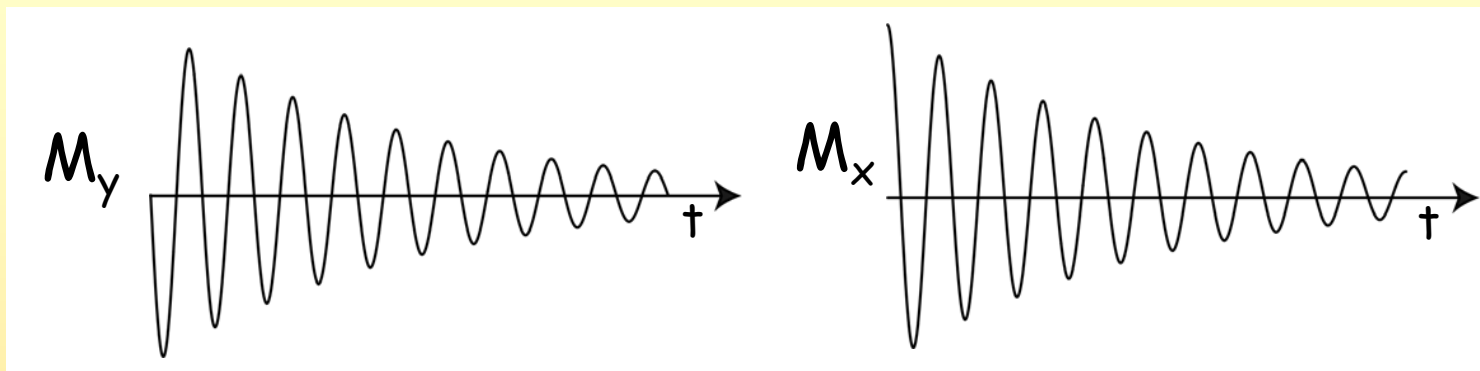
$$M = \exp(i\Omega_0 t) \exp(-t/T_2)$$

Detektion des Signals

Eben lag der Startpunkt bei $M_y = 1$ und $M_x = 0$,
das muss aber nicht so sein



Detektion des Signals



$$M_y = -\sin \Omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad M_x = \cos \Omega_0 t \exp(-t/T_2)$$

$$M_y = -\sin \Omega_0 t \exp(-t/T_2) = \cos(\Omega_0 t + \pi/2) \exp(-t/T_2)$$

$$M_x = \cos \Omega_0 t \exp(-t/T_2) = \sin(\Omega_0 t + \pi/2) \exp(-t/T_2)$$

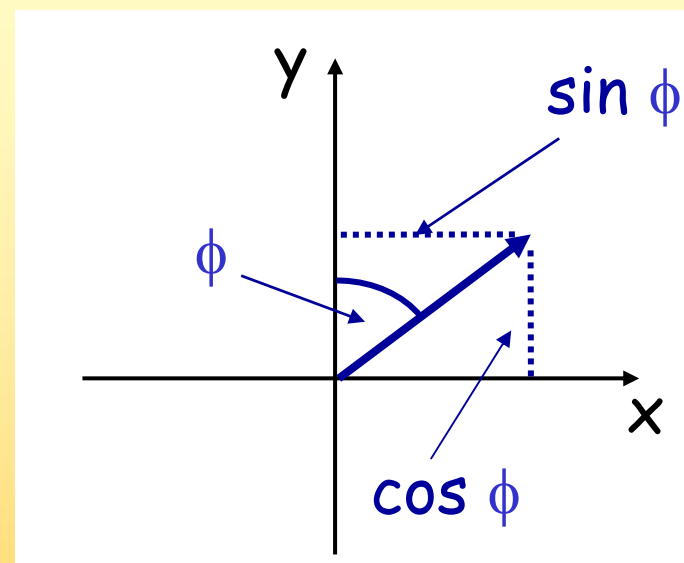
$$M = M_y + i M_x$$

$$M = \exp(i\Omega_0 t + \pi/2) \exp(-t/T_2)$$

$$M = \exp(\pi/2) \exp(i\Omega_0 t) \exp(-t/T_2)$$

Detektion des Signals

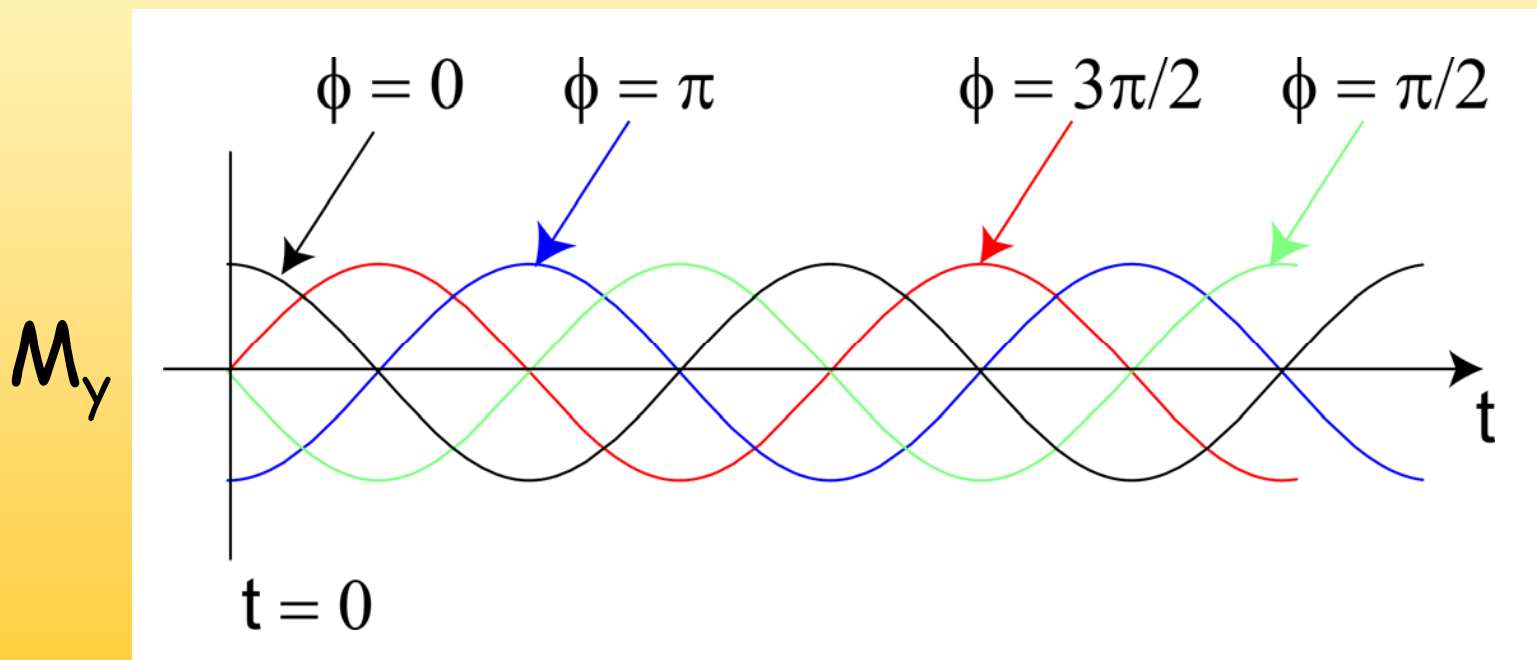
Die Startposition der Magnetisierung und die Lage der Detektionsachsen sind also variabel, das Signal hat eine Phase



$$M = \exp(i\phi) \exp(i\Omega_0 t) \exp(-t/T_2)$$

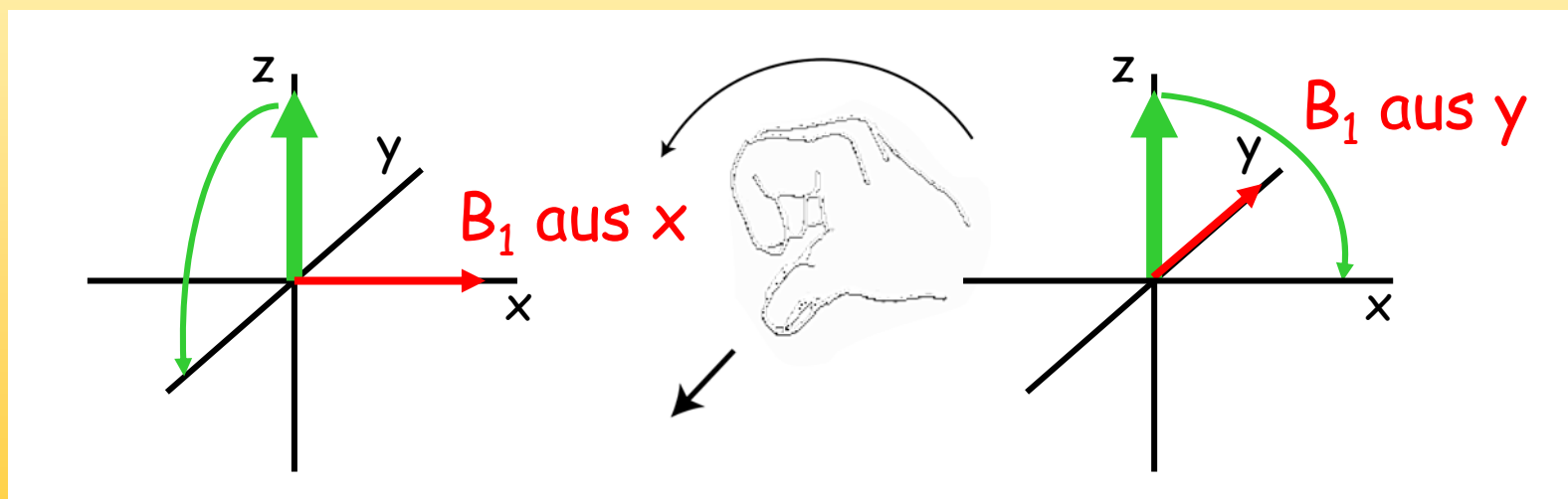
Detektion des Signals

Die Phase gibt an, an welchem Punkt der Wellenfunktion das Signal beginnt



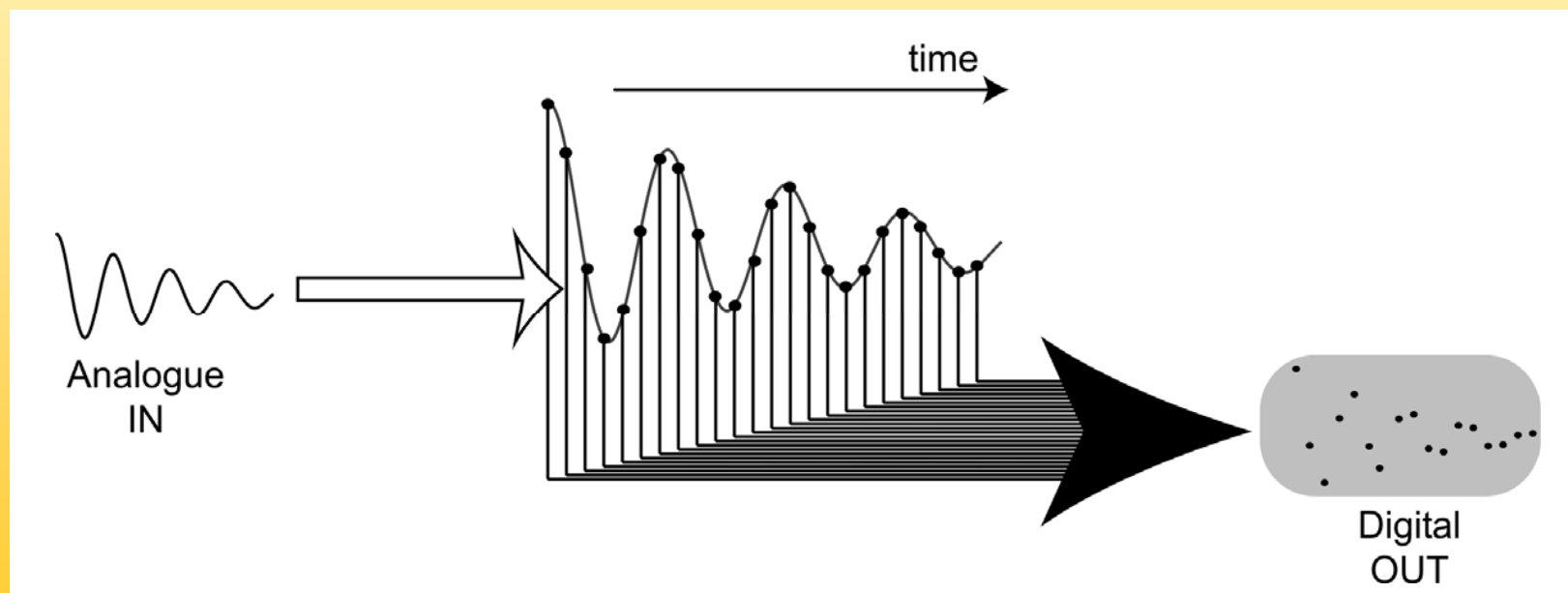
Detektion des Signals

Die Phase des Signals kann durch die Wahl der Pulsphase beeinflusst werden, sie wird aber auch durch die Elektronik beeinflusst (z.B. Kabellängen)



Detektion des Signals

Zur Verarbeitung des Signals muss es in eine computergerechte Form gebracht werden, dazu wird ein Analog-Digital-Konverter (ADC) verwendet



Detektion des Signals

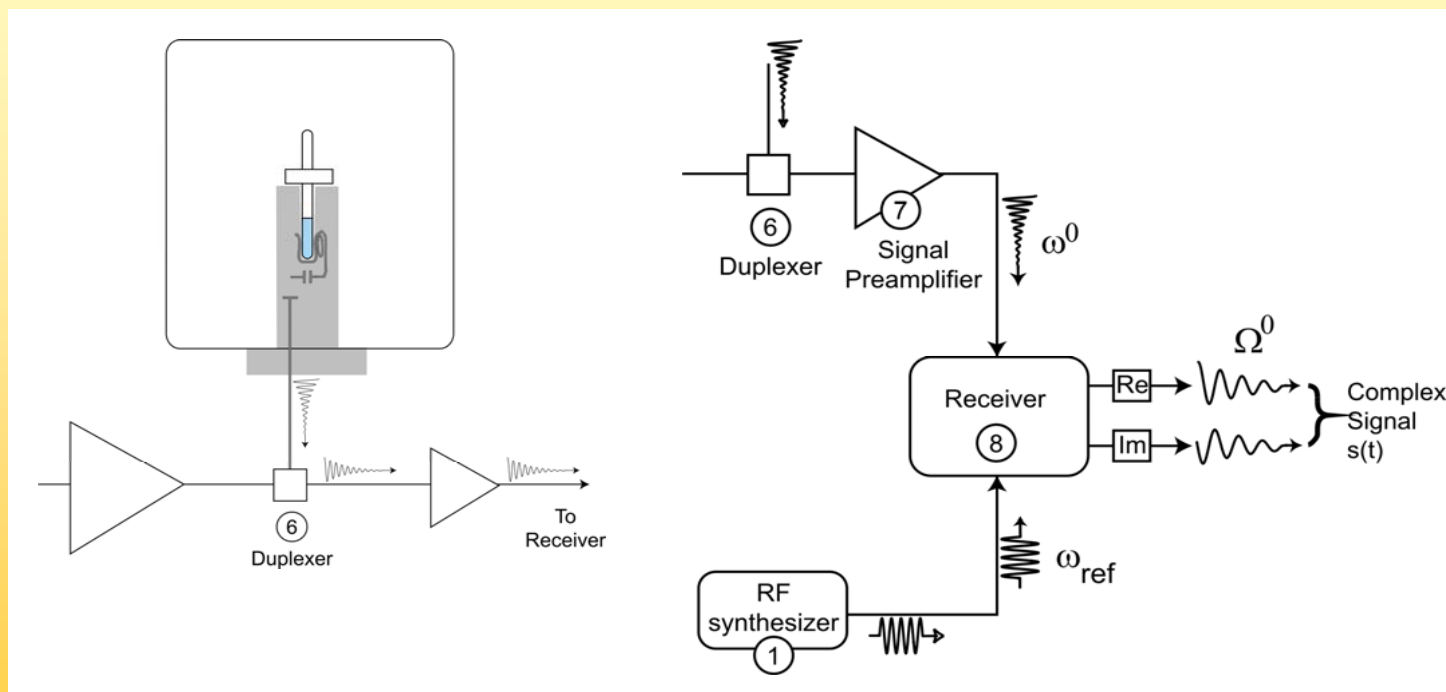
Um ein Digitalisierung technisch zu ermöglichen muss der Frequenzbereich den man digitalisiert möglichst klein sein.

Man subtrahiert daher das gesendete Signal (die Frequenz des Pulses) vom detektierten Signal.

Man setzt die Senderfrequenz in die Mitte der zu erwartenden Resonanzen, dann sind positive und negative Frequenzen möglich (mit/gegen Uhrzeigersinn)

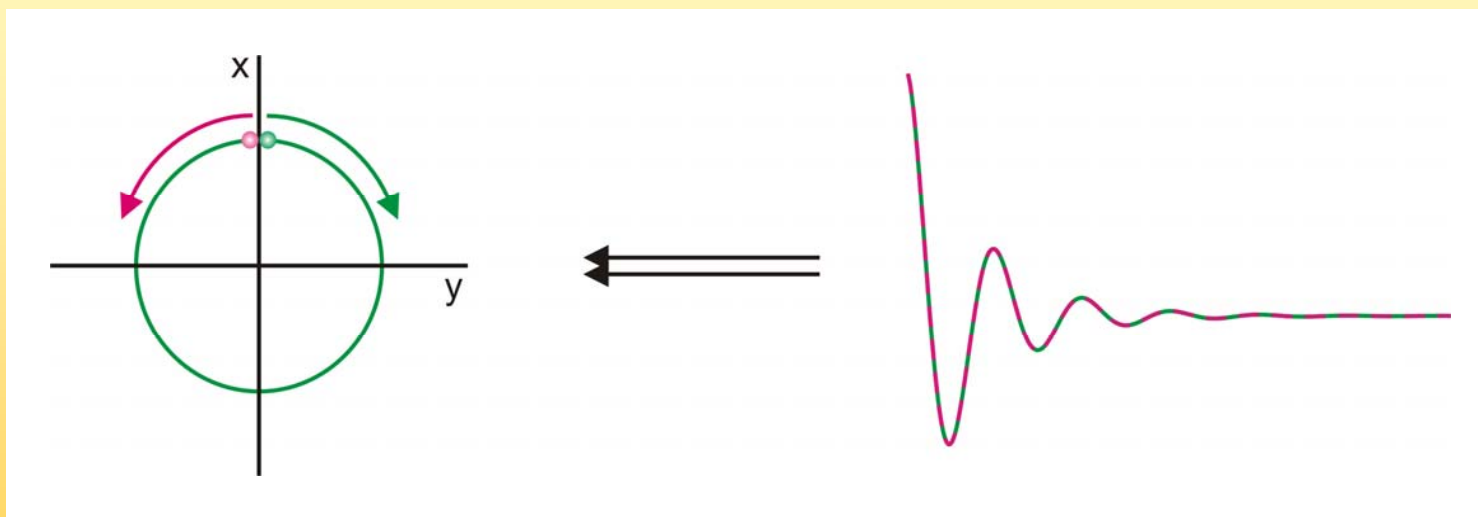
Detektion des Signals

Aufbau der Detektionseinheit



Detektion des Signals

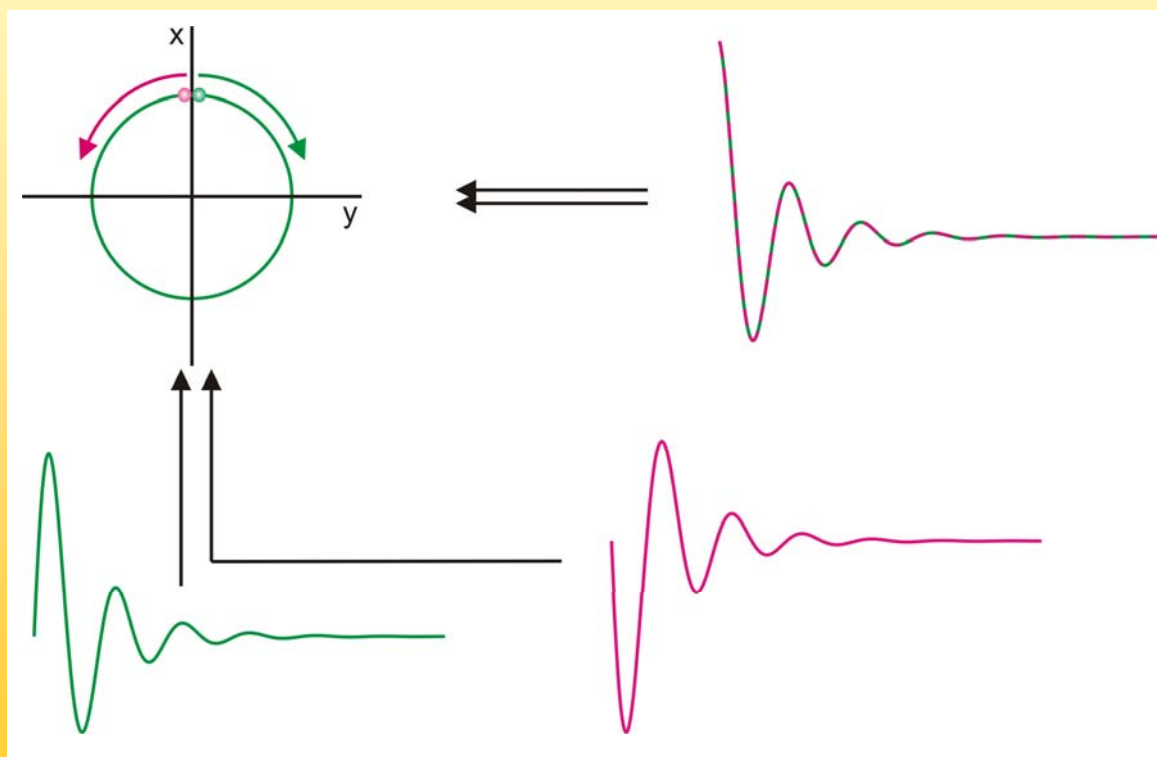
Durch die Aufnahme mit der Mitte des Spektrums als Referenz taucht ein Problem mit dem Vorzeichen auf



Die Drehrichtung der Spins ist nicht mehr so leicht zu unterscheiden

Detektion des Signals

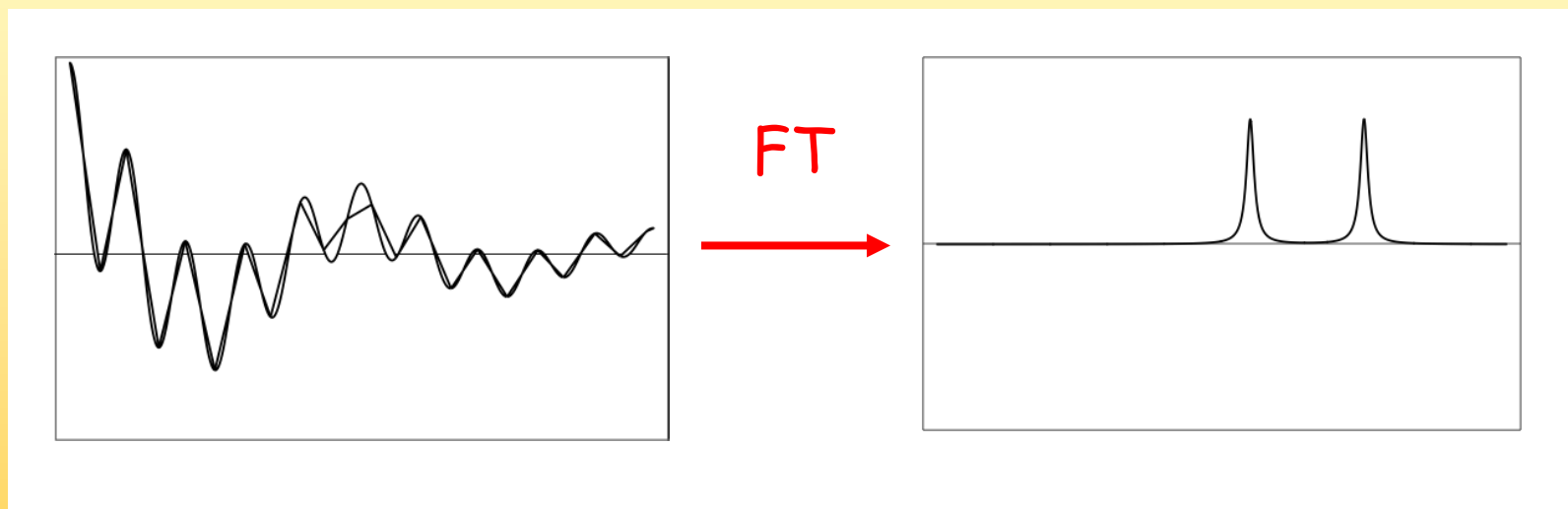
Man löst das Problem durch die Quadraturdetektion, d.h. man nimmt immer zwei Signale auf und erhält einen komplexen Datenpunkt



Die Fourier-Transformation

Die Fouriertransformation

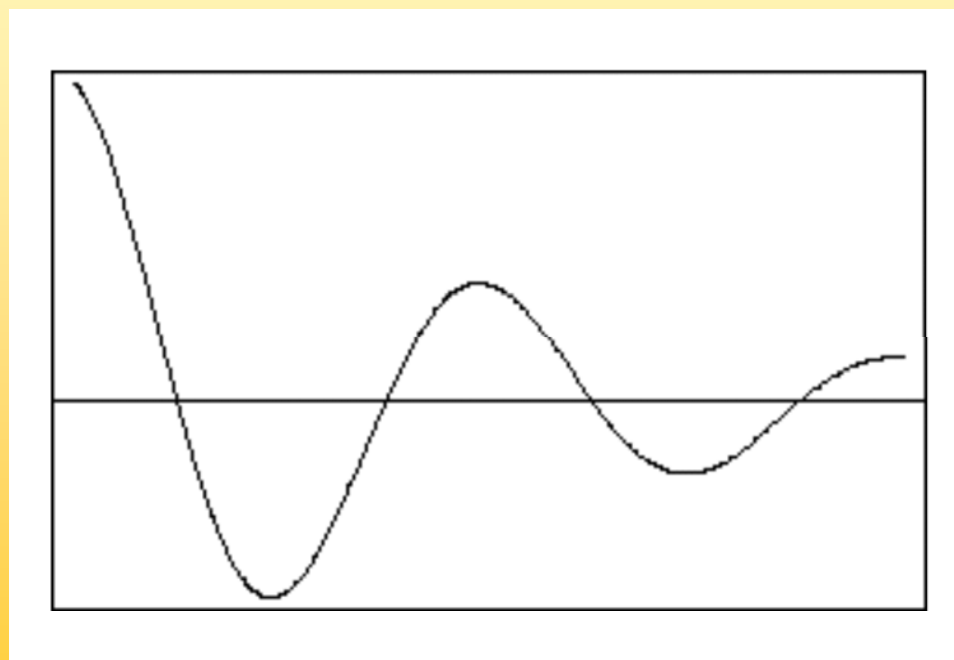
Die FT ermittelt aus dem Signal von überlagerten Schwingungen welche Frequenzen enthalten sind



Wie funktioniert das ?

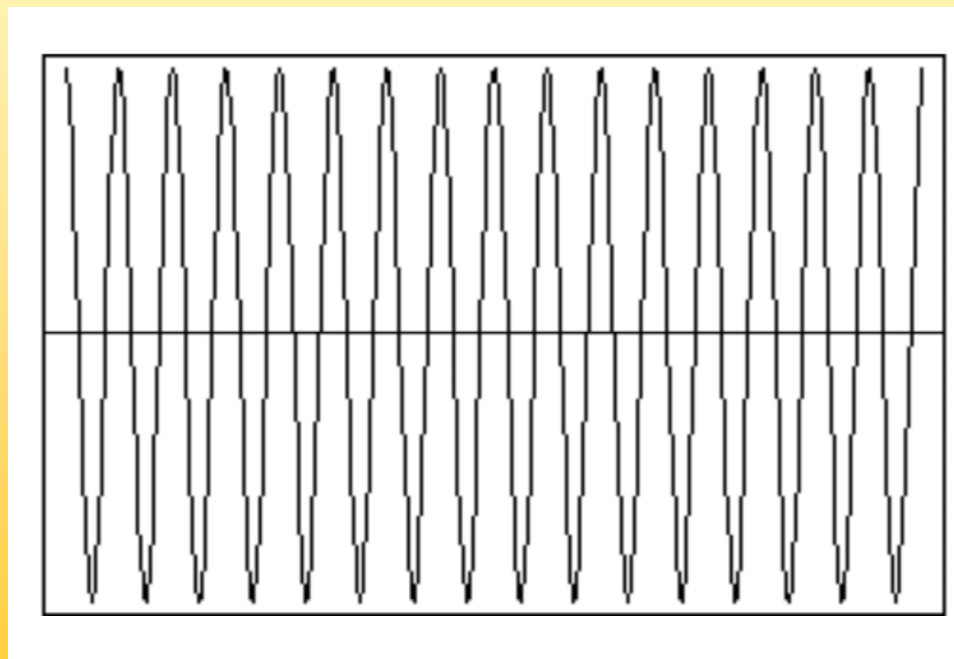
Die Fouriertransformation

Von der folgenden Schwingung soll die Frequenz ermittelt werden



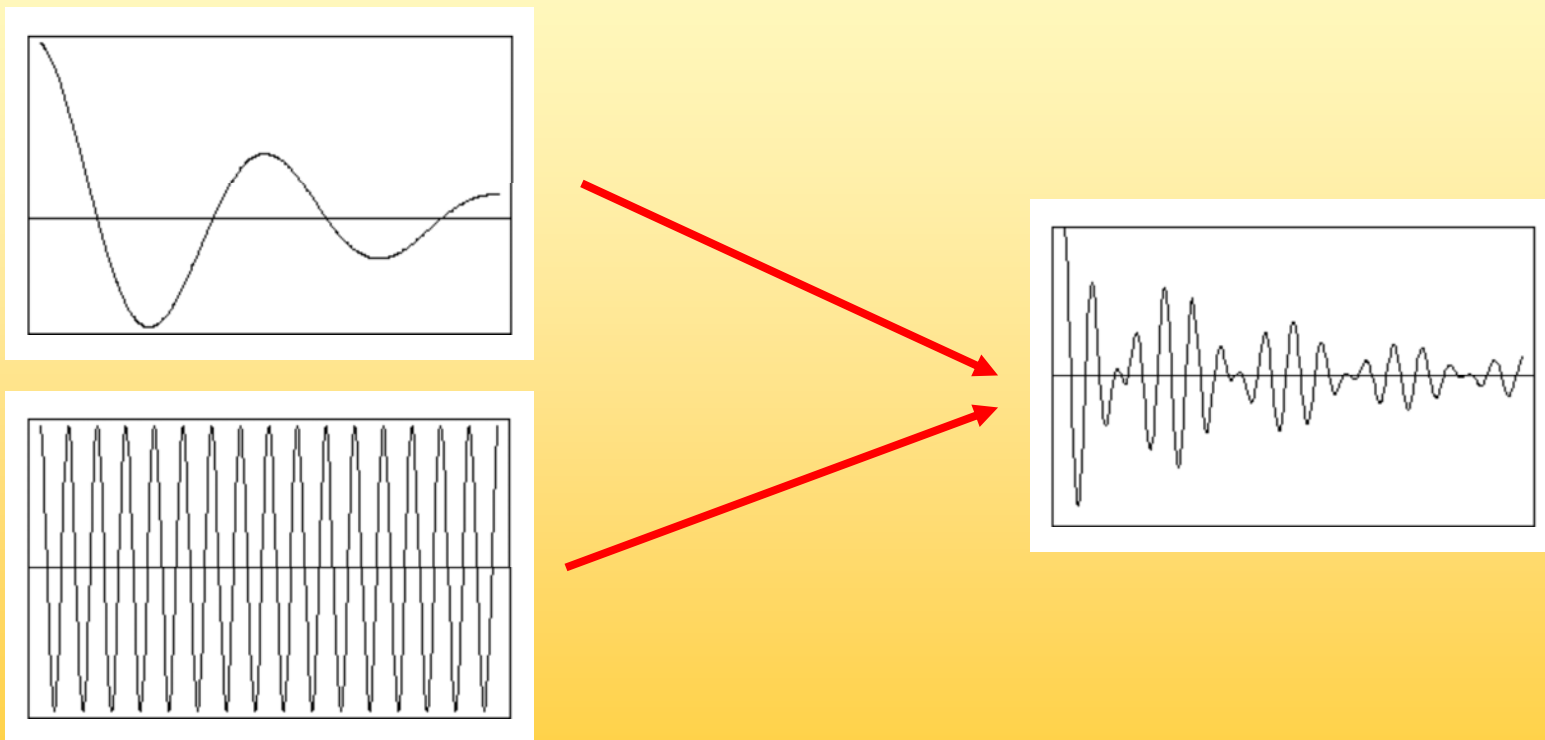
Die Fouriertransformation

Dazu „raten“ wir eine Frequenz und erzeugen das dazugehörige Zeitsignal



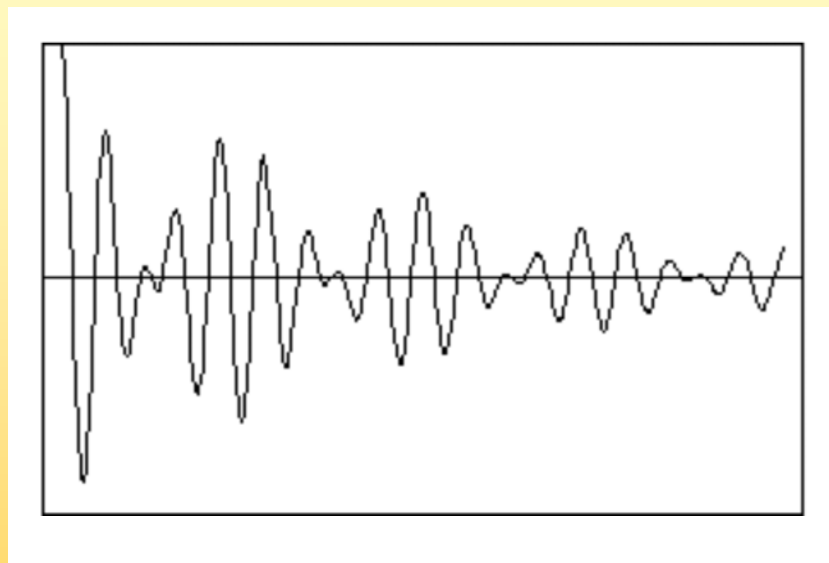
Die Fouriertransformation

Dann werden die beiden miteinander multipliziert



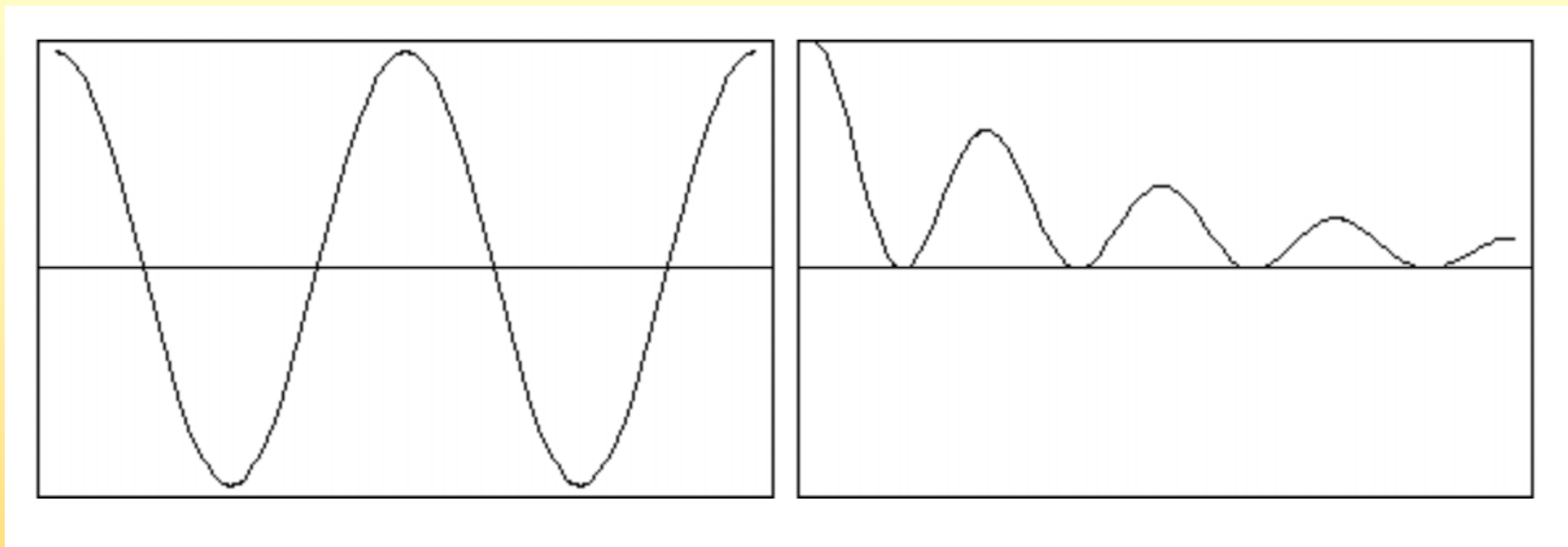
Die Fouriertransformation

Schließlich wird über alle Zeitpunkte aufsummiert



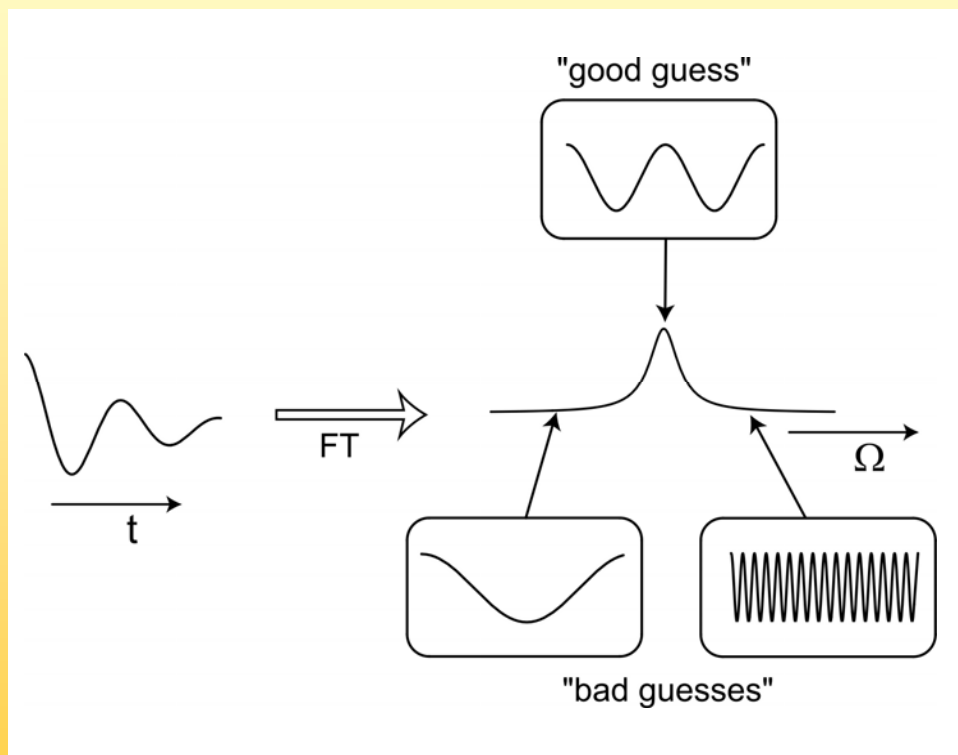
Hier „passt“ die Frequenz nicht, es gibt ähnlich viele positive wie negative Punkte, das Resultat ist nahe 0!

Die Fouriertransformation



Hier „passt“ die Frequenz sehr gut, fast alle Punkte sind größer als null, das Resultat der Summe ist daher auch sehr groß

Die Fouriertransformation



Das machen wir nun ganz systematisch für alle möglichen Frequenzen und erhalten eine Kurve aufgetragen gegen die Frequenz, ein „Spektrum“

Die Fouriertransformation

Die Fouriertransformation ist in Gleichungen am einfachsten mit einem komplexen Signal zu erläutern
Ein komplexes NMR-Signal hat - wie gesehen - die Form

$$s(t) = \exp(i\phi) \exp(i\Omega_0 t) \exp(-t/T_2)$$



Die Fouriertransformation

Wir ignorieren den Phasenfaktor zunächst und führen eine Fouriertransformation durch.

$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} s(t) \exp(-i\Omega t) dt$$

$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} \exp(i\Omega_0 t) \exp(-t/T_2) \exp(-i\Omega t) dt$$

$$S(\Omega) = \frac{1}{(1/T_2) - i(\Omega - \Omega_0)} \quad \text{Lorentzlinie}$$

Eine komplexe Funktion besteht aus Realteil und

Imaginärteil: $S(\Omega) = R(\Omega) + i I(\Omega)$

Die Fouriertransformation

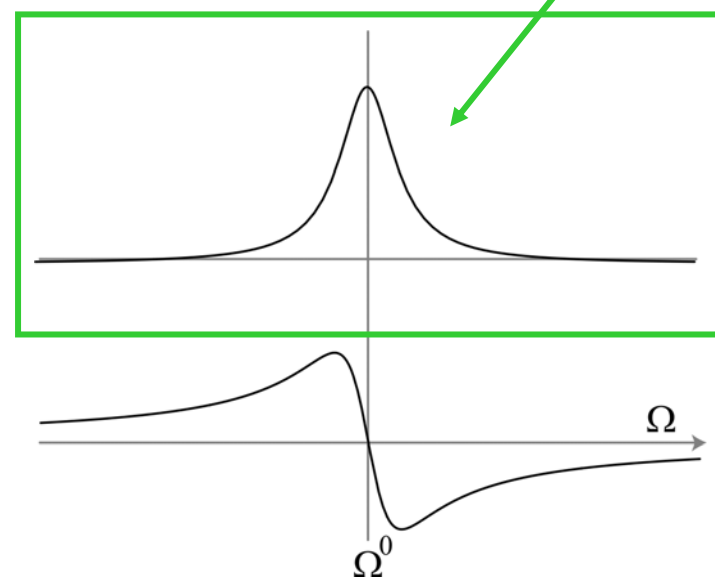
Im einfachsten (besten) Fall ist der Realteil "absorbtiv"
und der Imaginärteil "dispersiv":

$$S(\Omega) = A(\Omega) + i D(\Omega)$$

das wollen
wir sehen

$$A(\Omega) = \frac{(1/T_2)}{(1/T_2)^2 + (\Omega - \Omega_0)^2}$$

$$D(\Omega) = \frac{(\Omega - \Omega_0)}{(1/T_2)^2 + (\Omega - \Omega_0)^2}$$



Die Fouriertransformation

Nun wissen wir aber, daß die Signale eine Phase haben

$$S(\Omega) = [A(\Omega) + i D(\Omega)] \exp(i\phi)$$

$$S(\Omega) = R(\Omega) + i I(\Omega)$$

Dadurch werden Real- und Imaginärteil Mischungen von
(gewünschtem) absorptiven und (unerwünschtem)
dispersiven Signal

$$R(\Omega) = A(\Omega) \cos \phi - D(\Omega) \sin \phi$$

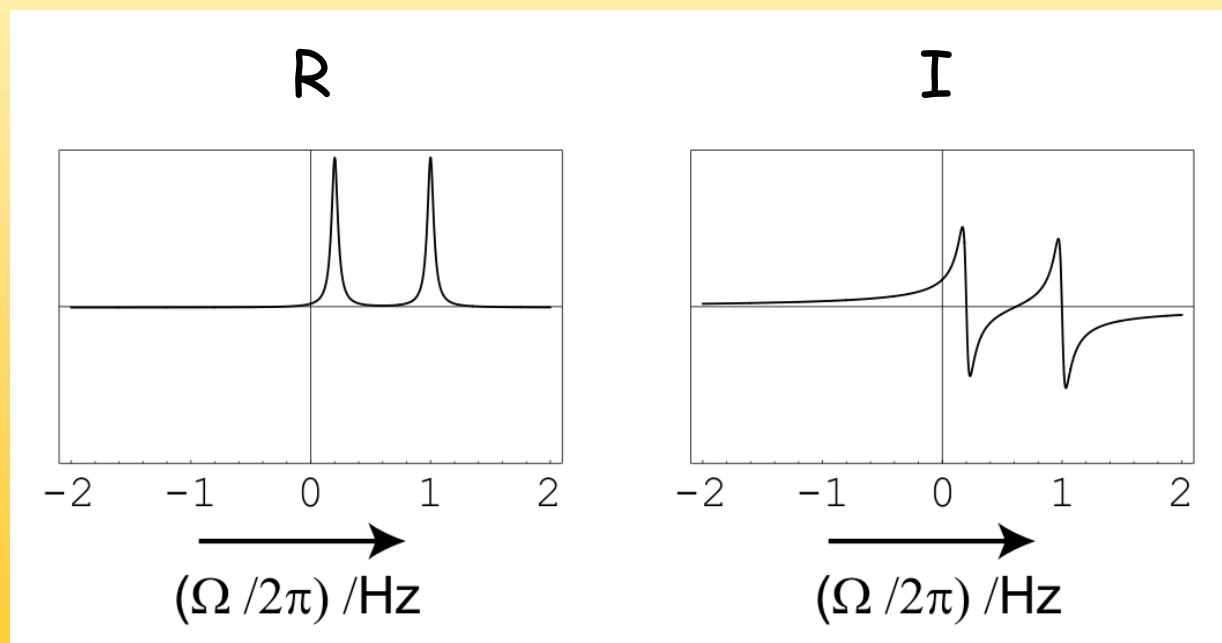
$$I(\Omega) = D(\Omega) \cos \phi + A(\Omega) \sin \phi$$

Die Fouriertransformation

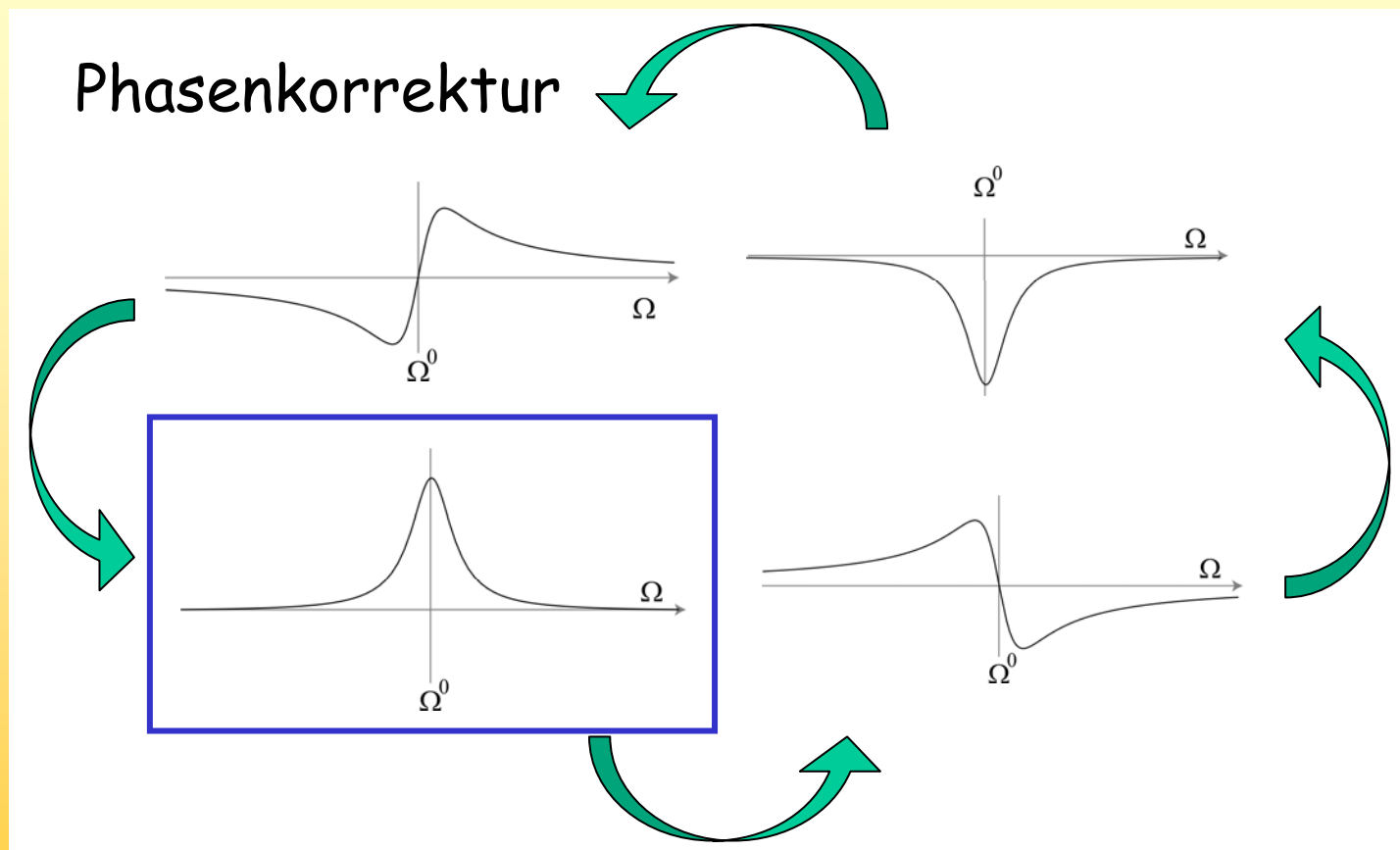
Man korrigiert das über eine Phasenkorrektur

$$A(\Omega) = R(\Omega) \cos \phi + I(\Omega) \sin \phi$$

$$D(\Omega) = I(\Omega) \cos \phi - R(\Omega) \sin \phi$$

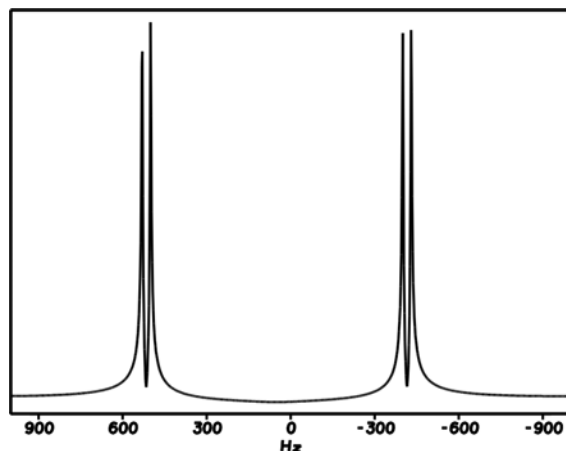
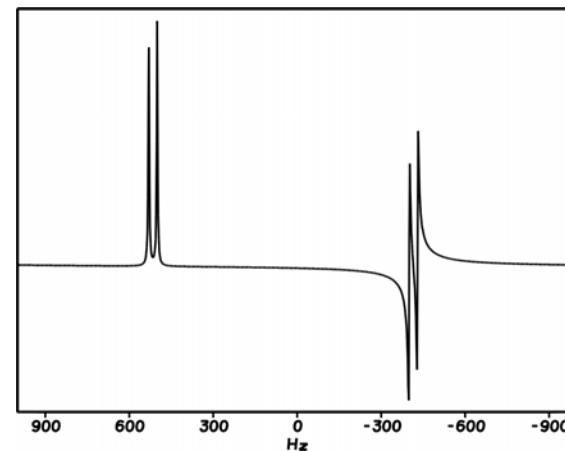
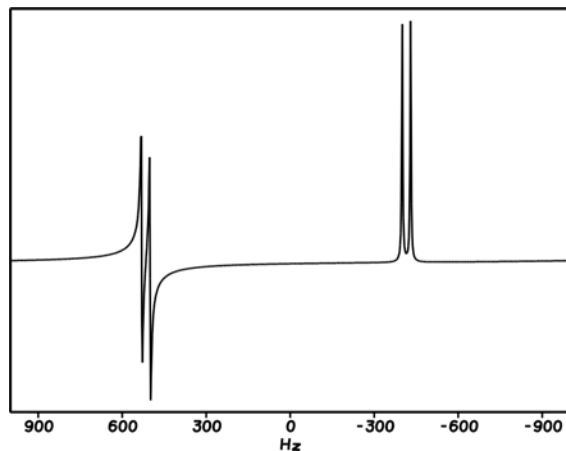


Die Fouriertransformation



Das klappt solange alle Signale die gleiche Phase haben

Die Fouriertransformation



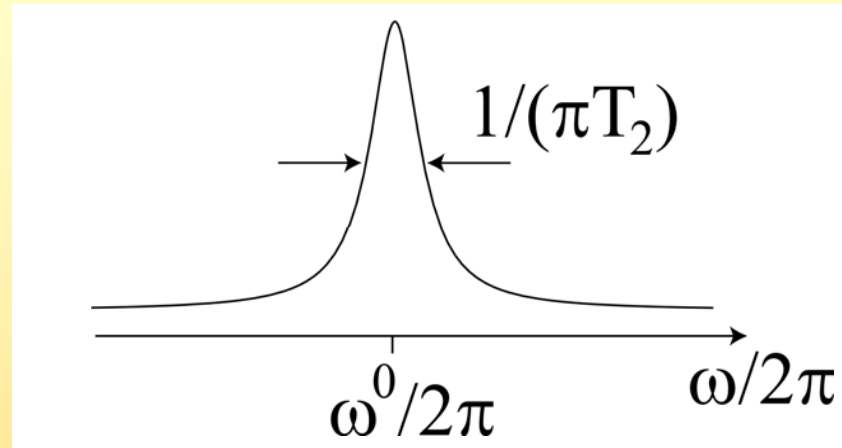
Man erzeugt sonst ein
„Magnitude“ Spektrum

$$S = \sqrt{(R)^2 + (I)^2}$$

oder „Power“ Spektrum

$$S = (R)^2 + (I)^2$$

Die Fouriertransformation



$$s(t) = \exp(i\phi) \exp(i\omega^0 t) \exp(-t/T_2)$$



Die Fouriertransformation

Was ist mit konstanten Faktoren ?

$$s(t) = A \exp(i\phi) \exp(i\omega^0 t) \exp(-t/T_2)$$

$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} s(t) \exp(-i\Omega t) dt$$

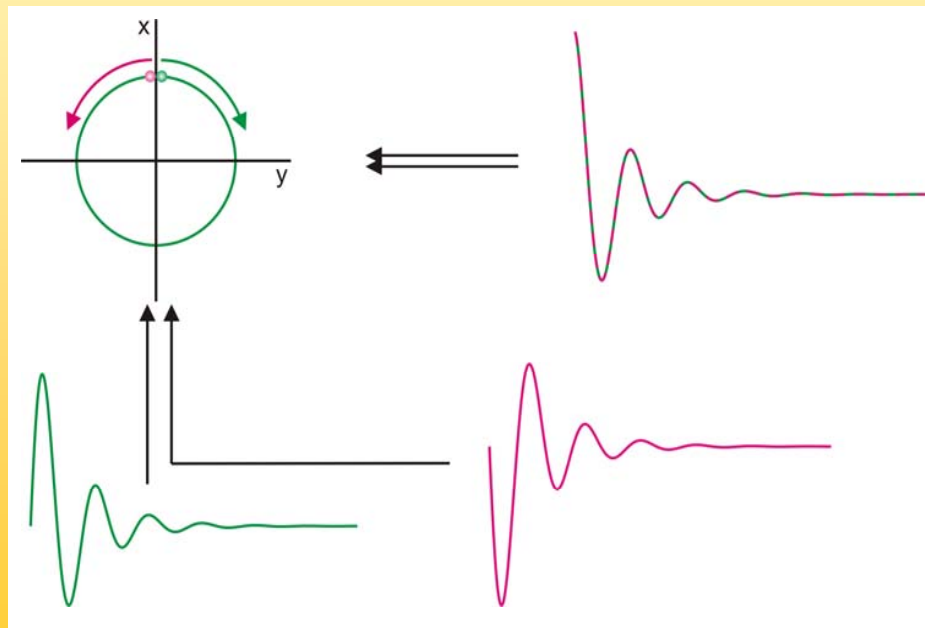
$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} A \exp(i\Omega_0 t) \exp(-t/T_2) \exp(-i\Omega t) dt$$

$$S(\Omega) = \frac{A}{(1/T_2) - i(\Omega - \Omega_0)}$$

Die Fouriertransformation ist eine lineare Operation,
deshalb kann man Spektren integrieren

Die Fouriertransformation

Außer für die Möglichkeit der Phasenkorrektur ist die Aufnahme eines komplexen Signals noch für das Problem der Quadraturdetektion von Bedeutung



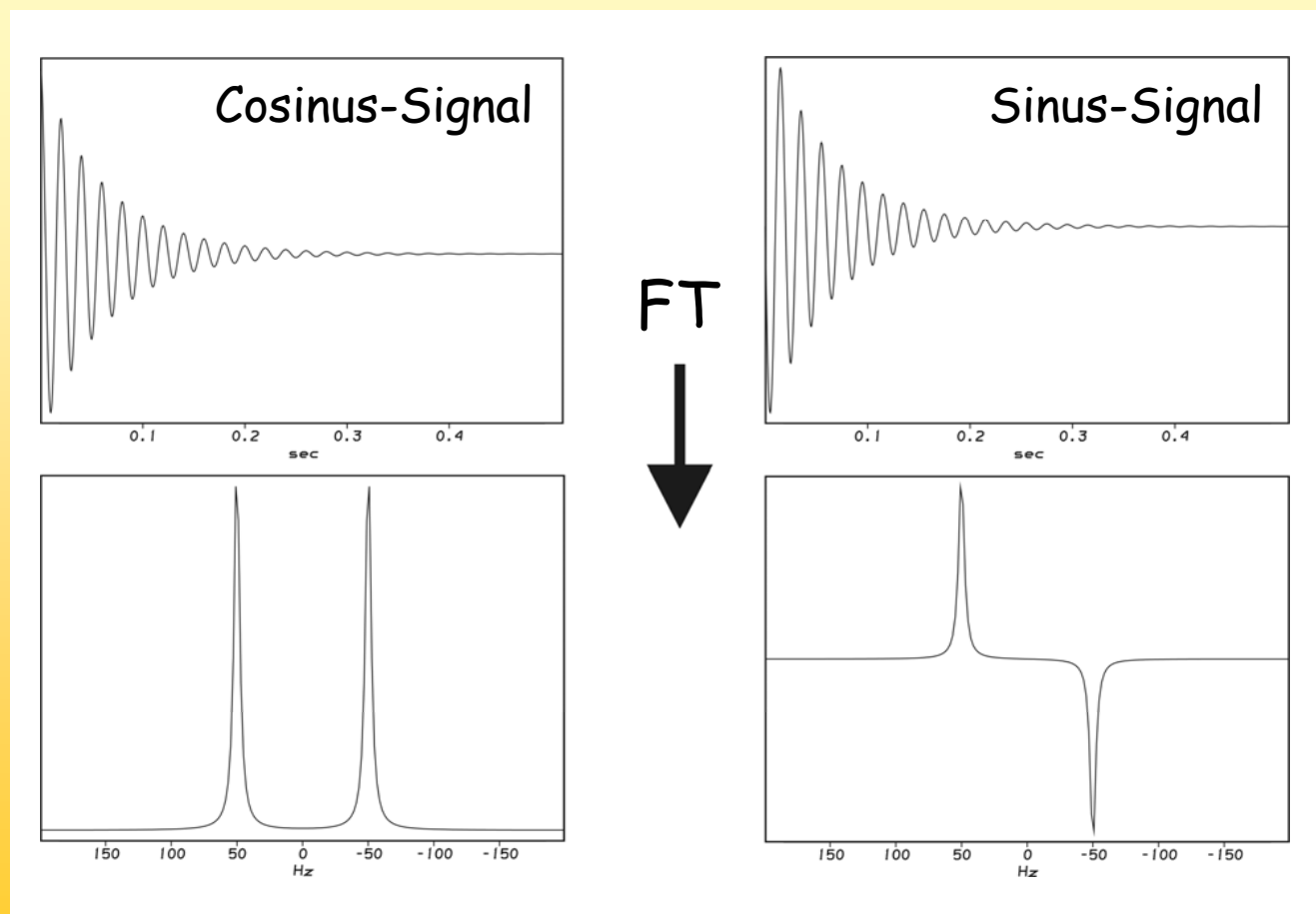
Was wäre wenn wir nur
Cosinus- oder nur Sinus-
Signal aufnehmen
würden ?

$$\cos\alpha = \exp(i\alpha) + \exp(-i\alpha)$$

$$\sin\alpha = \exp(i\alpha) - \exp(-i\alpha)$$

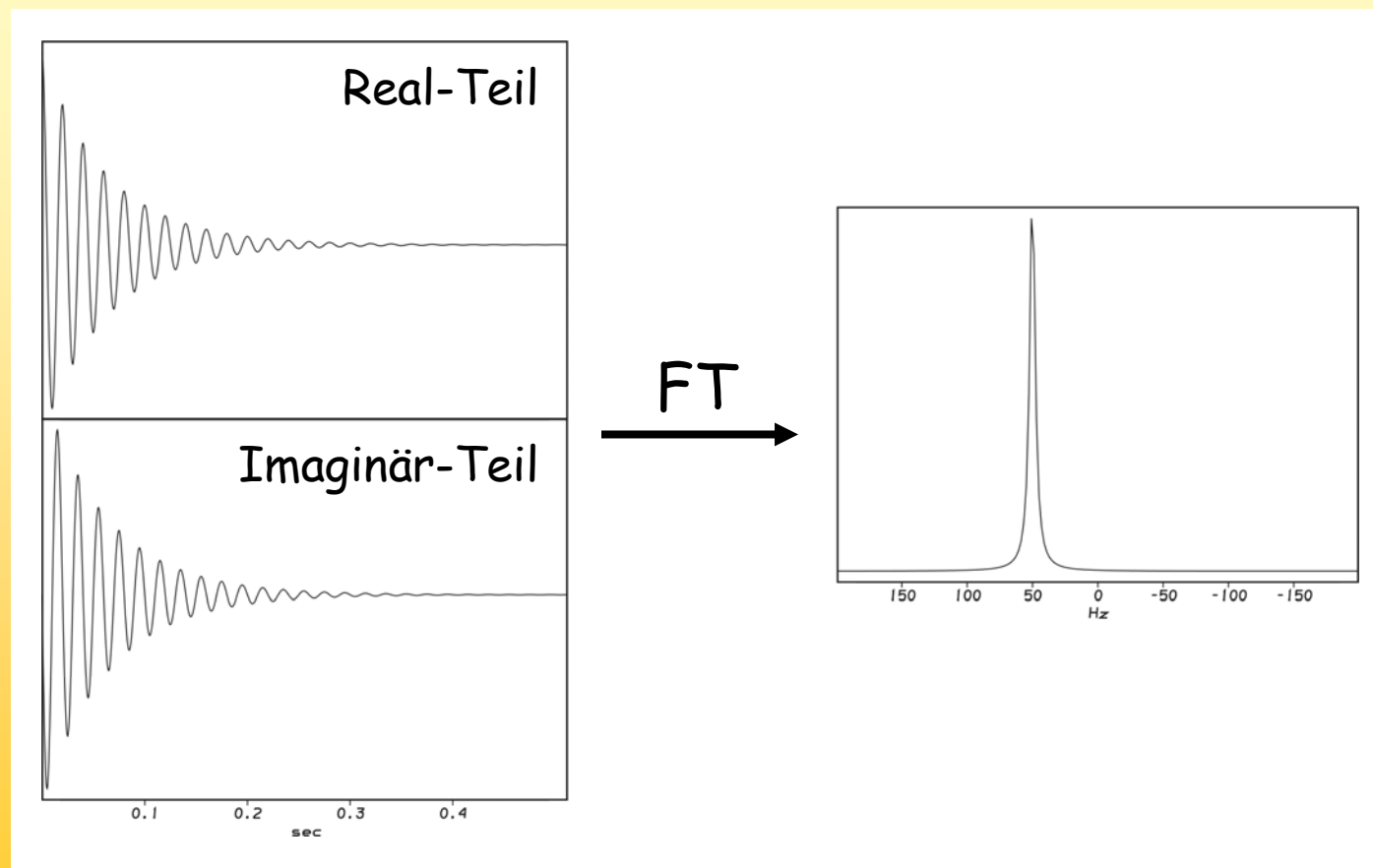
Die Fouriertransformation

Man erhält zwei Signale



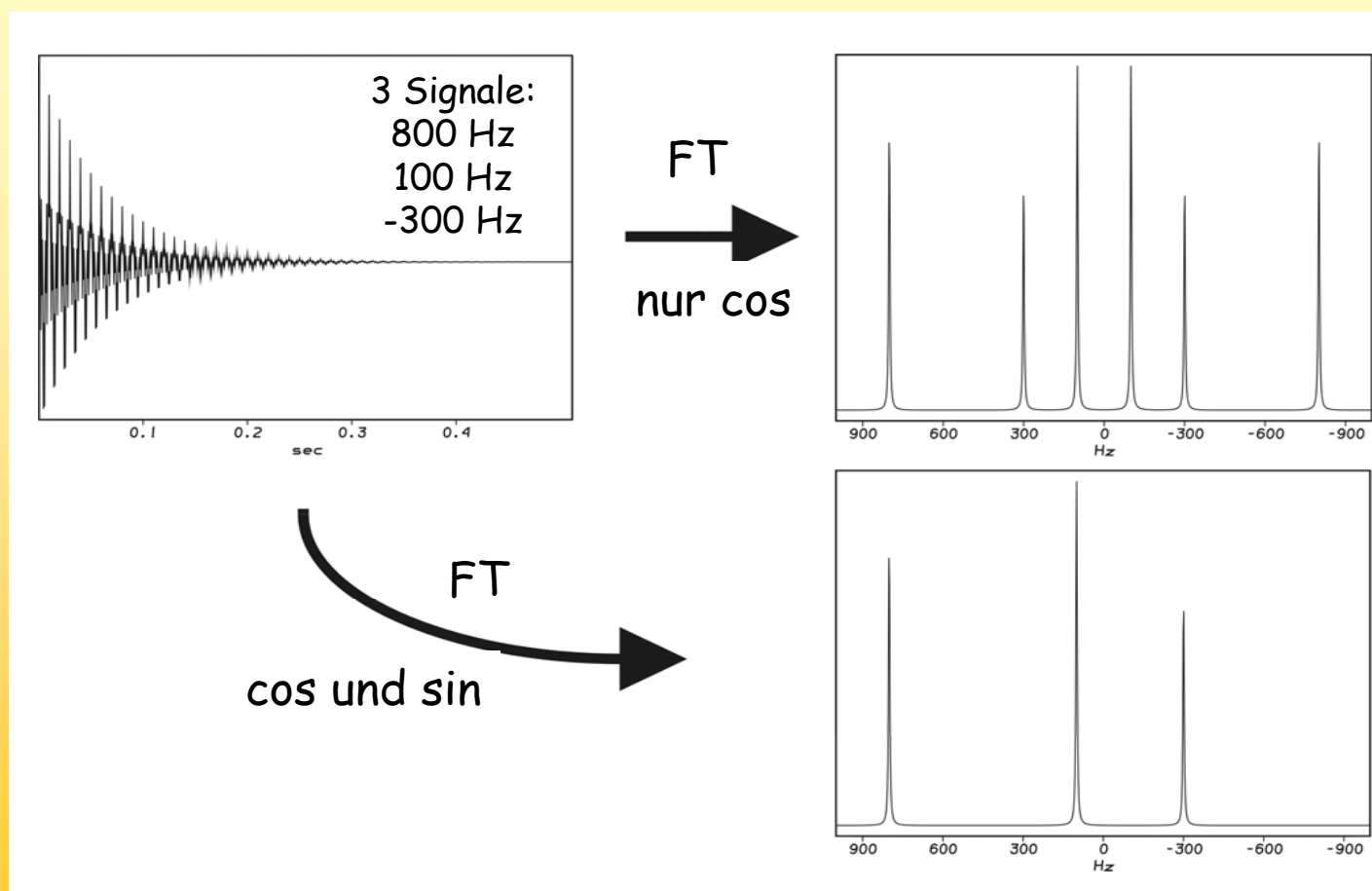
Die Fouriertransformation

Weswegen man die beiden eben kombinieren muss...



Die Fouriertransformation

...um in der Mitte des Spektrums senden zu können



Zusammenfassung

Was haben wir uns heute angeschaut:

Wie kommt es zum Effekt der kernmagnetischen Resonanz

Was passiert mit einer Probe im Magneten

Wie wird ein 1D-Spektrum detektiert und verarbeitet

That's it for today

Nächstes Mal:
NMR-Parameter
Vektormodell
Das NMR-Spektrometer