

Daniel Canet

# NMR- Konzepte und Methoden

Übersetzt aus dem Französischen  
von E. Krahé

Mit 157 Abbildungen und 21 Tabellen

**Springer-Verlag**  
Berlin Heidelberg New York  
London Paris Tokyo  
Hong Kong Barcelona Budapest

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Einführung</b> . . . . .	1
<b>1 Kernresonanzspektren und Struktur</b> . . . . .	4
1.1 Der Kernspin und sein magnetisches Moment . . . . .	5
1.2 Zeeman-Effekt als Resonanzphänomen . . . . .	6
1.2.1 Intuitiver Ansatz . . . . .	6
1.2.2 Quantenmechanischer Ansatz . . . . .	8
1.3 Hochaufgelöste Spektren in der isotropen Phase . . . . .	12
1.3.1 Resonanzfrequenz und das Prinzip der NMR-Bilderzeugung . .	12
1.3.2 Die chemische Verschiebung . . . . .	14
1.3.3 Die indirekte Spin-Spin-Kopplung oder <i>J</i> -Kopplung. Qualitativer Ansatz . . . . .	22
1.3.4 Homonukleare J-Kopplungen . . . . .	25
1.3.5 Heteronukleare J-Kopplungen. Spektroskopie von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit . . . . .	32
1.3.6 Berechnung von Spektren (Quantenmechanischer Ansatz) . . .	38
Systeme von 1/2-Spins ohne Kopplung . . . . .	38
Schwach gekoppelte Spinsysteme . . . . .	40
Stark gekoppelte Spinsysteme . . . . .	42
Spinsysteme mit Äquivalenzen . . . . .	45
1.4 Magnetische Kernresonanz in anisotroper Umgebung . . . . .	50
1.4.1 Definition einer anisotropen Umgebung im Sinne der NMR-Spektroskopie. Tensorcharakter der Wechselwirkungen . . . . .	50
1.4.2 Wechselwirkungen der Kernspins in anisotroper Umgebung . .	52
1.4.3 Ausdruck für die Wechselwirkungen relativ zu einem molekularen Koordinatensystem. Mittelungseffekte. Vorzugsrichtung . . . . .	54
Einkristall . . . . .	54
Mittelung über alle Orientierungen (isotrope Umgebung) . . . .	55
Mittelung in Bezug auf eine Vorzugsrichtung . . . . .	55

1.4.4	Struktur der Spektren in anisotroper Umgebung mit Vorzugsrichtung. Systeme mit endlicher Anzahl von Kernen	57
	Systeme mit 1/2-Spins	58
	Quadrupol-Kerne	60
1.4.5	Struktur der Spektren in anisotroper Umgebung ohne Vorzugsrichtung (Pulverspektren)	60
	Anisotropie des Abschirmungseffekts	61
	Dipolkopplung zwischen zwei Kernen mit Spin 1/2. Quadrupol-Kopplung eines Kerns mit Spin 1 mit axialsymmetrischem Feldgradiententensor	63
1.4.6	Spektroskopie hoher Auflösung an Pulvern	65
	Bemerkungen über die Methode der Rotation unter dem „magischen Winkel“	67
1.5	Literatur	69
<b>2</b>	<b>Einführung in die physikalischen und mathematischen Konzepte der NMR-Spektroskopie</b>	<b>70</b>
2.1	Phänomenologischer Ansatz. Blochsche Gleichungen	70
2.1.1	Kernmagnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht	70
2.1.2	Verhalten der Kernmagnetisierung in Gegenwart einer statischen magnetischen Induktion	71
2.1.3	Wirkung einer magnetischen Wechselinduktion senkrecht auf der statischen Induktion. Konzept des rotierenden Koordinatensystems. Hochfrequenzimpulse	73
2.1.4	Blochsche Gleichungen. Evolution während der Perioden freier Präzession	77
2.1.5	Detektion des NMR-Signals im CW-Modus	80
2.2	Quantenmechanischer Ansatz. Dichteoperator	81
2.2.1	Definition der Dichtematrix und des Dichteoperators. Evolutionsgleichungen	82
2.2.2	Zerlegung des Dichteoperators auf der Basis von Produktoperatoren (Systeme von 1/2-Spins)	87
2.2.3	Produktoperatorbasis eines Systems von zwei schwach gekoppelten 1/2-Spins. Physikalische Bedeutung	88
2.2.4	Evolution während einer Periode freier Präzession (zeitunabhängiger Hamilton-Operator)	91
2.2.5	Evolution durch Einwirkung eines Hochfrequenzimpulses Anwendung des Impulses $(\alpha)_x$ auf die Operatoren der Klassen (I) und (II)	98
	Einwirkung eines $(\pi/2)_x$ - oder $(\pi)_x$ -Impulses auf die Operatoren der Klassen (I'), (III) oder (IV)	98

Inhaltsverzeichnis	XI
2.2.6 Praktische Regeln der Multipuls-NMR-Spektroskopie . . . . .	99
Gleichgewichtszustand . . . . .	100
Perioden freier Präzession . . . . .	100
Hochfrequenzimpulse . . . . .	101
Detektion . . . . .	103
2.3 Literatur . . . . .	104
<b>3 FT-NMR-Spektroskopie. Signalverarbeitung . . . . .</b>	<b>105</b>
3.1 Fouriertransformation und Akkumulation der FID-Signale . . .	105
3.2 Fouriertransformation und zweidimensionale Spektroskopie . .	110
3.3 Eigenschaften der Fouriertransformation . . . . .	113
3.3.1 Fouriertransformierte einer Dirac-Funktion . . . . .	114
3.3.2 Fouriertransformierte einer Rechteckfunktion . . . . .	114
3.3.3 Fouriertransformierte einer Gauß-Kurve . . . . .	115
3.3.4 Fouriertransformierte eines Produkts . . . . .	115
3.4 Fouriertransformierte einer gedämpften Sinusfunktion. Eindimensionale NMR-Spektroskopie . . . . .	117
3.4.1 Quadraturdetektion . . . . .	117
3.4.2 Einfache Detektion . . . . .	120
3.4.3 Sequentielle Quadraturdetektion . . . . .	120
3.5 Fouriertransformierte eines Produkts von Sinusfunktionen. Zweidimensionale NMR-Spektroskopie . . . . .	122
3.5.1 Phasenmodulation . . . . .	122
3.5.2 Amplitudenmodulation . . . . .	124
3.5.3 Reine Absorptionsspektren durch Phasenmodulation in $t_1$ . . .	124
3.6 Datenverarbeitung in der Zeitdomäne . . . . .	125
3.6.1 Exponentielle Multiplikation . . . . .	126
3.6.2 Fensterfunktionen zur Verbesserung der Auflösung oder der Gestalt des Spektrums . . . . .	129
3.7 Numerische Fouriertransformierte . . . . .	131
3.7.1 Allgemeines . . . . .	131
3.7.2 Algorithmus von Cooley-Tukey oder FFT, Fast Fourier Transform . . . . .	134
3.8 Analysenmethoden für FID-Signale ohne Fouriertransformation	135
3.8.1 Lineare Vorhersage . . . . .	136
3.8.2 Entropiemaximierung . . . . .	138
3.9 Literatur . . . . .	140

<b>4</b>	<b>Dynamische Phänomene in der NMR-Spektroskopie</b>	<b>141</b>
4.1	Experimentelle Bestimmungen der dynamischen Parameter	141
4.1.1	Longitudinale Relaxation	141
4.1.2	Transversale Relaxation und Translationsdiffusion.	
	Relaxation im bewegten Koordinatensystem	144
	Sequenz von Hahn	145
	Effekte der Translationsdiffusion in Gegenwart einer inhomogenen Induktion $B_0$	146
	Verbesserung der Messung von $T_2$ durch die Sequenz von Carr-Purcell und Gill-Meiboom	148
	Messung der transversalen Relaxationszeit durch „Verriegelung“ längs des Hochfrequenzfeldes („Spinlock“), $T_{1\rho}$ oder Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem	152
4.1.3	Kreuzrelaxation und chemischer Austausch.	
	Zweidimensionale Techniken: NOESY, HOESY, ROESY	153
	Die NOESY-Sequenz	156
	Die HOESY-Sequenz	163
	Die ROESY-Sequenz	164
4.2	Molekulare Interpretation der Relaxationsparameter	167
4.2.1	Spektrale Dichten	167
4.2.2	Phänomenologischer (vektorieller) Ansatz der Relaxationsphänomene. Mechanismen stochastischer Felder, der Anisotropie der chemischen Verschiebung und der skalaren Relaxation zweiter Art	172
	Stochastische Felder	172
	Anisotropie der chemischen Verschiebung	176
	Skalare Relaxation der zweiten Art	178
4.2.3	Quantenmechanischer Ansatz der Relaxationsphänomene:	
	Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkungen	180
	Dipolare Relaxation von zwei Spins. Solomon-Gleichungen	183
	Quadrupol-Relaxation	190
4.2.4	Einführung in die dynamische Interpretation der reduzierten spektralen Dichten	191
	Isotrope Reorientierung	192
	Anisotrope Reorientierung des gesamten Moleküls	192
	Das zweistufige Modell	193
4.3	Literatur	196
<b>5</b>	<b>Multipuls- und multidimensionale NMR-Spektroskopie</b>	<b>198</b>
5.1	Selektive Anregung	198
5.1.1	Impulse kleiner Amplitude	198
5.1.2	Die DANTE-Impulsfolge	201

5.2	Magnetisierungs-, Polarisations- und Kohärenztransfer . . . . .	202
5.2.1	Polarisationstransfer. Ausdehnung auf die Sequenzen HOHAHA oder TOCSY . . . . .	202
5.2.2	Kohärenztransfer in einem heteronuklearen System. Die INEPT-Sequenz . . . . .	206
5.2.3	Editieren in Abhängigkeit von der Multiplizität. Sequenzen mit Unterbrechung der Entkopplung. DEPT-Sequenz	209
5.2.4	Homonuklearer Kohärenztransfer. Die COSY-Sequenz . . . . .	215
5.3	Multiquantenspektroskopie. Die INADEQAUTE- und HMQC-Sequenzen . . . . .	220
5.4	Die Basissequenzen der bildgebenden NMR-Verfahren . . . . .	228
5.4.1	Detektion der Spinverteilung längs einer Dimension . . . . .	228
5.4.2	Zweidimensionale bildgebende Verfahren . . . . .	232
5.4.3	Die dritte Dimension. Komplette Bildgebungssequenzen . . . . .	236
5.5	Literatur . . . . .	238
	<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	<b>241</b>