

3.5 Erweiterungen

3.5.1 Übergang in Eigenbasis des Hamiltonoperators

Wie eingangs dargestellt erfolgt die Berechnung indem man zunächst den Hamiltonoperator aufstellt, ihn diagonalisiert (d.h. Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmt) und diese verwendet, um Dichteoperator und Observable in der Eigenbasis des Hamiltonoperators darzustellen.

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

$$\mathcal{H} V = (\square_j \mathcal{E}_j)$$

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

$$(V^\dagger \mathcal{H} V)_{ij} = (\square_i^* \cdot \square_j) \mathcal{E}_j = \square_{ij} \mathcal{E}_j$$

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.

3.5.2 Analytische Berechnung ohne Matrixdarstellung

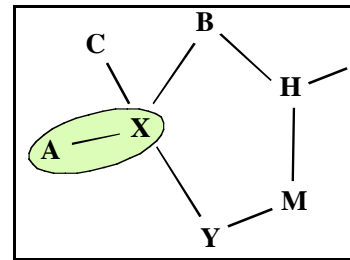
Für größere Spinsysteme wird der Rechenaufwand rasch relativ groß. Wenn der Hamiltonoperator eine geeignete Struktur hat ist es aber auch in beliebig komplizierten Systemen möglich, analytische Resultate zu erhalten, ohne die Matrixdarstellung der Operatoren zu verwenden. Dazu verwendet man Beziehungen 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

$$\mathcal{H} = \square_i \square_i I_{iz} + \square_{ij} J_{ij} I_{iz} I_{jz}.$$

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. Der Hamiltonoperator enthält in diesem Fall zwei Terme, die nicht mit dem Spinoperator A_x vertauschen:

$$\mathcal{H}^A = -\hbar A_z + J A_z X_z.$$



Ohne direkte Berechnung der Matrixdarstellungen erhalten wir aus der Bewegungsgleichung für den Dichteoperator

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

mit Hilfe der Beziehungen

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

können wir somit die analytische Lösung

$$\rho_A(t) = [A_x \cos(\hbar A t) + A_y \sin(\hbar A t)] \cos(J/2 t) + [A_y X_z \cos(\hbar A t) - A_x X_z \sin(\hbar A t)] \sin(J/2 t)$$

völlig ohne explizite Matrixdarstellung.

Das Signal

$$\rho_A = \text{Sp}\{\rho_A(t) A_x\} = \cos(\hbar A t) \cos(J/2 t)$$

enthält nur den Beitrag des ersten Terms, da alle anderen zur Observablen A_x orthogonal sind. Diese Methode lässt sich noch auf wesentlich komplexere Systeme ausweiten, wie z.B. Proteine mit mehreren 100 Spins. 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 für isotrope Flüssigkeiten zum Normalfall geworden.

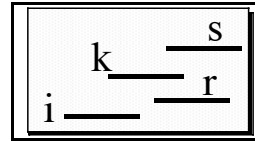
3.5.3 2D Spektroskopie: Motivation und Grundlagen

Wenn man spektrale Information als Funktion von zwei unabhängigen Frequenzvariablen darstellt, erhält man ein zweidimensionales oder 2D Spektrum. 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

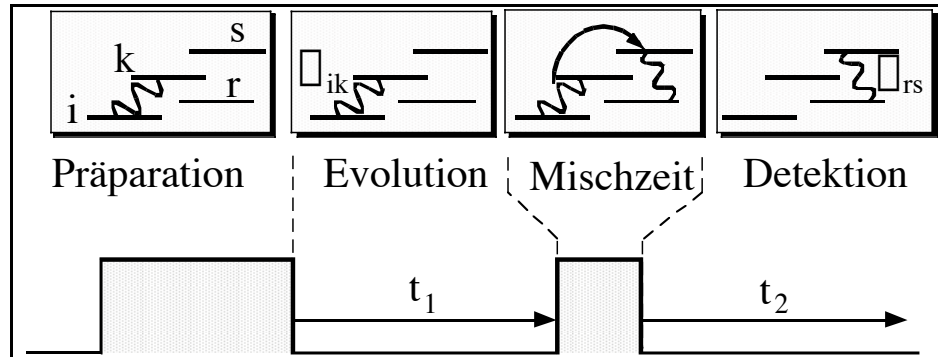
- die vorhandene Information leichter zu analysieren und / oder
- mehr Information ins Spektrum zu bringen.

Zweidimensionale Spektren werden praktisch ausschließlich im Zeitbereich aufgenommen. Man misst in diesem Fall das Signal zunächst als Funktion von zwei unabhängigen Zeiten und führt dann eine zweidimensionale Fouriertransformation bezüglich dieser beiden Zeiten durch, um das entsprechende Spektrum im Frequenzbereich zu erhalten.

Um zu sehen wie ein 2D Spektrum entsteht betrachten wir zunächst ein abstraktes quantenmechanisches 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, \dots . 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 \mathcal{H}_E . Die Kohärenz zwischen den Zuständen i und k erwirbt dabei einen Phasenfaktor

$$\rho_{ik}(t_1) = \rho_{ik}(0) e^{-i\Delta_{ik}t_1} \quad \Delta_{ik} = (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_k)/\hbar.$$

Berücksichtigen wir auch die Relaxation so erhalten wir den Endzustand als

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

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 $e^{-i\Delta_{ik}t_1}$ erhalten, d.h. die Kohärenz im Übergang $r-s$ hat zu Beginn der Detektionszeit die Form

$$\rho_{rs}(t_1; 0) = \rho_{ik} \rho_{rs,ik} \rho_{ik}(0) e^{-(i\Delta_{ik} + \Gamma_k)t_1}.$$

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

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

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

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

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

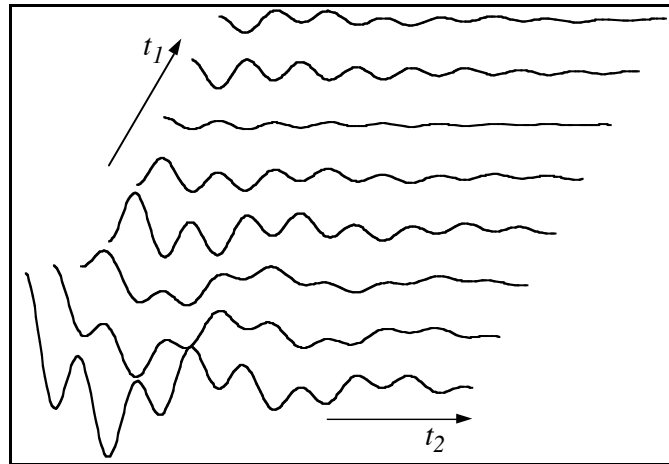
Dies ist das Signal, welches in einem 2D Experiment als Funktion der beiden Zeiten t_1 , t_2 gemessen wird.

3.5.4 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. Die horizontal verlaufende Variable t_2 ist die Zeit, welche während der Datenaufnahme läuft.

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 .



Der FID ist dann

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

Der erste Term entspricht einer Kohärenz, welche während der Evolutionszeit im Übergang ik lokalisiert war, während der Detektionszeit im Übergang rs. Der zweite Term befand sich während beider 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:

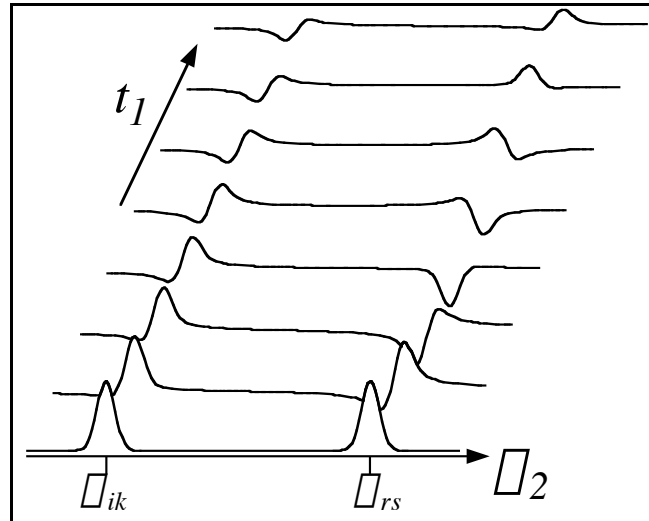
$$f(\omega_1, \omega_2) = \int \int dt_1 dt_2 e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_2 t_2} s(t_1, t_2) = \int \int dt_1 dt_2 e^{i\omega_1 t_1} sf(t_1, \omega_2) .$$

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 :

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

Hier stellt $g(\omega_2 - \omega_{ab})$ eine komplexe Lorentzlinie dar, welche um die Frequenz ω_{ab} 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.

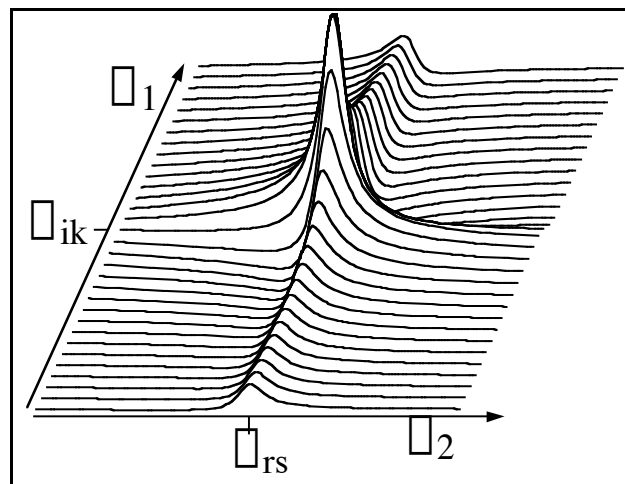


Das zweidimensionale Spektrum erhalten wir nach einer zweiten Fouriertransformation $t_1 \rightarrow \omega_1$. Die vier Signalkomponenten können jeweils durch eine zweidimensionale Linienform der Art

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

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.

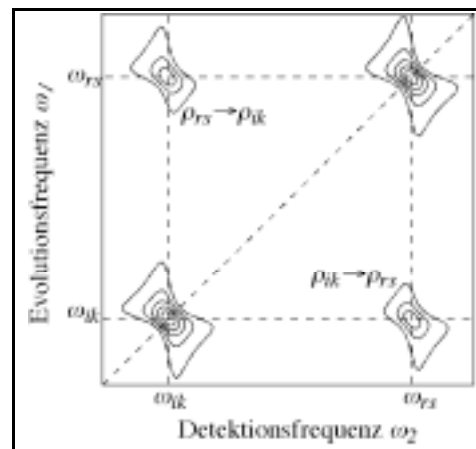
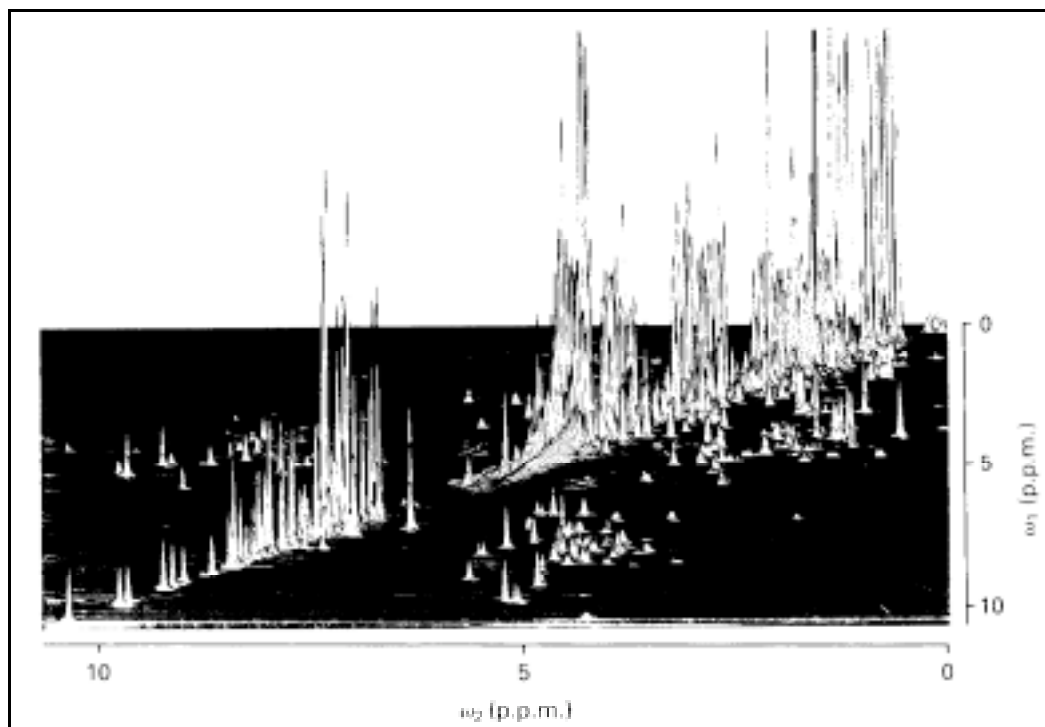


3.5.5 Interpretation der Spektren

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 $\rho_{ik,rs}$ der Austauschmatrix. Im Allgemeinen ist der Austausch in beide Richtungen gleich stark, $\rho_{rs,ik} = \rho_{ik,rs}$, 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.



3.5.6 Spektren mit mehr als 2 Dimensionen

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.

3D NMR Spektrum

