

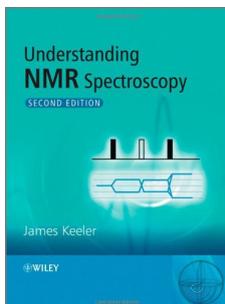
Skript zur Vorlesung ANM14

„Moderne NMR-Methoden in der organischen Chemie“

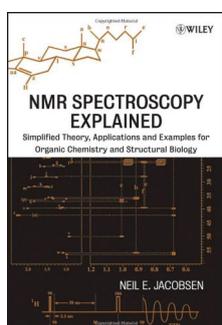
Dozent: Dr. Markus Kramer, Universität Tübingen

Theoretische Beschreibung der NMR-Spektroskopie:

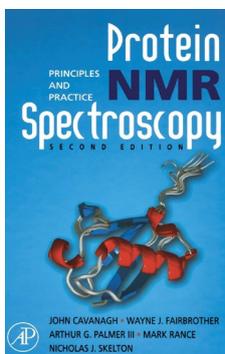
Empfohlene Literatur:



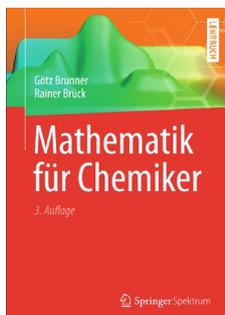
James Keeler, Understanding NMR spectroscopy, 2nd Edition, John Wiley 2010



Neil E. Jacobsen, NMR Spectroscopy Explained, John Wiley 2007



Cavanagh, Fairbrother, Palmer et al., Protein NMR Spectroscopy, Elsevier Academic Press 2007



G. Brunner, R. Brück, Mathematik für Chemiker, 3. Auflage, Springer Verlag 2013

Modelle zur theoretischen Beschreibung der NMR-Spektroskopie:

- 1) Übergänge zwischen Energieniveaus
- 2) Klassische Beschreibung mittels Vektoren
- 3) Dichtematrix-Formalismus
- 4) Produktoperator-Formalismus

Pro / Contra:

zu 1)

- + einfache graphische Darstellung
- + ergibt Resonanzfrequenz (Energie des Übergangs) und Signalintensität

- dieser Formalismus basiert auf der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung → zeitabhängige Phänomene lassen sich nicht beschreiben

zu 2)

- + Darstellung der makroskopischen Magnetisierung als Vektor
- + war für CW-Experimente ausreichend
- + ungekoppelte Systeme lassen sich sehr gut beschreiben

- Phänomene, die bei Puls-FT-NMR auftreten, sind nur unzureichend beschreibbar
- Kohärenztransfer und MQ-Kohärenzen bei koppelnden Systemen sind nicht darstellbar.

zu 3)

- + verbindet Quantenmechanik mit den o. g. klassischen Methoden
- + zeitabhängige Schrödinger-Gleichung wird unter Zuhilfenahme eines sog. Dichteoperators umformuliert
- + enthält alle quantenmechanischen Vorteile und erlaubt gleichzeitig eine Beschreibung von zeitabhängigen Phänomenen, wie z. B. Phase und Kohärenz
- + betrachtetes System wird in Form einer Matrix (Dichtematrix) formuliert und durch

Manipulation dieser Matrix lässt sich die Entwicklung des Spinsystems während eines Experiments verfolgen

- Da die Größe der Matrix $2^N \times 2^N$ beträgt, wird diese bei einer großen Spinzahl extrem unübersichtlich. Dieser Formalismus wird in der Computerchemie favorisiert, da sich Matrixberechnungen sehr gut programmieren lassen.

zu 4)

- + basiert auf dem Dichtematrix-Formalismus, wobei hier die entsprechenden Matrizes in einer einfachen algebraischen Form dargestellt werden
- + hiermit lassen sich alle modernen ein- und mehrdimensionale Experimente beschreiben
- Relaxation lässt sich nur schwer bis gar nicht beschreiben

Einige quantenmechanische Grundlagen und der Dichtematrixformalismus (DMF):

Die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems wird über die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi(t) \text{ bzw. } \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = -i \hat{H} \Psi(t) \text{ (bei Verwendung einer Einheit bei der } \hbar = 1 \text{ gilt)}$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (alle Ψ 's für die die o. g. Differentialgleichung lösbar ist) wird als Wellenfunktion des Systems bezeichnet, wobei diese alle Informationen über das System enthält. Die Informationen können z. B. räumliche oder Spin-Koordinaten sein.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(t)$, das betrachtete System in einem Zustand anzutreffen, der durch $\Psi(t)$ beschrieben wird, ist gegeben durch:

$$P(t) = \Psi^*(t) \Psi(t)$$

wobei $\int \Psi^*(t) \Psi(t) d\tau = 1$, d. h. die Summe aller Wahrscheinlichkeitsdichten muss natürlich 1 sein.

Wenn \hat{H} zeitunabhängig ist, dann kann $\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = -i\hat{H}\Psi(t)$ durch Trennung der Variablen gelöst werden.

Dazu wird $\Psi(t)$ in einen zeitabhängigen und einen zeitunabhängigen Term zerlegt:

$$\Psi(t) = \psi(\tau)\varphi(t)$$

Setzt man dies nun in die Schrödinger-Gleichung ein, ergibt sich:

$$\psi(\tau) \frac{d\varphi(t)}{dt} = -i\hat{H}\psi(\tau)\varphi(t)$$

auf beiden Seiten
 $\psi^*(\tau)$ multiplizieren
und integrieren

$$\int \psi^*(\tau)\psi(\tau) d\tau \frac{d\varphi(t)}{dt} = -i\varphi(t) \int \psi^*(\tau)\hat{H}\psi(\tau) d\tau$$

\downarrow \downarrow
 $= 1$ (s. o.) $= E$

$$\longrightarrow \frac{d\varphi(t)}{dt} = -iE\varphi(t)$$

$\int \psi^*(\tau)\hat{H}\psi(\tau) d\tau$ wird häufig auch abgekürzt geschrieben als $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ (Dirac-Schreibweise)

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -iE\varphi(t) \rightarrow d\varphi(t) = -iE\varphi(t)dt \rightarrow \frac{1}{\varphi(t)} d\varphi(t) = -iEdt$$

integrieren auf beiden Seiten führt zu

$$\int \frac{1}{\varphi(t)} d\varphi(t) = \int -iEdt \rightarrow \ln(\varphi(t)) = -iE(t + C) \rightarrow \varphi(t) = e^{-iE(t+C)} = C \cdot e^{-iEt}$$

Da $\Psi(t) = \psi(\tau)\varphi(t)$ gilt:

$$\Psi(t) = \psi(\tau)e^{-iEt}$$

Eine vollständige Menge von orthonormierten Funktionen ψ_n stellt eine Menge von Basisfunktionen für einen N-dimensionalen Vektorraum, den sog. Hilbert-Raum, dar.

Daher kann jede beliebige, in diesem Vektorraum definierte Funktion $\Psi(t)$ immer als Superposition (Überlagerung) dieser Basisfunktionen ψ_n geschrieben werden:

$$\Psi(t) = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n$$

↑ Basisfunktion des Vektorraums mit der Dimension N
↑ komplexe Zahl, die von der Zeit abhängen kann

In der Quantenmechanik wird jede messbare Größe durch einen Operator repräsentiert. Die gemessene Größe ist dann der sog. Erwartungswert dieses Operators und ist gegeben durch:

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(t) \hat{A} \Psi(t) d\tau = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

Weiterhin ist der gemessene Wert einer der Eigenwerte des Operators \hat{A} .

Definition Eigenwert/-funktion:

$$\hat{A}f(\tau) = \lambda f(\tau) \text{ bzw. } \hat{A}f_i(\tau) = \lambda_i f_i(\tau) \text{ (bei mehreren Eigenwerten bzw. -funktionen)}$$

Z. B. ist die zum Hamilton-Operator \hat{H} gehörende Energie der Eigenwert der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (SG)

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Diese erhält man aus der zeitabhängigen SG gemäß:

$$\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = -i\hat{H}\Psi(t) \xrightarrow{\text{mit } \Psi(t) = \psi(\tau)e^{-iEt}} \psi(\tau) \frac{d(e^{-iEt})}{e^{-iEt}} = -i\hat{H}\psi(\tau) dt \xrightarrow{\text{integrieren}}$$

$$\psi(\tau) \int \frac{d(e^{-iEt})}{e^{-iEt}} = -i\hat{H}\psi(\tau) \int dt \rightarrow \psi(\tau) \ln(e^{-iEt}) = -i\hat{H}\psi(\tau)t \rightarrow -\psi(\tau)iEt = -i\hat{H}\psi(\tau)t$$

Dirac-Schreibweise:

Hier wird die Wellenfunktion $\Psi(t)$ als sogenanntes ket $|\Psi\rangle$ und die komplex Konjugierte als bra $\langle\Psi|$ geschrieben.

In dieser Schreibweise bedeutet dann

$$\langle\Psi|\Psi\rangle \equiv \int \Psi^* \Psi d\tau \text{ (Skalarprodukt)}$$

Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Größe A lässt sich dann vereinfacht schreiben als:

$$\langle A \rangle \equiv \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$$

Bei einem makroskopischen Probe wird bei einer Messung immer ein Kollektivmittelwert $\langle\bar{A}\rangle$ (engl.: Ensemble Average) erhalten, der einen über alle Quanten gemittelten Zustand des Systems darstellt. Dieser ergibt sich nach der statistischen Quantenmechanik folgendermaßen aus dem o. g. Erwartungswert $\langle A \rangle$:

$$\langle\bar{A}\rangle = \int P(\Psi) \langle A \rangle d\tau = \int P(\Psi) \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle d\tau$$

mit $\langle\Psi| = \sum_{m=1}^{2^N} c_m^* \langle m|$ und $|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{2^N} c_n |n\rangle$ lässt sich diese Gleichung zu folgendem Ausdruck umformulieren:

$$\begin{aligned} \langle\bar{A}\rangle &= \int P(\Psi) \sum_{m=1}^{2^N} c_m^* \langle m| \hat{A} \sum_{n=1}^{2^N} c_n |n\rangle d\tau = \int P(\Psi) \sum_{m=1}^{2^N} c_m^* \sum_{n=1}^{2^N} c_n \langle m|\hat{A}|n\rangle d\tau \\ &= \int P(\Psi) \sum_{mn} c_m^* c_n \langle m|\hat{A}|n\rangle d\tau = \sum_{mn} \int P(\Psi) c_m^* c_n d\tau \langle m|\hat{A}|n\rangle = \sum_{mn} \overbrace{c_m^* c_n}^{\text{variabel für das jeweilige betrachtete System}} \underbrace{\langle m|\hat{A}|n\rangle}_{\text{konstant}} \end{aligned}$$

Stellt man nun $\overline{c_m^* c_n}$ in Matrixform dar, mit n =Zeile und m =Spalte ergibt sich z. B. für einen einzelnen Spin ($N=1$):

$$\rho = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} \alpha \\ \beta \end{array} \\ \begin{array}{c} \overline{c_1^* c_1} \\ \overline{c_1^* c_2} \end{array} & \begin{array}{c} \overline{c_2^* c_1} \\ \overline{c_2^* c_2} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \alpha \\ \beta \end{array}$$

(Dichtematrix)

In der NMR-Spektroskopie interessiert uns die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix, d. h. des betrachteten Spinsystems.

Diese ist gegeben durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i[\hat{H}, \rho(t)] \quad \text{mit} \quad [\hat{H}, \rho(t)] = \hat{H}\rho(t) - \rho(t)\hat{H}$$

(Kommutator)

lässt sich mithilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung herleiten

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist (wenn \hat{H} zeitunabhängig ist und \hat{H} und $\rho(t)$ nicht kommutieren):

$$\rho(t) = e^{-i\hat{H}t} \rho(0) e^{i\hat{H}t}$$

Die Dichtematrix in der NMR-Spektroskopie:

Die Dichtematrix für den Gleichgewichtszustand eines einzelnen Spins im statischen Magnetfeld ist gegeben durch:

$$\rho_{eq} = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} \alpha \\ \beta \end{array} \\ \begin{array}{c} (N/2)(1 + \varepsilon) \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ (N/2)(1 - \varepsilon) \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \alpha \\ \beta \end{array}$$

hierbei ist ε eine Zahl, die den Besetzungsunterschied der Energieniveaus beschreibt.

Die Diagonalelemente dieser Matrix stellen die Besetzungszahlen der Energieniveaus (Population) und die Off-Diagonalelemente die Kohärenzen dar.

Diese wird üblicherweise vereinfacht dargestellt:

$$\rho_{eq} = \frac{N}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + N\varepsilon \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{im Folgenden wird immer nur noch dieser Teil betrachtet, da alle anderen konstant bleiben}$$

$$\rightarrow \sigma_{eq} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \sigma_z = \hat{I}_z \quad (\text{reduzierte Dichtematrix } \sigma)$$

(makroskopische Magnetisierung in z-Richtung)

Weiterhin gilt für Magnetisierung (Einquantenkohärenz) in x- bzw. y-Richtung:

$$\sigma_x = \hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_y = \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

Um mathematisch zwischen x- und y-Richtung unterscheiden zu können, enthalten für die y-Richtung diejenigen Matrixelemente, die die entsprechende Kohärenz repräsentieren die imaginäre Einheit i . Pulssequenzen kann man nun auf die verschiedenen Dichtematrizes einwirken lassen und deren Wirkung über die zeitliche Entwicklung der Matrix beschreiben.

Der Gesamt-Hamilton-Operator \hat{H} , der in der Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung auftaucht, kann dazu in die Hamilton-Operatoren für die einzelnen energetischen Beiträge im NMR-Experiment aufgeteilt werden.

Hierbei sind für einen einzelnen Spin folgende \hat{H} 's wichtig:

$$\hat{H}^{HardPulse} = \omega_1 \hat{I}_r \quad (\text{mit } r = x, y \text{ und } \omega_1 = \text{RF-Feldstärke})$$

$$\hat{H}^{CS} = \Omega \hat{I}_z \quad (\text{mit } \Omega = \text{Offset})$$

Bei zwei miteinander koppelnden Spins kommt noch

$$\hat{H}^{SC} = \pi J_{12} 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$

hinzu, d. h. \hat{H} für die skalare Kopplung.

Die jeweiligen Hamilton-Operatoren werden nun gesondert auf die Dichtematrix angewendet.

Für eine einfache Pulsfolge wie 90_x - aq. bedeutet das:

$$1. \sigma(1) = e^{-i\omega_1 t \hat{I}_x} \sigma(0) e^{i\omega_1 t \hat{I}_x} \quad (\text{nach dem } 90^\circ\text{-Puls aus x-Richtung})$$

2. $\sigma(2) = e^{-i\Omega t \hat{I}_z} \sigma(1) e^{i\Omega t \hat{I}_z}$ (zum Zeitpunkt der Akquisition)

Beide Gleichungen lassen sich auch in einer Sandwich-Form zusammenfassen:

$$\sigma(2) = e^{-i\Omega t \hat{I}_z} e^{-i\omega_1 t \hat{I}_x} \sigma(0) e^{i\omega_1 t \hat{I}_x} e^{i\Omega t \hat{I}_z}$$

Da hier insgesamt 5 Matrizes miteinander multipliziert werden, ist die Reihenfolge der Multiplikation wichtig, d. h. die Elemente auf der rechten Seite der Gleichung sind nicht beliebig vertauschbar.

Die Matrix-Exponentiale lassen sich allgemein in Form einer Taylorreihe darstellen:

$$e^{i\omega_1 t \hat{I}_x} = 1 + i\omega_1 t \hat{I}_x + \frac{(i\omega_1 t \hat{I}_x)^2}{2!} + \frac{(i\omega_1 t \hat{I}_x)^3}{3!} + \dots + \frac{(i\omega_1 t \hat{I}_x)^n}{n!}$$

da $i^2 = -1$ und $(\hat{I}_x)^2 = \frac{1}{4}$:

$$\left[1 - \frac{1}{2!} \left(\frac{\omega_1 t}{2} \right)^2 + \dots \right] + 2i \left[\left(\frac{\omega_1 t}{2} \right) - \frac{1}{3!} \left(\frac{\omega_1 t}{2} \right)^3 + \dots \right] \hat{I}_x = \cos \left(\frac{\omega_1 t}{2} \right) + 2i \sin \left(\frac{\omega_1 t}{2} \right) \hat{I}_x$$

Multipliziert man nun den ersten Summanden mit der Einheitsmatrix $\hat{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ und verwendet für den Operator \hat{I}_x dessen Matrixform $\hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, so ergeben sich für Rotationen um die x-, y- und z-Achse die folgenden Dreh- bzw. Rotationsmatrizes (R) (mit $\theta = \omega_1 t$):

$$R_x(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & i \sin(\theta/2) \\ i \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{bmatrix} \quad R_y(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

$$R_z(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) + i \sin(\theta/2) & 0 \\ 0 & \cos(\theta/2) - i \sin(\theta/2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta/2} \end{bmatrix}$$

Eine Rotation um die z-Achse ist gleichbedeutend mit der Evolution des Spinsystems während eines Delays bzw. der Akquisition.

Für eine 90°-Rotation um die x-Achse, d. h. einen 90°_x-Puls:

$$R_x(90^\circ) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{bmatrix}$$

Für das o. g. Beispiel ergibt sich dann für die Dichtematrix $\sigma(1)$ nach dem Puls:

$$\begin{aligned} \sigma(1) &= R_x(90^\circ)^{-1} \sigma(0) R_x(90^\circ) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix} \times \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix} \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{bmatrix} \right) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix} \times \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix} = -\sigma_y \end{aligned}$$

und während der Akquisition:

$$\begin{aligned} \sigma(2) &= R_z(\theta)^{-1} \sigma(1) R_z(\theta) = \begin{bmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{bmatrix} \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta/2} \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & ie^{-i\theta} \\ -ie^{i\theta} & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Man erkennt, dass dieser Formalismus mit extremem Rechenaufwand verbunden ist, wollte man eine komplette Pulssequenz berechnen.

Für eine größere Spinzahl werden die Matrizes entsprechend $2^N \times 2^N$ sehr viel unübersichtlicher.

Für 2 Spins (hier ein ^{13}C - ^1H -System) sieht die komplette Dichtematrix für den GG-Zustand z.B. folgendermaßen aus:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (N/4)(1 + 5\varepsilon) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (N/4)(1 + 3\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (N/4)(1 - 3\varepsilon) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (N/4)(1 - 5\varepsilon) \end{bmatrix}$$

Dies vereinfacht sich nach Weglassen der konstanten Teile zur reduzierten Form:

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{bmatrix} \begin{matrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{matrix}$$

Die Dichtematrix für ein homonukleares ^1H - ^1H -System lautet:

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{matrix}$$

Auch hier gilt: Diagonalelemente = Populationen, off-Diagonalelemente = Kohärenzen

Eine allgemeine Dichtematrix für ein Zweispinsystem könnte man z. B. so schreiben:

$$\sigma = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} P_{\alpha\alpha} & SQ & SQ & DQ \\ SQ & P_{\alpha\beta} & ZQ & SQ \\ SQ & ZQ & P_{\beta\alpha} & SQ \\ DQ & SQ & SQ & P_{\beta\beta} \end{bmatrix} \begin{matrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{matrix}$$

(mit ZQ...Nullquanten-, SQ...Einquanten- und DQ...Doppelquantenkohärenz)

Die einzelnen Elemente der Dichtematrix beschreiben dabei die Änderung der Orientierung der mit ihnen verbundenen Spins. So beschreiben die blau markierten SQ-Elemente den Übergang des ersten oder zweiten Spins vom β - in den α -Zustand, wobei sich die Magnetquantenzahl m von $-1/2$ nach $+1/2$ ändert ($\Delta m = +1$). Die roten SQ-Elemente stellen den umgekehrten Fall dar mit $\Delta m = -1$. Die roten bzw. blauen DQ-Elemente beschreiben die simultane Änderung beider

Spinorientierungen, was in $\Delta m = +2$ (für blau) bzw. $\Delta m = -2$ (für rot) resultiert. Die Werte für Δm werden auch als Kohärenzordnung (p) bezeichnet.

Randbemerkung:

ZQ- und DQ- (allgemein MQ-) Kohärenzen lassen sich in der NMR-Spektroskopie niemals direkt anregen, da sie die Bedingung $\Delta m = \pm 1$ nicht erfüllen. Hierzu wird eine geeignete Pulssequenz, wie z. B. die HMBC-Sequenz benötigt. Weiterhin können MQ-Kohärenzen nur bei koppelnden Systemen entstehen.

Analog müssen die Rotationsmatrizes natürlich auch größer werden, damit eine Matrixmultiplikation durchgeführt werden kann:

Für den **I-Spin**:

$$R_x^I(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & 0 & i \sin(\theta/2) & 0 \\ 0 & \cos(\theta/2) & 0 & i \sin(\theta/2) \\ i \sin(\theta/2) & 0 & \cos(\theta/2) & 0 \\ 0 & i \sin(\theta/2) & 0 & \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

$$R_y^I(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & 0 & \sin(\theta/2) & 0 \\ 0 & \cos(\theta/2) & 0 & \sin(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) & 0 & \cos(\theta/2) & 0 \\ 0 & -\sin(\theta/2) & 0 & \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

$$R_z^I(\theta) = \begin{bmatrix} e^{i(\theta/2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i(\theta/2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i(\theta/2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i(\theta/2)} \end{bmatrix}$$

Für den **S-Spin**:

$$R_x^S(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & i \sin(\theta/2) & 0 & 0 \\ i \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\theta/2) & i \sin(\theta/2) \\ 0 & 0 & i \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

$$R_y^S(\theta) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) & 0 & 0 \\ -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) \\ 0 & 0 & -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

$$R_z^S(\theta) = \begin{bmatrix} e^{i(\theta/2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(\theta/2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i(\theta/2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i(\theta/2)} \end{bmatrix}$$

Bei einem koppelnden Zweispinsystem wird die Kopplung durch die folgende Matrix repräsentiert:

$$R_z(\pi J t) = \begin{bmatrix} e^{i\frac{\pi}{2} J t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\pi}{2} J t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\frac{\pi}{2} J t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\frac{\pi}{2} J t} \end{bmatrix}$$

Diese lässt sich entsprechend der Rotationsmatrix für eine Puls aus dem Exponential für die Kopplung herleiten:

$$e^{i\pi J t 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} = 1 + \pi J t 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} + \frac{(\pi J t 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z})^2}{2!} + \frac{(\pi J t 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z})^3}{3!} + \dots + \frac{(\pi J t 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z})^n}{n!}$$

da $i^2 = -1$ und $(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z})^2 = \frac{1}{16}$:

$$\begin{aligned} & \left[1 - \frac{1}{2!} \left(\frac{2\pi Jt}{4} \right)^2 + \dots \right] + 4i \left[\left(\frac{2\pi Jt}{4} \right) - \frac{1}{3!} \left(\frac{2\pi Jt}{4} \right)^3 + \dots \right] \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \\ & = \cos\left(\frac{2\pi Jt}{4}\right) + 4i \sin\left(\frac{2\pi Jt}{4}\right) \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \end{aligned}$$

Multipliziert man nun den ersten Summanden mit der Einheitsmatrix $\hat{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ und

verwendet für den Operator $\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$ dessen Matrixform $\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$, so ergibt

für die Kopplungsmatrix (mit $c = \cos\left(\frac{\pi}{2}Jt\right)$ und $s = \sin\left(\frac{\pi}{2}Jt\right)$):

$$\begin{aligned} R_z(\pi Jt) &= \begin{bmatrix} c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c \end{bmatrix} + i \begin{bmatrix} s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c + is & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c - is & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c - is & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c + is \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} e^{i\frac{\pi}{2}Jt} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\pi}{2}Jt} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\frac{\pi}{2}Jt} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\frac{\pi}{2}Jt} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Die Pulsfolge 90_x° - aq. angewendet auf die Dichtematrix eines homonukleares, koppelnden Zweispinsystems ergibt demzufolge zum Zeitpunkt der Akquisition:

$$\sigma_{aa} = R_z^{I_2}(\theta)^{-1} R_z^{I_1}(\theta)^{-1} R_z(\pi Jt)^{-1} R_x^{I_2}(90^\circ)^{-1} R_x^{I_1}(90^\circ)^{-1} \sigma_{eq} R_x^{I_1}(90^\circ) R_x^{I_2}(90^\circ) R_z(\pi Jt) R_z^{I_1}(\theta) R_z^{I_2}(\theta)$$

$$\text{mit } \sigma_{eq} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}, R_x^{I_1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \\ i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ und } R_x^{I_2} = \begin{bmatrix} 1 & i & 0 & 0 \\ i & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & i \\ 0 & 0 & i & 1 \end{bmatrix}$$

Zerlegt man das in einen Puls und einen Evolutionsteil, ergibt das:

$$\text{Puls: } \sigma_1 = R_x^{I_2}(90^\circ)^{-1} R_x^{I_1}(90^\circ)^{-1} \sigma_{eq} R_x^{I_1}(90^\circ) R_x^{I_2}(90^\circ) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i & i & 0 \\ -i & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & i \\ 0 & -i & -i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{Freie Evolution: } \sigma_{aq} = R_z(\pi J t)^{-1} R_z^{I_2}(\theta_2)^{-1} R_z^{I_1}(\theta_1)^{-1} \sigma_1 R_z^{I_1}(\theta_1) R_z^{I_2}(\theta_2) R_z(\pi J t)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i e^{-i\pi J t} e^{-i\Omega_2 t} & i e^{-i\pi J t} e^{-i\Omega_1 t} & 0 \\ -i e^{i\pi J t} e^{i\Omega_2 t} & 0 & 0 & i e^{i\pi J t} e^{-i\Omega_1 t} \\ -i e^{i\pi J t} e^{i\Omega_1 t} & 0 & 0 & i e^{i\pi J t} e^{-i\Omega_2 t} \\ 0 & -i e^{-i\pi J t} e^{i\Omega_1 t} & -i e^{-i\pi J t} e^{i\Omega_2 t} & 0 \end{bmatrix}$$

Wie man anhand der gewählten Beispiele leicht erkennt, ist der Dichtematrixformalismus eine leistungsfähige Methode, ein Spinsystem an den verschiedenen Abschnitten einer Pulssequenz zu beschreiben und auszuwerten.

Dennoch liefert er wenige, für einen Menschen leicht auswertbare Informationen über das Spinsystem. Außerdem ist es mathematisch aufwendig, für z. B. einen einzigen Puls drei Matrizes manuell zu multiplizieren. Dies ist bei einer einfachen Pulssequenz, wie 90_x° - aq. noch durchführbar, bei komplizierteren allerdings ohne Computer in absehbarer Zeit nicht zu realisieren.

Der Produktoperator-Formalismus (POF):

Der POF ist eine vereinfachte algebraische Darstellung der Dichtematrix, die es erlaubt, die Wirkung von Pulssequenzen auf das Spinsystem in unkomplizierter Form mittels sogenannter Drehimpulsoperatoren darzustellen und zu verfolgen. Die Idee, die dahinter steckt ist, dass sich jede Dichtematrix als Summe aus definierten Basismatrizes/-drehimpulsoperatoren darstellen lässt.

Kartesische Produktoperatoren:

Ein großer Vorteil des POF mit kartesischen Basisoperatoren gegenüber dem DMF ist, dass sich für Einquantenkohärenzen oder Populationen die entsprechenden Operatoren direkt in die makroskopische Magnetisierung im Vektormodell überführen lassen. In einem schwach koppelnden Zweispinsystem mit $I = \frac{1}{2}$ können die folgenden kartesischen Operatoren (mit ihren dazugehörigen Matrizes) auftreten:

$$\frac{1}{2}\hat{E} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$2\hat{I}_x\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 2\hat{I}_x\hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 2\hat{I}_x\hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$2\hat{I}_y\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 2\hat{I}_y\hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 2\hat{I}_y\hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$2\hat{I}_z\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad 2\hat{I}_z\hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{bmatrix} \quad 2\hat{I}_z\hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Die Pulssequenz 90_x° - aq. ließe sich dann in Produktoperatoren folgendermaßen ausdrücken:

a) Gleichgewichtszustand für ein homonukleares ($\hat{I} = \hat{I}_1, \hat{S} = \hat{I}_2$) Zweispinsystem:

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}$$

b) 90_x° -Puls:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= R_x^{I_2}(90^\circ)^{-1} R_x^{I_1}(90^\circ)^{-1} \sigma_{eq} R_x^{I_1}(90^\circ) R_x^{I_2}(90^\circ) \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i & i & 0 \\ -i & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & i \\ 0 & -i & -i & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{bmatrix} = -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} \end{aligned}$$

c) Freie Evolution bzw. Akquisition:

$$\begin{aligned} \sigma_{aq} &= R_z(\pi Jt)^{-1} R_z^{I_2}(\theta_2)^{-1} R_z^{I_1}(\theta_1)^{-1} \sigma_1 R_z^{I_1}(\theta_1) R_z^{I_2}(\theta_2) R_z(\pi Jt) \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & ie^{-i\pi Jt} e^{-i\Omega_2 t} & ie^{-i\pi Jt} e^{-i\Omega_1 t} & 0 \\ -ie^{i\pi Jt} e^{i\Omega_2 t} & 0 & 0 & ie^{i\pi Jt} e^{-i\Omega_1 t} \\ -ie^{i\pi Jt} e^{i\Omega_1 t} & 0 & 0 & ie^{i\pi Jt} e^{-i\Omega_2 t} \\ 0 & -ie^{-i\pi Jt} e^{i\Omega_1 t} & -ie^{-i\pi Jt} e^{i\Omega_2 t} & 0 \end{bmatrix} \\ &= -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) \cos(\pi Jt) + 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi Jt) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) \cos(\pi Jt) \\ &\quad + 2\hat{I}_{1y} \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t) \sin(\pi Jt) \\ &\quad -\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t) \cos(\pi Jt) + 2\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi Jt) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \cos(\pi Jt) \\ &\quad + 2\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t) \sin(\pi Jt) \end{aligned}$$

Um sich den Vorgang während der freien Evolutionsphase zu verdeutlichen, betrachtet man die chemische Verschiebung und die Kopplung am besten getrennt voneinander:

$$\begin{aligned}
 & -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} \xrightarrow{\hat{H}_1^{CS} = \Omega_1 t \hat{I}_{1z}} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) - \hat{I}_{2y} \xrightarrow{\hat{H}_2^{CS} = \Omega_2 t \hat{I}_{2z}} \\
 & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) - \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \xrightarrow{\hat{H}_{12}^{SC} = \pi J t 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \\
 & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) + 2 \hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) + 2 \hat{I}_{1y} \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) \\
 & -\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) + 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) + 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t) \sin(\pi J t)
 \end{aligned}$$

Dieser kompliziert aussehende Term lässt sich mit Worten folgendermaßen erklären:

Die Gleichgewichtsoperatoren des homonuklearen Zweispinsystems ($\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}$) werden durch den nicht-selektiven 90_x° -Puls in negative y-Richtung gedreht ($-\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y}$). Auf diese Einquantenkohärenz wirkt nun während der freien Evolution

1. die chemische Verschiebung, die die Operatoren für $\Omega > 0$ im und für $\Omega < 0$ gegen den Uhrzeigersinn verdreht. Dabei wird der in $-y$ -Richtung liegende Produktoperator (Einquantenkohärenz) mit $\cos(\Omega t)$ und der durch den Offset neu gebildete Operator in x-Richtung mit $\sin(\Omega t)$ moduliert.
2. die skalare Kopplung, die dafür sorgt, dass die Magnetisierung zusätzlich aufspaltet und Antiphase magnetisierung ($2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}$, $2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}$, $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}$, $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}$) entstehen läßt. Hierbei wird der Inphase-Anteil mit $\cos(\pi J t)$ und der Antiphase-Anteil mit $\sin(\pi J t)$ moduliert.

Allgemein: $Rotation = Alter_Operator \cdot \cos(\theta) \pm Neuer_Operator \cdot \sin(\theta)$

Die Produktoperatoren lassen sich in folgende Populationen/Kohärenzen einteilen:

Gleichgewichtsmagnetisierung: $\hat{I}_z; \hat{S}_z$

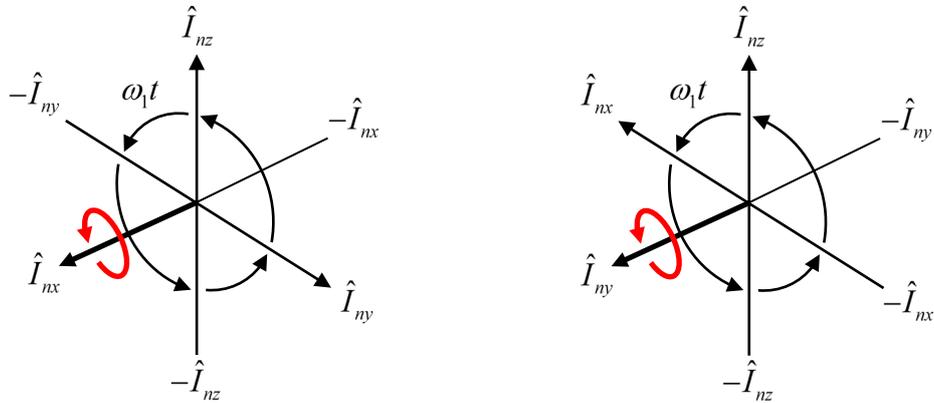
Einquantenkohärenzen (in-Phase): $\hat{I}_x; \hat{S}_x; \hat{I}_y; \hat{S}_y$

Einquantenkohärenzen (anti-Phase): $2\hat{I}_x\hat{S}_z; 2\hat{I}_y\hat{S}_z; 2\hat{I}_z\hat{S}_x; 2\hat{I}_z\hat{S}_y$

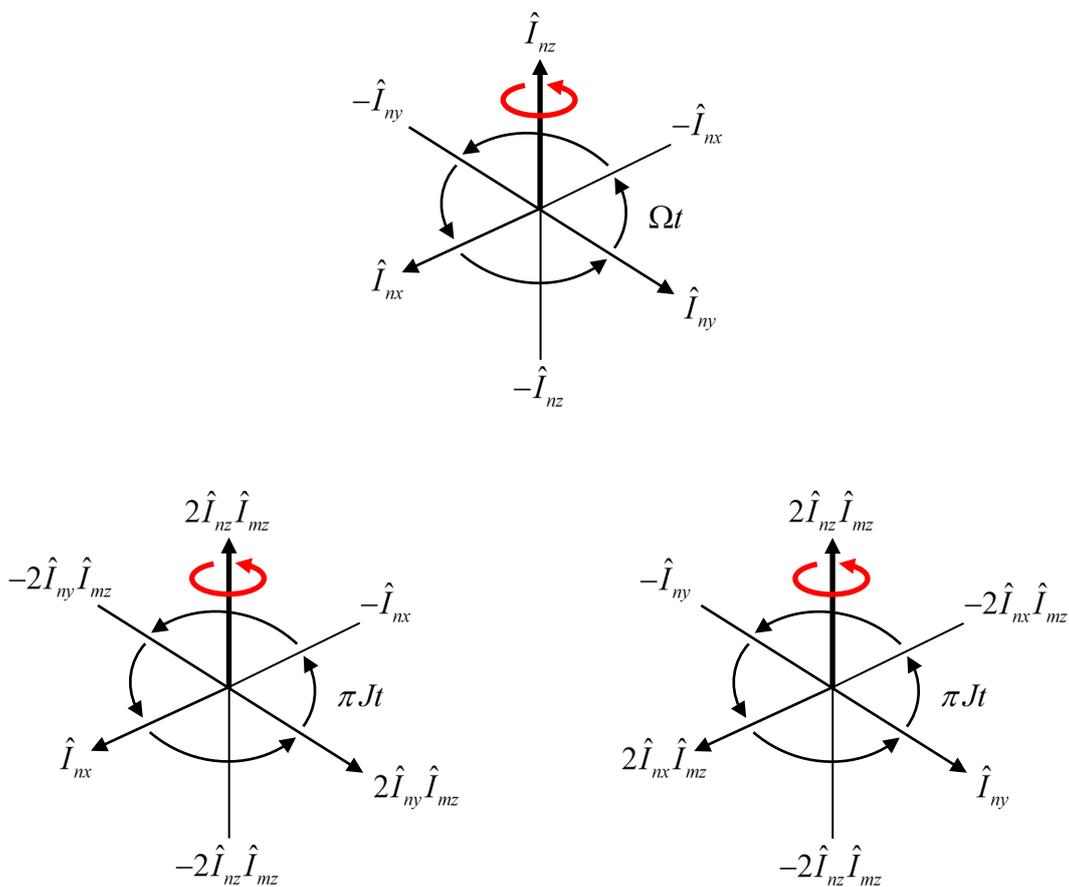
Mehrquantenkohärenzen: $2\hat{I}_x\hat{S}_x; 2\hat{I}_x\hat{S}_y; 2\hat{I}_y\hat{S}_x; 2\hat{I}_y\hat{S}_y$

Nicht-Gleichgewichtszustand: $2\hat{I}_z\hat{S}_z$

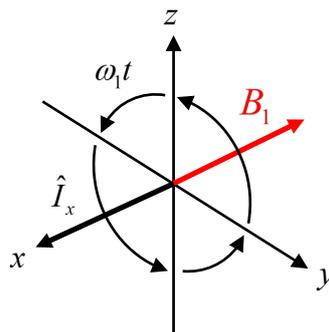
Da die Drehung/Rotation der Produktoperatoren der Schraubenregel der rechten Hand folgt, wird der Gleichgewichtsproduktoperator unter Einwirkung eines Pulses folgendermaßen gedreht:



Das gleiche gilt für die chemische Verschiebung und skalare Kopplung. Beide Vorgänge entsprechen einer Rotation um das statische B_0 -Feld, also um die positive Richtung der z-Achse:



An den o. g. Diagrammen lässt sich leicht eine Analogie zum Vektordiagramm feststellen und wie bereits einleitend erwähnt, können alle Populationen und direkt detektierbaren bzw. anregbaren Kohärenzen (SQ) in Magnetisierungen des Vektormodells überführt werden. Hierbei ist zu beachten, dass der Drehimpuls die Wirkung eines angelegten Magnetfelds (Puls, B_0 -Feld) ist. Die Bewegungsrichtung der makroskopischen Magnetisierung verursacht durch ein B -Feld folgt der Schraubenregel der **linken** Hand, während der Drehimpuls, der durch diese Rotation verursacht wird, der Schraubenregel der **rechten** Hand folgt.



Einspinsystem

Während der Rotation (Puls oder chemische Verschiebung) um eine Achse des kartesischen Koordinatensystems werden die Operatoren eines einzelnen Spins auf den senkrecht zur Drehachse liegenden Achsen folgendermaßen moduliert:

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
\hat{I}_z	$\pm \omega_1 t \hat{I}_x$	$\hat{I}_z \cos(\omega_1 t) \mp \hat{I}_y \sin(\omega_1 t)$
\hat{I}_z	$\pm \omega_1 t \hat{I}_y$	$\hat{I}_z \cos(\omega_1 t) \pm \hat{I}_x \sin(\omega_1 t)$
\hat{I}_x	$\pm \omega_1 t \hat{I}_x$	\hat{I}_x
\hat{I}_x	$\pm \omega_1 t \hat{I}_y$	$\hat{I}_x \cos(\omega_1 t) \mp \hat{I}_z \sin(\omega_1 t)$
\hat{I}_y	$\pm \omega_1 t \hat{I}_x$	$\hat{I}_y \cos(\omega_1 t) \pm \hat{I}_z \sin(\omega_1 t)$
\hat{I}_y	$\pm \omega_1 t \hat{I}_y$	\hat{I}_y

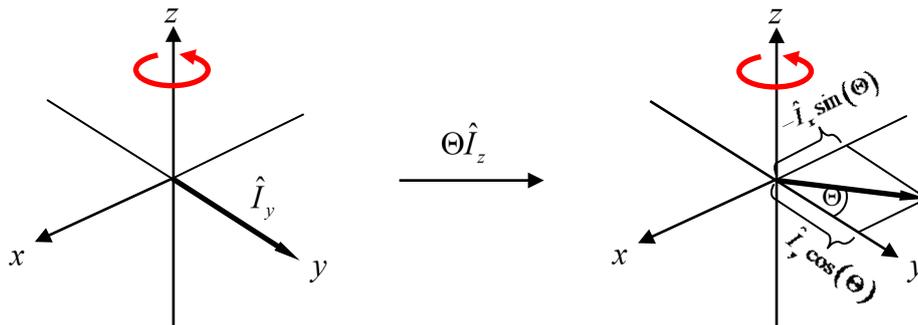
^{*)} Bei Negation des Operators in Spalte 1 müssen dementsprechend die Vorzeichen im Resultat ebenfalls negiert werden.

Dasselbe gilt auch für die chemische Verschiebung während eines Zeit-Delays t :

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
\hat{I}_x	$\Omega t \hat{I}_z$	$\hat{I}_x \cos(\Omega t) + \hat{I}_y \sin(\Omega t)$
\hat{I}_y	$\Omega t \hat{I}_z$	$+\hat{I}_y \cos(\Omega t) - \hat{I}_x \sin(\Omega t)$
\hat{I}_z	$\Omega t \hat{I}_z$	\hat{I}_z

*) Bei Negation des Operators in Spalte 1 müssen dementsprechend die Vorzeichen im Resultat ebenfalls negiert werden.

Durch die Rotation entsteht für den in Rotationsrichtung senkrecht zum Ursprungsoperator liegenden Operator ein mit $\sin(\theta)$ modulierter Anteil, während der Ursprungsoperator mit $\cos(\theta)$ moduliert wird. Graphisch dargestellt lässt sich das z. B. anhand einer Rotation des Operators \hat{I}_y um die z-Achse (um \hat{I}_z) um einen Winkel $\theta = \Omega t$ folgendermaßen verdeutlichen:



Eine zu Beginn der Rotation vorhandene Phase bleibt dabei erhalten. Ein auf den o. g. Zustand aus x-Richtung gesendeter Puls, hätte z. B. folgende Wirkung:

$$\hat{I}_y \cos(\Omega t) - \hat{I}_x \sin(\Omega t) \xrightarrow{\omega_1 t \hat{I}_x} \hat{I}_y \cos(\Omega t) \cos(\omega_1 t) + \hat{I}_z \cos(\Omega t) \sin(\omega_1 t) - \hat{I}_x \sin(\Omega t)$$

Da der Operator $-\hat{I}_x$ sich bei einem x-Puls nicht ändert, müssen wir nur die Änderung des Operators \hat{I}_y betrachten. Da der Ausdruck $\hat{I}_y \cos(\Omega t)$ nichts anderes darstellt, als eine Matrix multipliziert mit einem Koeffizienten, können wir zuerst den Operator rotieren und das kom-

plette Ergebnis anschließend mit $\cos(\Omega t)$ multiplizieren:

$$\begin{aligned} \cos(\Omega t) \hat{I}_y - \hat{I}_x \sin(\Omega t) &\xrightarrow{\omega_1 t \hat{I}_x} \cos(\Omega t) [\hat{I}_y \cos(\omega_1 t) + \hat{I}_z \sin(\omega_1 t)] - \hat{I}_x \sin(\Omega t) \\ &= \hat{I}_y \cos(\Omega t) \cos(\omega_1 t) + \hat{I}_z \cos(\Omega t) \sin(\omega_1 t) - \hat{I}_x \sin(\Omega t) \end{aligned}$$

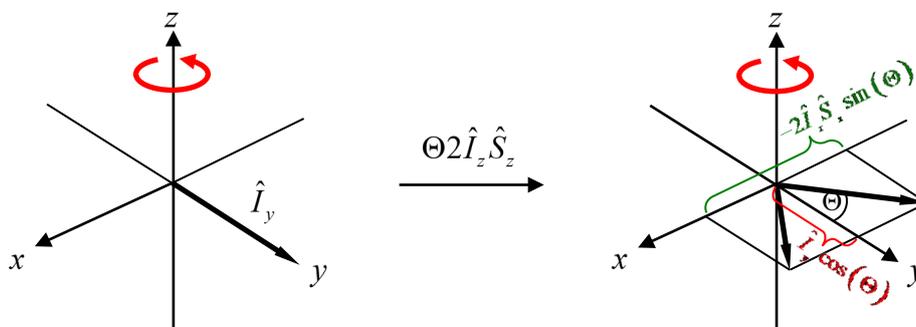
Zweispinsystem

Bei zwei koppelnden Spins kommen zusätzlich noch die kopplungsbedingten Operatoren für die Antiphase-magnetisierung und Mehrquantenkohärenzen hinzu. Die Antiphase-Terme entstehen grundsätzlich nur durch die skalare Kopplung beider Spins während der freien Evolutionsphase innerhalb der Zeit t :

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
\hat{I}_x	$\pi J t 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$	$\hat{I}_x \cos(\pi J t) + 2 \hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\pi J t)$
\hat{I}_y	$\pi J t 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$	$\hat{I}_y \cos(\pi J t) - 2 \hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\pi J t)$
\hat{S}_x	$\pi J t 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$	$\hat{S}_x \cos(\pi J t) + 2 \hat{I}_z \hat{S}_y \sin(\pi J t)$
\hat{S}_y	$\pi J t 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$	$\hat{S}_y \cos(\pi J t) - 2 \hat{I}_z \hat{S}_x \sin(\pi J t)$

^{*)} Bei Negation des Operators in Spalte 1 müssen dementsprechend die Vorzeichen im Resultat ebenfalls negiert werden.

Auch das lässt sich anhand des Vektormodells folgendermaßen verbildlichen:



Die Entstehung der Antiphase-Operatoren ist also gleichbedeutend mit der Aufspaltung von Magnetisierung durch die skalare Kopplung, was bei zwei koppelnden Spins zu einem Dublett führt.

Die durch die Kopplung entstandenen Antiphasesterme propagieren zusätzlich durch die chemische Verschiebung bzw. skalare Kopplung weiter zu:

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\Omega_I t \hat{I}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\Omega_I t) + \hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\Omega_I t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\Omega_S t \hat{S}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z$
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\Omega_I t \hat{I}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_I t) - \hat{I}_x\hat{S}_z \sin(\Omega_I t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\Omega_S t \hat{S}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\Omega_I t \hat{I}_z$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\Omega_S t \hat{S}_z$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\Omega_S t) + 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\Omega_I t \hat{I}_z$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\Omega_S t \hat{S}_z$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t) - 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\Omega_S t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\pi J t 2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\pi J t) + \hat{I}_y \sin(\pi J t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\pi J t 2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\pi J t) - \hat{I}_x \sin(\pi J t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\pi J t 2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\pi J t) + \hat{S}_y \sin(\pi J t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\pi J t 2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\pi J t) - \hat{S}_x \sin(\pi J t)$

^{*)} Bei Negation des Operators in Spalte 1 müssen dementsprechend die Vorzeichen im Resultat ebenfalls negiert werden.

Aus Anti-Phase-Einquantenkohärenz entsteht also durch die Kopplung wieder In-Phase-Einquantenkohärenz. Lässt man einen Puls aus x- oder y-Richtung auf die Antiphase-Terme einwirken, entstehen daraus die folgende Produktoperatoren mit den gezeigten Modulationen:

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_x$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z$
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_z\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t \hat{S}_x$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_x\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t \hat{S}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_x$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_z\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_y$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z$
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_x$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_y$	$2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_x$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_y$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_x$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x$
$2\hat{I}_z\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_y$	$2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_z\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_x$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_y$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_x\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_x$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_z\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_y$	$2\hat{I}_z\hat{S}_y$

*) Bei Negation des Operators in Spalte 1 müssen dementsprechend die Vorzeichen im Resultat ebenfalls negiert werden.

Anhand der o. g. Tabelle erkennt man, dass sich Antiphase-Magnetisierung durch Rotation der z-Komponente in die x, y-Ebene in Mehrquantenkohärenz überführen lässt:

$$\begin{aligned}
& \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} \xrightarrow{\Omega_1 t\hat{I}_{1z}} \xrightarrow{\Omega_2 t\hat{I}_{2z}} \xrightarrow{\pi J t 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}} \\
& -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) \\
& \quad + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) \\
& -\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) \\
& \quad + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) \\
& \hspace{15em} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \\
& -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) \\
& \quad - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) \\
& -\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) \\
& \quad - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t) \sin(\pi J t)
\end{aligned}$$

Die rot markierten Terme stellen die Mehrquantenkohärenzen dar, die aus den Antiphase-Termen $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi J t)$ und $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi J t)$ gebildet wurden. Man beachte,

dass der zweite 90°_x -Puls nur diejenigen Operatoren rotiert, die **nicht** in x- oder negativer x-Richtung zeigen.

Einen ähnlichen Effekt hat auch ein selektiver Puls, der z. B. nur auf den Spin 2 wirkt:

$$\begin{aligned}
 & \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} \xrightarrow{\Omega_1 t \hat{I}_{1z}} \xrightarrow{\Omega_2 t \hat{I}_{2z}} \xrightarrow{\pi J t 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}} \\
 & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) \\
 & -\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) \\
 & \hspace{15em} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_{2x}} \\
 & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t) \cos(\pi J t) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t) \sin(\pi J t) \\
 & -\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t) \sin(\pi J t) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t) \cos(\pi J t) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t) \sin(\pi J t)
 \end{aligned}$$

Der Spin 1 bleibt von diesem Puls gänzlich unberührt und für den Spin 2 sind wieder nur diejenigen Produktoperatoren betroffen, die nicht in x-Richtung zeigen. Im Vergleich zum nicht-selektiven Fall unterscheidet sich die beiden letzten entstandenen MQ -Terme. Der Mehrquantenkohärenz lässt sich nicht bildlich beschreiben und ihre Existenz kann nur mittels DMF und/oder POF gezeigt werden. Diese Kohärenz folgt aber bzgl. RF-Pulsen und der chemischen Verschiebung denselben Regeln wie jeder andere Produktoperator auch:

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
$2\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_x$	$2\hat{I}_x\hat{S}_x$
$2\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t \hat{S}_x$	$2\hat{I}_x\hat{S}_x$
$2\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t \hat{S}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_x\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_x$	$2\hat{I}_x\hat{S}_y$
$2\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t \hat{I}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t \hat{S}_x$	$2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_x\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t \hat{S}_y$	$2\hat{I}_x\hat{S}_y$

Operator ^{*)}	Rotation um	Resultat
$2\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_x$	$2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_y$	$2\hat{I}_y\hat{S}_x$
$2\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_x$	$2\hat{I}_y\hat{S}_x$
$2\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_y$	$2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_x$	$2\hat{I}_y\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_y$	$2\hat{I}_y\hat{S}_y$
$2\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_x$	$2\hat{I}_y\hat{S}_y \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_y$	$2\hat{I}_y\hat{S}_y$
$2\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\Omega_I t\hat{I}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_x \cos(\Omega_I t) + 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_I t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_x$	$\Omega_S t\hat{S}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_x \cos(\Omega_S t) + 2\hat{I}_x\hat{S}_y \sin(\Omega_S t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\Omega_I t\hat{I}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos(\Omega_I t) + 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin(\Omega_I t)$
$2\hat{I}_x\hat{S}_y$	$\Omega_S t\hat{S}_z$	$2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos(\Omega_S t) - 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\Omega_S t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\Omega_I t\hat{I}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\Omega_I t) - 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\Omega_I t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_x$	$\Omega_S t\hat{S}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\Omega_S t) - 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin(\Omega_S t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\Omega_I t\hat{I}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_y \cos(\Omega_I t) - 2\hat{I}_x\hat{S}_y \sin(\Omega_I t)$
$2\hat{I}_y\hat{S}_y$	$\Omega_S t\hat{S}_z$	$2\hat{I}_y\hat{S}_y \cos(\Omega_S t) - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t)$

*) Bei Negation des Operators in Spalte 1 müssen dementsprechend die Vorzeichen im Resultat ebenfalls negiert werden.

Man beachte: Mehrquantenkohärenz unterliegt keiner skalaren Kopplung, d. h. während einer freien Evolutionsphase wird nur die chemische Verschiebung berücksichtigt.

Allein die Existenz einer der o. g. Operatoren sagt nichts über das Vorhandensein von ZQ- oder DQ-Kohärenz aus. Alle Terme stellen **immer** eine Superposition beider Kohärenzen dar, was man leicht daran erkennt, dass in den zugehörigen Matrizes alle ZQ- und DQ-Matrixelemente nicht Null sind (die Darstellung reiner ZQ- oder DQ-Kohärenz als Summe zweier MQ-Terme wird im anschließenden Kapitel behandelt).

Aus heteronuklearer Mehrquanten-Kohärenz entsteht durch einen 90°-Puls auf einem der beiden Kanäle senkrecht zur Richtung des zu manipulierenden Produktoperators Antiphasemagnetisierung, die sich während eines Delays zu Einquantenkohärenz, also detektierbarer Magnetisierung umwandelt. Bei homonuklearer Mehrquantenkohärenz muss der Puls entweder selektiv auf einen der beiden Spins einwirken oder die Pulsrichtung so liegen, dass

sie mit der Richtung einer der beiden Produktoperatoren koinzidiert, während der andere, zu manipulierende Operator senkrecht zum Puls liegt. Die Mehrquantenterme $2\hat{I}_x\hat{S}_x$ und $2\hat{I}_y\hat{S}_y$ für den homonuklearen Fall ($2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}$ bzw. $2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}$) können folglich nicht über einen nicht-selektiven Puls in Antiphase-Kohärenz überführt werden.

Auf diese Art und Weise lässt sich nicht nur detektierbare Kohärenz bilden, sondern auch unerwünschte Kohärenz beseitigen (Umwandlung in nicht detektierbare Mehrquantenkohärenz oder in einen Nicht-Gleichgewichts-Zustand). Dieses Verfahren findet in der NMR-Spektroskopie vor allem bei 2D-Experimenten sehr häufig Anwendung (siehe CLIP-HSQC, S. 76).

Zuletzt gilt für den Nicht-Gleichgewichts-Operator $2\hat{I}_z\hat{S}_z$:

Operator	Rotation um	Resultat
$2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_x$	$2\hat{I}_z\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{I}_y$	$2\hat{I}_z\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_x\hat{S}_z \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_x$	$2\hat{I}_z\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \mp 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\omega_1 t)$
$2\hat{I}_z\hat{S}_z$	$\pm\omega_1 t\hat{S}_y$	$2\hat{I}_z\hat{S}_z \cos(\omega_1 t) \pm 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\omega_1 t)$

Dieser Operator zeigt keine Propagation unter dem Einfluss von Kopplung und chemischer Verschiebung.

Darstellung von ZQ- und DQ-Kohärenz:

Es gibt Situationen, wo die Information über das Vorhandensein von Mehrquantenkohärenz unzureichend ist. Bei null- oder doppelquanten-gefilterten Experimenten benötigen wir z. B. eine genaue Aussage über die Existenz von ZQ- oder DQ-Kohärenz.

Doch wie lassen sich nun die beiden Kohärenzarten mittels Produktoperatoren darstellen? Um die POF-Terme für die ZQ- und DQ-Kohärenz zu erhalten, kehren wir nochmals zum DMF zurück und schauen, welche Matrixelemente bei den jeweiligen Kohärenzarten nicht Null sein dürfen:

$$\sigma = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} P_{\alpha\alpha} & SQ & SQ & DQ \\ SQ & P_{\alpha\beta} & ZQ & SQ \\ SQ & ZQ & P_{\beta\alpha} & SQ \\ DQ & SQ & SQ & P_{\beta\beta} \end{bmatrix} \begin{matrix} \alpha\alpha \\ \alpha\beta \\ \beta\alpha \\ \beta\beta \end{matrix}$$

Für reine ZQ-Kohärenz dürfen nur die beiden blau und für reine DQ-Kohärenz nur die beiden rot markierten Matrixelemente nicht Null sein. Auch bei diesen Kohärenzen gilt die mathematische Kodierung der Richtung über die imaginäre Einheit i , sodass wir für beide Kohärenzarten in Abhängigkeit von der Richtung die folgenden Matrizes bzw. Operatoren erhalten:

$$\widehat{ZQ}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \widehat{ZQ}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & \mathbf{-i} & 0 \\ 0 & \mathbf{i} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\widehat{DQ}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \\ 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 \\ \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \widehat{DQ}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-i} \\ 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Da diese vier Matrizes nicht zu den auf S. 16 gezeigten Basismatrizes gehören, können sie sich nur durch geschickte Summation zweier der vier MQ-Terme erhalten werden, sodass sich für die o. g. vier Fälle ergibt:

$$\widehat{ZQ}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-1} \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ \mathbf{-1} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} (2\hat{I}_x \hat{S}_x + 2\hat{I}_y \hat{S}_y)$$

$$\widehat{ZQ}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & \mathbf{-i} & 0 \\ 0 & \mathbf{i} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-i} \\ 0 & 0 & \mathbf{i} & 0 \\ 0 & \mathbf{-i} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-i} \\ 0 & 0 & \mathbf{-i} & 0 \\ 0 & \mathbf{i} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} (2\hat{I}_x \hat{S}_y - 2\hat{I}_y \hat{S}_x)$$

$$\widehat{DQ}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \\ 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 \\ \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-1} \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 \\ \mathbf{-1} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} (2\hat{I}_x \hat{S}_x - 2\hat{I}_y \hat{S}_y)$$

$$\widehat{DQ}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-i} \\ 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-i} \\ 0 & 0 & \mathbf{i} & 0 \\ 0 & \mathbf{-i} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{-i} \\ 0 & 0 & \mathbf{-i} & 0 \\ 0 & \mathbf{i} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} (2\hat{I}_x \hat{S}_y + 2\hat{I}_y \hat{S}_x)$$

Umgekehrt lassen sich mithilfe dieser Operatoren die Mehrquantenoperatoren folgendermaßen als Summe (Mischung) aus Null- und Doppelquantenkohärenz darstellen:

$$2\hat{I}_x\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \widehat{ZQ}_x + \widehat{DQ}_x$$

$$2\hat{I}_y\hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \widehat{ZQ}_x - \widehat{DQ}_x$$

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \widehat{DQ}_y - \widehat{ZQ}_y$$

$$2\hat{I}_y\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \widehat{ZQ}_y + \widehat{DQ}_y$$

Sphärische Produktoperatoren/Verschiebungsoperatoren:

Der Vorteil der kartesischen Produktoperatoren liegt darin, dass sich detektierbare Kohärenz (transversale Magnetisierung) und der Gleichgewichtszustand sehr einfach als Vektoren in einem kartesischen Koordinatensystem darstellen lassen und so ein leicht verständlicher Zusammenhang zwischen dem POF und dem Vektormodell entsteht.

Ein Nachteil der kartesischen Produktoperatoren ist, dass sich reine Kohärenzen bzw. Kohärenzordnungen nur schwer als komplizierte Summe mehrerer Produktoperatoren (siehe \widehat{ZQ} - und \widehat{DQ} -Terme) darstellen lassen.

Einquantenkohärenzen mit kartesischen Operatoren beschrieben, stellen sowohl den Übergang $\alpha \rightarrow \beta$, als auch $\beta \rightarrow \alpha$ bzgl. des betrachteten Spins dar, was einer Änderung der Magnetquantenzahl $\Delta m = -1$ (blau) bzw. $\Delta m = +1$ (rot) entspricht:

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

Dasselbe gilt für die \widehat{DQ} -Terme, wobei hier $\Delta m = -2$ (blau) bzw. $\Delta m = +2$ (rot) unterschieden werden muss:

$$\widehat{DQ}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \widehat{DQ}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Bei den \widehat{ZQ} -Termen ist zwar für beide Matrixelemente $\Delta m = 0$ gegeben, aber auch hier muss zwischen den Übergängen $\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$ bzw. $\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta$ unterschieden werden.

Für die Methodenentwicklung in der NMR-Spektroskopie ist es wichtig zu wissen, welche Ordnung einzelne Kohärenzen besitzen, um so z. B. unerwünschte Kohärenz mittels Phasenzyklen oder Feldgradienten beseitigen zu können. Wir führen dazu den Begriff der Kohärenzordnung

p ein, die der Änderung der Magnetquantenzahl Δm bei einem Übergang entspricht. Um nun zwischen den einzelnen Ordnungen einer Kohärenz unterscheiden zu können, definieren wir pro Spin mit $I = \frac{1}{2}$ einen Gleichgewichts- und zwei sog. Verschiebungsoperatoren

$$\hat{I}^0 = 2\hat{I}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \hat{I}^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{I}^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{S}^0 = 2\hat{S}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \hat{S}^+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

wobei \hat{I}^0 bzw. \hat{S}^0 einer Kohärenzordnung von $p = 0$, \hat{I}^+ bzw. \hat{S}^+ einer Kohärenzordnung von $p = 1$ und \hat{I}^- bzw. \hat{S}^- einer Kohärenzordnung von $p = -1$ entsprechen. Durch Bildung der gemischten Produkte der o. g. Operatoren lassen sich auch Kohärenzen mit Ordnung $p = +2$ bzw. $p = -2$ und $p = 0$ bzw. höhere Ordnungen bei mehr als 2 Spins darstellen:

$$\hat{I}^+\hat{S}^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{I}^-\hat{S}^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{I}^-\hat{S}^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{I}^+\hat{S}^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Durch die folgenden Beziehungen sind die kartesischen mit den Verschiebungsoperatoren verbunden:

$$\begin{aligned} \hat{I}^+ &= \hat{I}_x + i \cdot \hat{I}_y & \hat{I}^- &= \hat{I}_x - i \cdot \hat{I}_y \\ \hat{S}^+ &= \hat{S}_x + i \cdot \hat{S}_y & \hat{S}^- &= \hat{S}_x - i \cdot \hat{S}_y \end{aligned}$$

Dies lässt sich am Leichtesten zeigen, indem man für jeden Operator die entsprechende Matrix einsetzt und den Ausdruck löst:

$$\hat{I}_x + i \cdot \hat{I}_y = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + i \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \hat{I}^+$$

$$\hat{I}_x - i \cdot \hat{I}_y = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} - i \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \hat{I}^-$$

$$\hat{S}_x + i \cdot \hat{S}_y = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} + i \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \hat{S}^+$$

$$\hat{S}_x - i \cdot \hat{S}_y = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} - i \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \hat{S}^-$$

Umgekehrt lassen sich durch Kombination der o. g. Ausdrücke die kartesischen aus den Verschiebungsoperatoren über die folgenden Beziehungen berechnen:

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-) \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2i}(\hat{I}^+ - \hat{I}^-) \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}^+ + \hat{S}^-) \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}^+ - \hat{S}^-)$$

Die \widehat{ZQ} - und \widehat{DQ} -Operatoren lassen sich durch Einsetzen der o. g. Beziehungen über sphärische Operatoren folgendermaßen ausdrücken:

$$\widehat{ZQ}_x = \frac{1}{2}(2\hat{I}_x\hat{S}_x + 2\hat{I}_y\hat{S}_y) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-)(\hat{S}^+ + \hat{S}^-) - \frac{1}{2}(\hat{I}^+ - \hat{I}^-)(\hat{S}^+ - \hat{S}^-) \right) = \frac{1}{2}(\hat{I}^+\hat{S}^- + \hat{I}^-\hat{S}^+)$$

$$\widehat{ZQ}_y = \frac{1}{2}(2\hat{I}_x\hat{S}_y - 2\hat{I}_y\hat{S}_x) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2i}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-)(\hat{S}^+ - \hat{S}^-) - \frac{1}{2i}(\hat{I}^+ - \hat{I}^-)(\hat{S}^+ + \hat{S}^-) \right) = \frac{1}{2i}(-\hat{I}^+\hat{S}^- + \hat{I}^-\hat{S}^+)$$

$$\widehat{DQ}_x = \frac{1}{2}(2\hat{I}_x\hat{S}_x - 2\hat{I}_y\hat{S}_y) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-)(\hat{S}^+ + \hat{S}^-) + \frac{1}{2}(\hat{I}^+ - \hat{I}^-)(\hat{S}^+ - \hat{S}^-) \right) = \frac{1}{2}(\hat{I}^+\hat{S}^+ + \hat{I}^-\hat{S}^-)$$

$$\widehat{DQ}_y = \frac{1}{2}(2\hat{I}_x\hat{S}_y + 2\hat{I}_y\hat{S}_x) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2i}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-)(\hat{S}^+ - \hat{S}^-) + \frac{1}{2i}(\hat{I}^+ - \hat{I}^-)(\hat{S}^+ + \hat{S}^-) \right) = \frac{1}{2i}(\hat{I}^+\hat{S}^+ - \hat{I}^-\hat{S}^-)$$

Diese Darstellung erlaubt nun ein direktes bestimmen der Kohärenzordnung, ohne die Konvertierung in die Matrixdarstellung der Operatoren. Desweiteren wird auch hier wieder deutlich,

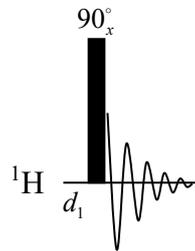
dass die genannten MQ -Operatoren eine Mischung aus zwei Kohärenzordnungen darstellen. Eine reine DQ -Kohärenz lässt sich beispielsweise nur aus der Differenz ($p = -2$) bzw. der Summe ($p = +2$) der beiden gezeigten DQ -Operatoren erhalten.

Mithilfe der sphärischen Produktoperatoren lassen sich Kohärenzordnungen sehr einfach bestimmen und über Phasenzyklen oder Feldgradienten dann einzelne Kohärenzen selektieren bzw. eliminieren. Die Richtungen der Kohärenzen können allerdings nicht direkt abgelesen werden und benötigen eine Konvertierung in die kartesischen Basisoperatoren.

Per Konvention sollen in der NMR-Spektroskopie detektierte Kohärenzen die Ordnung $p = -1$ besitzen, d. h. alle während eines Experiments auftretenden Kohärenzordnungen müssen über Phasenzyklen oder Gradienten schließlich bei $p = -1$ enden. Da in zweidimensionalen Experimenten während des t_1 -Delays meist eine positive Kohärenzordnung selektiert wird, wird das so erhaltene Signal auch als Echo bezeichnet. Besitzt die während t_1 vorliegende Kohärenz eine negative Ordnung, d. h. das gleiche Vorzeichen wie die Ordnung der detektierten Kohärenz, bezeichnet man das Signal als Anti-Echo.

Anwendung auf verschiedene Meßmethoden und Pulssequenzen:

Einfaches 1D-Experiment:



Einspinsystem:

Präparation:

Der 90_x -Puls produziert aus dem Gleichgewichtszustand Einquantenkohärenz in negativer y-Richtung:

$$\hat{I}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_y$$

Akquisition:

Während der Akquisition wird diese Kohärenz in den beiden Empfängerkanälen nur durch die chemische Verschiebung, d. h. den Offset moduliert, da keine Kopplung existiert:

$$-\hat{I}_y \xrightarrow{\Omega t_{aq}\hat{I}_z} -\hat{I}_y \cos(\Omega t_{aq}) + \hat{I}_x \sin(\Omega t_{aq})$$

Ungekoppeltes homonukleares Zweispinsystem:

Präparation:

Der nicht-selektive 90_x -Puls regt das komplette Spinsystem an und produziert Einquantenkohärenz in negativer y-Richtung:

$$\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y}$$

Akquisition:

Während der Akquisition wirkt nun die chemische Verschiebung. Da beide Spins unterschiedliche Offsets besitzen, werden die Signale im Empfänger unterschiedliche moduliert. Wir lassen zuerst die chemische Verschiebung für Spin 1 und dann für Spin 2 auf das System einwirken:

Chemische Verschiebung des Spins 1:

$$-\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} \xrightarrow{\Omega_1 t_{aq} \hat{I}_{1z}} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y}$$

Chemische Verschiebung des Spins 2:

$$\begin{aligned} & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y} \\ & \xrightarrow{\Omega_2 t_{aq} \hat{I}_{2z}} \\ & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_{aq}) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_{aq}) \end{aligned}$$

Gekoppeltes homonukleares Zweispinsystem:

Präparation:

Der nicht-selektive 90_x° -Puls regt das komplette Spinsystem an und produziert Einquantenkohärenz in negativer y-Richtung:

$$\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y}$$

Akquisition:

Während der Akquisition tritt nun zum einen die chemische Verschiebung und zum anderen Spin-Spin-Kopplung auf. Beide Phänomene werden getrennt voneinander betrachtet.

Chemische Verschiebung des Spins 1:

$$-\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} \xrightarrow{\Omega_1 t_{aq} \hat{I}_{1z}} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y}$$

Chemische Verschiebung des Spins 2:

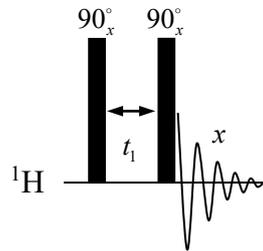
$$\begin{aligned} & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y} \\ & \xrightarrow{\Omega_2 t_{aq} \hat{I}_{2z}} \\ & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_{aq}) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_{aq}) \end{aligned}$$

Skalare Kopplung:

$$\begin{aligned} & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) - \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_{aq}) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_{aq}) \\ & \xrightarrow{\pi J t_{aq} 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \\ & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2 \hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) \\ & \quad + 2 \hat{I}_{1y} \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\ & -\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) \\ & \quad + 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \end{aligned}$$

2D-Experimente:

H,H-Correlation Spectroscopy (H,H-COSY):



Gekoppeltes homonukleares Zweispinsystem:

Präparation:

Die Präparationsphase umfasst einen 90_x° -Puls, der den Gleichgewichtszustand in SQ -Kohärenz überführt:

$$\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y}$$

Evolution:

Während des inkrementierten Delays t_1 entwickelt sich das System durch die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung:

$$\begin{aligned} -\hat{I}_{1y} - \hat{I}_{2y} &\xrightarrow{\Omega_1 t_1 \hat{I}_{1z}} \xrightarrow{\Omega_2 t_1 \hat{I}_{2z}} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) - \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) \\ &\quad + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \\ &\xrightarrow{\pi J t_1 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \\ &-\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2 \hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\ &\quad + 2 \hat{I}_{1y} \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &-\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \\ &\quad + 2 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

Akquisition:

Der 90_x° -Puls vor der Akquisition bewirkt, dass ein Teil der Magnetisierung in nicht detektierbare Kohärenz überführt wird, was dazu führt, dass man phasen-korrigierbare Spektren erhält:

$$\begin{aligned}
 & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & -\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \quad \quad \quad \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \\
 & -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & -\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1)
 \end{aligned}$$

Für die Detektion entfernen wir nun alle nicht-detektierbaren Mehrquantenkohärenzen und z-Terme:

$$\begin{aligned}
 & \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1)
 \end{aligned}$$

Auf die verbleibenden Terme wirkt nun während der Akquisition die chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung:

$$\begin{aligned}
 & \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \quad \quad \quad \xrightarrow{\Omega_1 t_{aq}\hat{I}_{1z}} \\
 & \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \\
 & \quad \quad \quad \xrightarrow{\Omega_2 t_{aq}\hat{I}_{2z}} \\
 & \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \\
 & - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \\
 & + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) + \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \\
 & - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq})
 \end{aligned}$$

$$\xrightarrow{\pi J t_{aq} 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}}$$

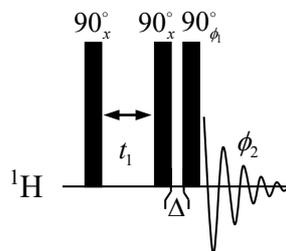
$$\begin{aligned} & \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\ & + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\ & \boxed{-2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})} \\ & \boxed{+2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})} \\ & + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\ & + \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\ & \boxed{-2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})} \\ & \boxed{+2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})} \end{aligned}$$

Von diesen Termen liefern all diejenigen einen Kreuzpeak, die sich während t_1 mit Ω_1 bzw. Ω_2 und während t_{aq} mit Ω_2 bzw. Ω_1 entwickelt haben (markierte Terme). Alle anderen liefern einen Beitrag zum Diagonalpeak. Der o. g. finale Ausdruck zeigt ein Problem auf, dass beim Standard-COSY auftritt und was dazu führt, dass nahe bei den Diagonalpeaks liegende Kreuzpeaks schwer bis gar nicht identifizierbar sind:

Immer dann, wenn die Kreuzpeaks in-Phase sind, sind die Diagonalpeaks anti-Phase und umgekehrt. D. h. es besteht grundsätzlich keine Möglichkeit, Kreuz- und Diagonalpeaks so zu phasenkorrigieren, dass beide ein absorptives Signals liefern. Meist wird die Korrektur so vorgenommen, dass die Kreuzpeak in-Phase und die Diagonalpeaks anti-Phase sind, sodass sich eng beieinander liegende Kreuzpeaks identifizieren lassen.

Eine Lösung dieses Problems stellte das sogenannte doppelquantengefilterte (DQF-)COSY dar, das im Folgenden näher erläutert werden soll.

Double Quantum Filtered (DQF)-COSY:



Im Vergleich zum Standard-COSY besitzt das DQF-COSY zwei 90° -Pulse zwischen t_1 -Delay und Akquisition, die beide durch ein sehr kurzes Delay Δ ($\sim 4\mu\text{s}$) voneinander getrennt sind. Innerhalb dieses Delays ist die Entwicklung der chemischen Verschiebung und Kopplung

vernachlässigbar. Es bewirkt, dass man die beiden Phasen des zweiten und letzten 90°-Pulses unabhängig voneinander ändern kann. Die Phasen des dritten 90°-Pulses und der Empfänger werden bei jedem Durchlaufen des Experiments mit $\phi_1 = [x, y, -x, -y]$ und $\phi_2 = [x, -y, -x, y]$ zyklisiert. Welchen Einfluss dieser Phasenzklus auf die detektierte Kohärenz hat, lässt sich anschaulich mithilfe des POF zeigen. Zur Vereinfachung betrachten wir im Folgenden nur die Propagation eines Spins, müssen aber weiterhin berücksichtigen, dass es sich um ein koppelndes Zweispinsystem handelt:

$$\begin{aligned} \hat{I}_{1z} &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} \xrightarrow{\Omega_1 t_1 \hat{I}_{1z}} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \\ &\xrightarrow{\pi J t_1 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}} \\ &-\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\ &+ 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

Der zweite 90°-Puls verwandelt schließlich die Antiphase- in Mehrquanten-Kohärenz:

$$\begin{aligned} &-\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &+ \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \\ &-\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &+ \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

Um die Wirkung des letzten Pulses zu verstehen, stellen wir den MQ-Term als Summe aus ZQ- und DQ-Kohärenz dar. Nach der Definition für die dazugehörigen Terme gilt:

$$-2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} = -\widehat{DQ}_y + \widehat{ZQ}_y = -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}) + \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x})$$

Setzt man das nun in den zuletzt erhalten Spinzustand ein, ergibt sich:

$$\begin{aligned} &-\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &-\underbrace{\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)}_{\widehat{DQ}_y \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)} + \underbrace{\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)}_{\widehat{ZQ}_y \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)} \end{aligned}$$

Auf diesen Term wenden wir den phasenzyklisierten letzten 90°-Puls an:

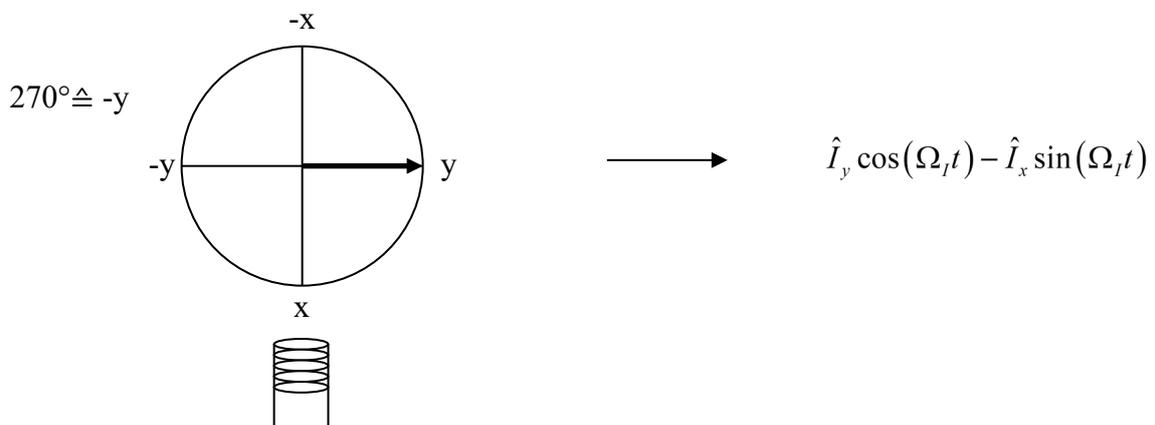
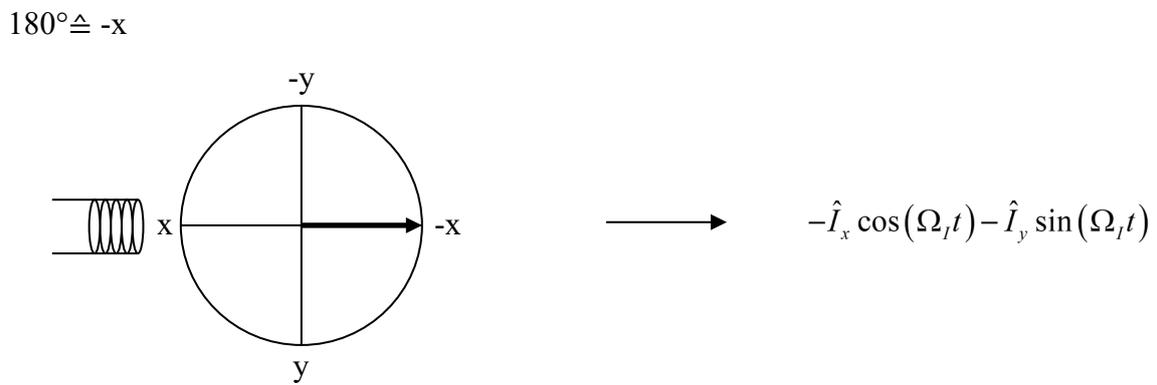
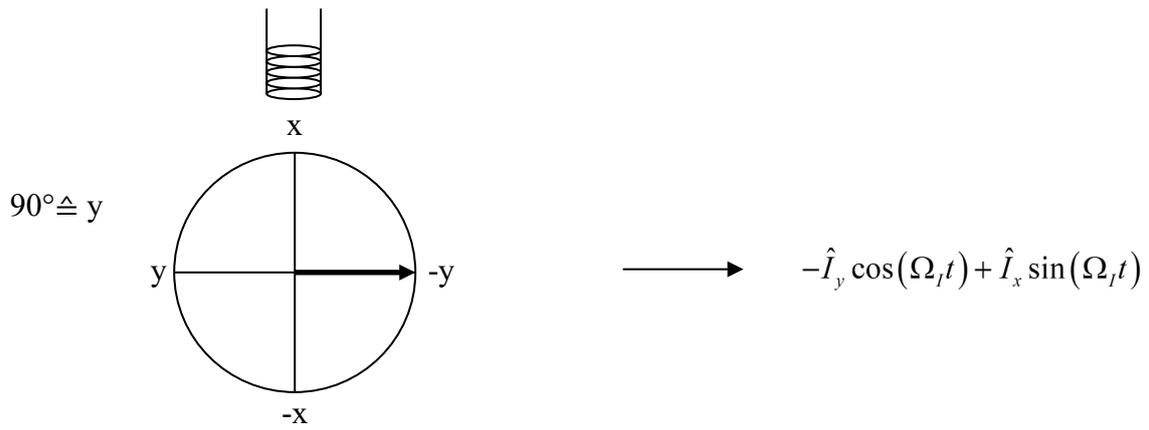
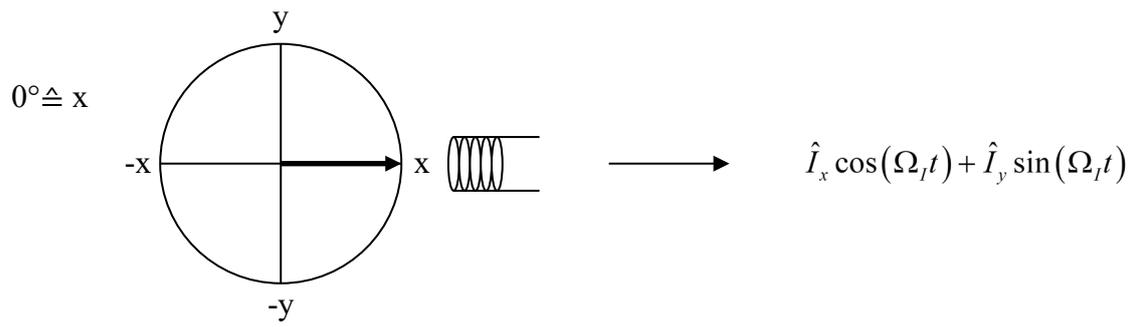
$$\begin{aligned}
 & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 \text{I} & - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_y} -\hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 \text{II} & + \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \xrightarrow{-\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 \text{II} & + \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \xrightarrow{-\frac{\pi}{2}\hat{I}_y} \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 \text{IV} & - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)
 \end{aligned}$$

Beim DQF-COSY wird nicht nur der letzte 90° phasenzyklisiert, sondern auch die Empfängerphase. Welche Auswirkung das auf die nach dem Puls vorliegenden Kohärenzen hat, sei im Folgenden kurz erläutert.

Zyklisierung der Empfängerphase:

Die Referenzphase/-achse der Pulssequenz sei hier die Phase des Empfängers, d. h. die Achse im kartesischen Koordinatensystem, auf der während der Akquisition der Empfang gestartet wird, ist per Definition die x-Achse. Eine Einquantenkohärenz die in x-Richtung liegt und in x-Richtung detektiert wird, erfährt eine Phasenverschiebung von 0°. Behalten wir die Richtung der Kohärenz bei und inkrementieren die Empfängerphase um 90°, erfährt die Phase der Kohärenz eine Dekrementierung um 90°.

Das läßt sich am einfachsten verdeutlichen, indem man den Sachverhalt in einem Vektordiagramm darstellt:



Der links neben dem Koordinatensystem angegebene Wert stellt die Phase des Empfängers dar. Eine Rotation der Empfängerphase entgegen dem Uhrzeigersinn bedeutet also eine Rotation der Achsenbezeichnungen in der gleichen Richtung, wobei der Vektor scheinbar mit dem Uhrzeigersinn gedreht wird. **Die Richtung des Vektors der SQ-Kohärenz wird dabei allerdings nicht geändert!** Für alle vier Kohärenzrichtungen ergeben sich dann nach dieser Vorgehensweise die in der folgenden Tabelle gezeigten Operatoren:

Phase des Empfängers:	Startoperator			
	\hat{I}_x	$-\hat{I}_x$	\hat{I}_y	$-\hat{I}_y$
x	\hat{I}_x	$-\hat{I}_x$	\hat{I}_y	$-\hat{I}_y$
y	$-\hat{I}_y$	\hat{I}_y	\hat{I}_x	$-\hat{I}_x$
-x	$-\hat{I}_x$	\hat{I}_x	$-\hat{I}_y$	\hat{I}_y
-y	\hat{I}_y	$-\hat{I}_y$	$-\hat{I}_x$	\hat{I}_x

Somit ergeben sich für das DQF-COSY mit einem Empfänger-Phasenzyklus von $\phi_2 = [x, -y, -x, y]$ aus den o. g. Zuständen I - IV:

$$\begin{aligned} \text{x: } \quad \mathbf{I} &\rightarrow \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &\quad - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{-y: } \quad \mathbf{II} &\rightarrow -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &\quad - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{-x: } \quad \mathbf{III} &\rightarrow \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &\quad - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{y: } \quad \mathbf{IV} &\rightarrow -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\ &\quad - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

Diese vier resultierenden Zustände werden nun im Speicher der Recheneinheit des Spektrometers summiert. Wie sich leicht erkennen lässt, fallen alle schwarzen Terme weg und für die restlichen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - \frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& = \\
& -2(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}) \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)
\end{aligned}$$

Dieser letzte Term, der ausschließlich Antiphase-Kohärenz darstellt, entstand aus der blau markierten DQ-Kohärenz. Die Antiphase-Terme aus der ZQ-Kohärenz heben sich in Summe gegenseitig auf, daher auch der Name doppelquanten-gefiltertes COSY, denn nur diese Kohärenz „überlebt“ den Phasenzyklus.

Dieser letzte Term entwickelt sich während der Akquisition (t_{aq}) durch die chemische Verschiebung zu:

$$\begin{aligned}
& -4\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) - 4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& \xrightarrow{\Omega_1 t_{aq}\hat{I}_{1z} + \Omega_2 t_{aq}\hat{I}_{2z}} \\
& -4\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) - 4\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \\
& -4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) - 4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq})
\end{aligned}$$

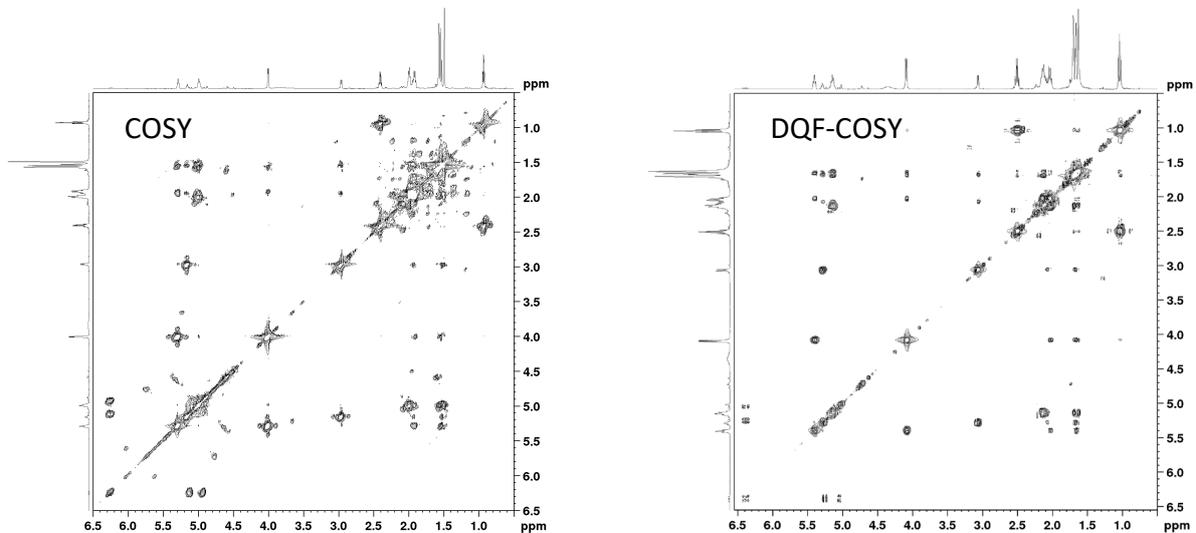
Durch die Spin-Spin-Kopplung werden aus diesen Antiphase-Termen wieder Inphase-Kohärenzen:

$$\begin{aligned}
& -4\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) - 4\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \\
& -4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) - 4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \\
& \xrightarrow{\pi J t_{aq} 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -4\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) - 2\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\
& -4\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2\hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\
& -4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) - 2\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\
& -4\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2\hat{I}_{2x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})
\end{aligned}$$

Sowohl die markierten Kreuzpeak-Terme, als auch die Diagonalpeak-Terme besitzen nun dieselbe Phase und lassen sich gleichzeitig absorptiv phasenkorrigieren.

Folgende Abbildung zeigt ein COSY (links) und DQF-COSY (rechts) derselben Probe:



Der Vorteil des DQF-COSY wird vor allem im Bereich von 0-3 ppm deutlich, in dem im Standard-COSY einige der Kreuzpeaks von den Diagonalpeaks überdeckt werden.

Nachteil des DQF-COSY: Verglichen mit dem Standard-COSY besitzt das DQF-COSY nur die halbe Sensitivität, da die Inphase-Terme nach vier Scans nur den Faktor 2 aufweisen, d. h. um dieselbe Empfindlichkeit zu erzielen, benötigt man für das DQF-COSY die doppelte Messzeit.

Unter Zuhilfenahme der sphärischen Operatoren lässt sich die Wirkung des Doppelquantenfilters einfacher erklären. Dazu stellen wir den Mehrquanten-Term nach dem zweiten 90°-Puls folgendermaßen dar:

$$-2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} = -2\frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) \frac{1}{2i}(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-) = -\frac{1}{2i} \underbrace{(\hat{I}_1^+ \hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^- \hat{I}_2^-)}_{DQ} + \underbrace{(\hat{I}_1^- \hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^+ \hat{I}_2^-)}_{ZQ}$$

Der Phasenzzyklus des letzten 90° -Pulses und des Empfängers müssen nun so gestaltet sein, dass nur der DQ -Teil $-\frac{1}{2i}(\hat{I}_1^+ \hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^- \hat{I}_2^-)$ des o. g. Ausdrucks erhalten bleibt. Konvertiert man diesen Ausdruck zurück in die kartesischen Operatoren, ergibt das:

$$-\frac{1}{2i}(\hat{I}_1^+ \hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^- \hat{I}_2^-) = -\frac{1}{2i}((\hat{I}_{1x} + i\hat{I}_{1y})(\hat{I}_{2x} + i\hat{I}_{2y}) - (\hat{I}_{1x} - i\hat{I}_{1y})(\hat{I}_{2x} - i\hat{I}_{2y})) = -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x})$$

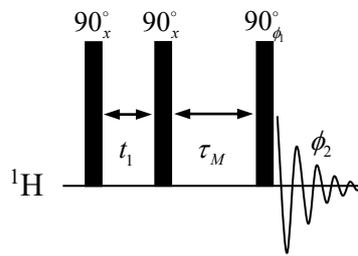
Dieser DQ -Term kann nun auf zwei verschiedene Weisen in Antiphase-Kohärenz umgewandelt werden:

$$1. \quad -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}) \xrightarrow{\pm\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \mp\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x})$$

$$2. \quad -\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}) \xrightarrow{\pm\frac{\pi}{2}\hat{I}_y} \pm\frac{1}{2}(2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z})$$

Für welche der beiden gezeigten Alternativen man sich entscheidet, bleibt jedem selbst überlassen. Wichtig ist nur, dass die Puls- und Empfängerphase so aufeinander abgestimmt sein müssen, dass nach einem kompletten Durchlaufen des Phasenzzyklus' (hier: vier Transienten) die ZQ -Kohärenz wegfällt und die aus dem DQ -Term resultierende Antiphase-Kohärenz erhalten bleibt (hierzu mehr am Ende des nächsten Abschnitts).

Nuclear Overhauser Enhanced/Effect NMR Spectroscopy (NOESY):



Vergleicht man die Pulssequenz des NOESY- mit der des DQF-COSY-Experiments, fällt auf, dass diese identisch zu sein scheinen (wenn man von dem längeren Delay zwischen dem zweiten und dritten 90° -Puls absieht). Der Unterschied zum DQF-COSY besteht im veränderten Phasenzyklus des Empfängers, der im NOESY identisch mit dem des letzten Pulses ist, d. h. $\phi_1 = \phi_2 = [x, y, -x, -y]$.

Wieso aber bewirkt ein simples Vertauschen der Empfängerphase im zweiten und vierten Transienten nun das Beobachten zweier unterschiedlicher Phänomene mit ein und derselben Pulsfolge? Diese Frage lässt sich am leichtesten dadurch beantworten, dass wir uns mittels des POF die Wirkung der Sequenz auf das Spinsystem verdeutlichen. Da es sich beim NOE eine über den Raum vermittelte Kreuzrelaxation handelt, betrachten wir hierzu ein nicht skalar koppelndes homonukleares Zweispinsystem. Während des t_1 -Delays entwickelt sich folglich nur die chemische Verschiebung und nach dem zweiten 90° -Puls sieht das Spinsystem dann folgendermaßen aus:

$$-\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) - \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1)$$

Da das Delay τ_M (Mischzeit) zwischen dem zweiten und dritten 90° -Puls sehr viel länger ist (meist $0,5 - 1$ s für kleine Moleküle) als Δ im DQF-COSY ($\sim 4\mu\text{s}$), ist hier ein vernachlässigen der Entwicklung der chemischen Verschiebung nicht mehr legitim. Desweiteren findet in dieser Zeit der Kreuzrelaxationsprozess, d. h. der Magnetisierungstransfer über dipolare Wechselwirkungen zwischen beiden Spins statt. Dieser Magnetisierungstransfer bewirkt beim ^1H eine Veränderung des Besetzungsunterschiedes der betrachteten Spins, was eine Zu- oder Abnahme (abhängig von der Molekülgröße und Magnetfeldstärke) des Betrags der sich in negativer z-Richtung befindenden Magnetisierung um einen bestimmten Faktor η bewirkt:

$$-\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) - \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1)$$

$$\xrightarrow{\Omega_1 \tau_M \hat{I}_{1z}}$$

$$\begin{aligned} & -\eta_1 \hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ & -\eta_2 \hat{I}_{2z} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) + \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M) \end{aligned}$$

Dieser Spinzustand wird nun durch den phasenzyklisierten letzten 90°-Puls in die folgenden vier Zustände überführt:

$$\text{I} \quad \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{I}_x} \eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ \eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) + \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

$$\text{II} \quad \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{I}_y} -\eta_1 \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) - \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ -\eta_2 \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_1) - \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) + \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

$$\text{III} \quad \xrightarrow{-\frac{\pi}{2} \hat{I}_x} -\eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) - \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ -\eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) - \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

$$\text{IV} \quad \xrightarrow{-\frac{\pi}{2} \hat{I}_y} \eta_1 \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ \eta_2 \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) + \hat{I}_{2y} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

Durch den Phasenzzyklus des Empfängers wird schließlich aus diesen vier Zuständen zum Zeitpunkt der Detektion:

$$\text{x:} \quad \text{I} \rightarrow \eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ \eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) + \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

$$\text{y:} \quad \text{II} \rightarrow \eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) - \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ \eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) - \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) + \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

$$\text{-x:} \quad \text{III} \rightarrow \eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) - \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) - \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\ \eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) - \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) - \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)$$

$$\begin{aligned}
 \text{-y: } \quad \mathbf{IV} &\rightarrow \eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 \tau_M) - \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 \tau_M) \\
 &\quad \eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) + \hat{I}_{2z} \sin(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 \tau_M) - \hat{I}_{2x} \sin(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 \tau_M)
 \end{aligned}$$

Aufsummieren dieser vier detektierten Zustände ergibt schließlich folgenden Spinzustand

$$\mathbf{I} + \mathbf{II} + \mathbf{III} + \mathbf{IV} = 4\eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + 4\eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1)$$

der sich dann während der Akquisition noch mit der chemischen Verschiebung beider Spins zum finalen Ausdruck

$$\begin{aligned}
 &4\eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + 4\eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) \\
 &\quad \xrightarrow{\Omega_1 t_{aq} \hat{I}_{1z} + \Omega_2 t_{aq} \hat{I}_{2z}} \\
 &4\eta_1 \hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 t_{aq}) - 4\eta_1 \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_1 t_{aq}) \\
 &+ 4\eta_2 \hat{I}_{2y} \cos(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 t_{aq}) - 4\eta_2 \hat{I}_{2x} \cos(\Omega_2 t_1) \sin(\Omega_2 t_{aq})
 \end{aligned}$$

Es ist leicht zu erkennen, dass aufgrund der fehlenden Spin-Spin-Kopplung der Ursprung von Kreuzpeaks im Verstärkungsfaktor η gesucht werden muss, denn eine Fourier-Transformation des o. g. Ausdrucks würde nur zu zwei Diagonalpeaks führen.

Die Änderung der Intensität eines Spins I_1 durch Kreuzrelaxation mit einem räumlich nahen Spin I_2 wird über die sog. Solomon-Gleichungen bzgl. beider Spins beschrieben:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{I}_{1z}}{dt} &= -R_z^1 (\hat{I}_{1z} - \hat{I}_{1z}^0) - \sigma_{I_1 I_2} (\hat{I}_{2z} - \hat{I}_{2z}^0) \\
 \frac{d\hat{I}_{2z}}{dt} &= -\sigma_{I_1 I_2} (\hat{I}_{1z} - \hat{I}_{1z}^0) - R_z^2 (\hat{I}_{2z} - \hat{I}_{2z}^0)
 \end{aligned}$$

Im NOESY-Experiment findet diese Kreuzrelaxation ausschließlich während der Mischzeit τ_M statt, desweiteren wird der Anteil der sich zu diesem Zeitpunkt auf der negativer z-Achse befindenden Magnetisierung durch das t_1 -Delay bestimmt und beträgt, ohne Berücksichtigung von Relaxation $\hat{I}_{1z} = \hat{I}_{1z}^0 \cos(\Omega_1 t_1)$ bzw. $\hat{I}_{2z} = \hat{I}_{2z}^0 \cos(\Omega_2 t_1)$.

Mit dieser Beziehung und mit $t = \tau_M$ lassen sich die beiden o. g. allgemeinen Solomon-Gleichungen umformulieren zu:

$$\frac{d\hat{I}_{1z}}{d\tau_M} = -R_z^1 \hat{I}_z^0 (\cos(\Omega_1 t_1) - 1) - \sigma_{I_1 I_2} \hat{I}_z^0 (\cos(\Omega_2 t_1) - 1)$$

$$\frac{d\hat{I}_{2z}}{d\tau_M} = -\sigma_{I_1 I_2} \hat{I}_z^0 (\cos(\Omega_1 t_1) - 1) - R_z^2 \hat{I}_z^0 (\cos(\Omega_2 t_1) - 1)$$

Trennung der Variablen und Integration dieser Differentialgleichungen führt zu:

$$\hat{I}_{1z} = -R_z^1 \hat{I}_z^0 \tau_M (\cos(\Omega_1 t_1) - 1) - \sigma_{I_1 I_2} \hat{I}_z^0 \tau_M (\cos(\Omega_2 t_1) - 1) + C_1$$

$$\hat{I}_{2z} = -\sigma_{I_1 I_2} \hat{I}_z^0 \tau_M (\cos(\Omega_1 t_1) - 1) - R_z^2 \hat{I}_z^0 \tau_M (\cos(\Omega_2 t_1) - 1) + C_2$$

Da eine Mischzeit von $\tau_M = 0$ zwangsläufig zu den beiden o. g. Beziehung $\hat{I}_{1z} = \hat{I}_z^0 \cos(\Omega_1 t_1)$ und $\hat{I}_{2z} = \hat{I}_z^0 \cos(\Omega_2 t_1)$ führen muss, ergibt sich für die beiden Konstanten $C_1 = \hat{I}_z^0 \cos(\Omega_1 t_1)$ bzw. $C_2 = \hat{I}_z^0 \cos(\Omega_2 t_1)$. Einsetzen der Konstanten, Division durch \hat{I}_z^0 und Umsortieren der Summanden ergibt schließlich die Intensität des Signals nach der Mischzeit:

$$\frac{\hat{I}_{1z}}{\hat{I}_z^0} = (1 - R_z^1 \tau_M) \cos(\Omega_1 t_1) - \sigma_{I_1 I_2} \tau_M \cos(\Omega_2 t_1) + (\sigma_{I_1 I_2} + R_z^1) \tau_M$$

$$\frac{\hat{I}_{2z}}{\hat{I}_z^0} = (1 - R_z^2 \tau_M) \cos(\Omega_2 t_1) - \sigma_{I_1 I_2} \tau_M \cos(\Omega_1 t_1) + (\sigma_{I_1 I_2} + R_z^2) \tau_M$$

Die Abhängigkeit der Signalverstärkung vom Betrag der z-Magnetisierung des wechselwirkenden Spins führte nun dazu, dass jeder Spin sich ebenfalls mit der chemischen Verschiebung des jeweils anderen Spins während t_1 entwickelt hat, was als Voraussetzung für das Entstehen von Kreuzpeaks gilt. Nach dem letzten 90°-Puls wird die so verstärkte Magnetisierung in die x,y-Ebene überführt und detektiert.

Die einzelnen Summanden des Verstärkungsfaktors führen dann zu folgenden Peaks im Spektrum:

Diagonalpeaks Kreuzpeaks

$$\frac{\hat{I}_{1z}}{\hat{I}_z^0} = (1 - \boxed{R_z^1 \tau_M \cos(\Omega_1 t_1)} - \boxed{\sigma_{I_1 I_2} \tau_M \cos(\Omega_2 t_1)}) + (\sigma_{I_1 I_2} + R_z^1) \tau_M$$

$$\frac{\hat{I}_{2z}}{\hat{I}_z^0} = (1 - \boxed{R_z^2 \tau_M \cos(\Omega_2 t_1)} - \boxed{\sigma_{I_1 I_2} \tau_M \cos(\Omega_1 t_1)}) + (\sigma_{I_1 I_2} + R_z^2) \tau_M$$

Der letzte Summand dieser Ausdrücke führt im Fourier-transformierten Spektrum nur in der direkten Dimension zu Signalen. Diese sog. Axialpeaks stellen ein häufiges Problem im NOESY-Spektrum dar, das über den o. g. Phasenzyklus erhalten wurde. Eine Lösung dieses Problems stellt das zusätzliche Zyklisieren des ersten 90° -Pulses dar. Hierzu wird der komplette Phasenzyklus des dritten Pulses und des Empfängers mit einer Phase des ersten Pulses von 0° (x) durchlaufen. Danach wird die Phase des ersten Pulses auf 180° (-x) inkrementiert und dieser Vorgang wiederholt. Dies führt dazu, dass die Kreuz- und Diagonalpeaks das Vorzeichen ändern, während das Vorzeichen der Axialpeaks konstant bleibt. Dies liegt daran, dass die Axialpeaks aus durch T_1 -Relaxation entstandener Magnetisierung in z-Richtung entstehen, was unabhängig von der Phase des Präparationspulses immer in positiver z-Richtung abläuft. Subtrahiert man nun die vier zuletzt von den vier zuerst erhaltenen Spektren, addieren sich die Beiträge der interessierenden Peaks, während die Axialpeaks entfallen.

Vergleich DQF-COSY- und NOESY-Experiment:

Um erklären zu können, wieso beide Experimente das messen was sie messen, ist es wichtig, die Auswirkung eines Phasenzyklus' auf den Erhalt bzw. das Beseitigen von Kohärenz einer bestimmten Ordnung zu verstehen.

Folgende Gleichung beschreibt den Effekt der Änderung einer Pulsphase ($\Delta\phi_p$) auf die durch diesen Puls verursachte Änderung der Kohärenzordnung (Δp):

$$\Delta\phi_c = -\Delta p \cdot \Delta\phi_p$$

d. h. die resultierende Phase einer bestimmten, durch den Puls erhaltenen Kohärenz hängt von der Phase des Pulses **und** der Änderung der Kohärenzordnung ab.

Diese Art gegenläufiger Rotation hatten wir indirekt schon bei der Zyklisierung der Empfängerphase auf S. 41 berücksichtigt. Eine Inkrementierung der Empfängerphase bedeutete ein Dekrementieren der Richtung der Kohärenz.

Für die Entwicklung bzw. das Verständnis eines Phasenzyklus' ist es also unerlässlich, die verschiedenen auftretenden Kohärenzordnungen beim Durchlaufen einer Pulssequenz zu kennen. Hierzu wird die Wirkung der Sequenz auf das Spinsystem am besten mithilfe der sphä-rischen Operatoren beschrieben, da sich die Kohärenzordnungen dann leichter ablesen lassen. Da bei beiden o. g. Experimenten die Kohärenzselektion ausschließlich über das Zyklisieren der Phase

des letzten 90°-Pulses und des Empfängers erfolgt, brauchen wir erst den Spinzustand nach dem zweiten 90°-Puls zu berücksichtigen. Dieser ist für beide Experimente äquivalent, da sich die Experimente bis hierher nicht unterscheiden. Um sich den Unterschied beider Experimente zu verdeutlichen, betrachten wir ein koppelndes UND über den Raum dipolar wechselwirkendes homonukleares Zweispinsystem, wobei der Einfachheit halber die Modulationen weggelassen werden und nur der Zustand eines Spins beschrieben werden soll:

$$\begin{aligned}
& -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& +\hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& \rightarrow \\
& -\frac{1}{2}\hat{I}_1^0 - 2 \cdot \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) \frac{1}{2i}(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-) + \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) - 2\frac{1}{2}\hat{I}_1^0 \frac{1}{2i}(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-) \\
& = \\
& -\frac{1}{2}\hat{I}_1^0 - \frac{1}{2i}(\hat{I}_1^+\hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^+\hat{I}_2^- + \hat{I}_1^-\hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^-\hat{I}_2^-) + \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-)
\end{aligned}$$

Nach dem 90°-Puls liegt demzufolge eine Mischung aus Kohärenzen der Ordnungen $p = -2$, $p = -1$, $p = 0$, $p = 1$ und $p = 2$ vor.

Das anschließende Delay Δ im DQF-COSY bzw. die Mischzeit τ_M im NOESY ändern an diesen Kohärenzordnungen nichts, denn nur Pulse sind dazu in der Lage. Der letzte Puls und der Empfänger müssen in ihrer Phase nun so zyklisiert werden, dass im DQF-COSY die aus Kohärenz mit $p = \pm 2$ entstandene Kohärenz mit $p = -1$ (Echo-Detektion, S. 33) den Zyklus und im NOESY die aus Kohärenz mit $p = 0$ (\hat{I}_{1z}) geschaffene Kohärenz mit ebenfalls $p = -1$ „überleben“. Hierzu reicht es, die Empfängerphase $\Delta\phi_r$ so zu wählen, dass sie der Kohärenz-phase ($\Delta\phi_c$) folgt, d. h.

$$\Delta\phi_r = \Delta\phi_c = -\Delta p \cdot \Delta\phi_p$$

Zur Bestimmung der Phasenzyklen beider Experimente, stellt man die Puls- und Empfängerphase in Abhängigkeit von der zu selektierenden Änderung der Kohärenzordnung in einer Tabelle gegenüber:

$\Delta\phi_p$	$\Delta\phi_c = \Delta\phi_r$		
	DQF-COSY		NOESY
	$\Delta p = -3$	$\Delta p = 1$	$\Delta p = -1$
$0^\circ (x)$	$0^\circ (x)$	$0^\circ (x)$	$0^\circ (x)$
$90^\circ (y)$	$270^\circ (-y)$	$-90^\circ = 270^\circ (-y)$	$90^\circ (y)$
$180^\circ (-x)$	$540^\circ = 180^\circ (-x)$	$-180^\circ = 180^\circ (-x)$	$180^\circ (-x)$
$270^\circ (-y)$	$810^\circ = 90^\circ (y)$	$-270^\circ = 90^\circ (y)$	$270^\circ (-y)$

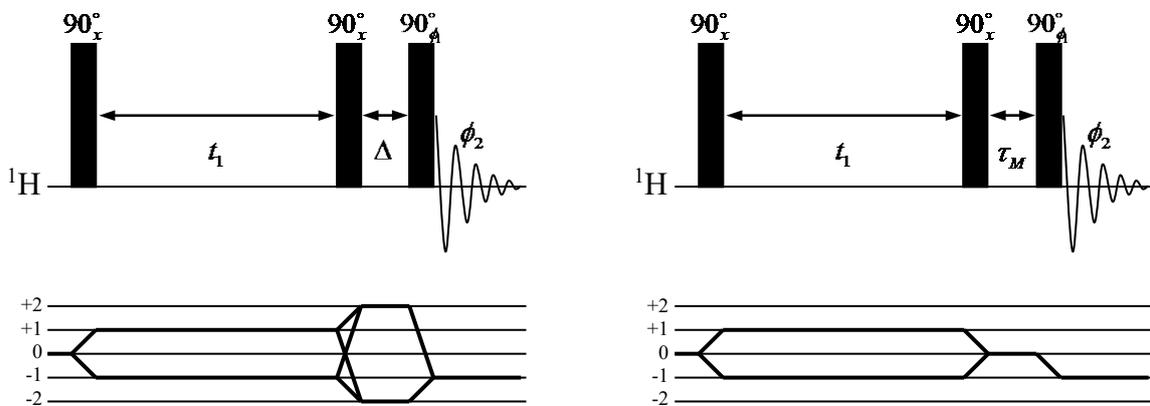
Das Phaseninkrement des Pulses ($\Delta\phi_p$) wird bestimmt durch die zu detektierende Kohärenzordnung (p_{\max}) und ist gegeben durch $\Delta\phi_p = \frac{2\pi}{\Delta n}$ (mit $\Delta n = 2|p_{\max}|$). Für $p_{\max} = 2$ ergibt sich demzufolge $\Delta\phi_p = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$.

Für die gegebenen Pulsphasen $\phi_p = [x, y, -x, -y]$ lauten die entsprechenden Phasen des Empfängers im DQF-COSY dann $\phi_r = [x, -y, -x, y]$ bzw. im NOESY $\phi_r = [x, y, -x, -y]$.

Kohärenztransfer-Pfade:

Eine übersichtliche Art und Weise, die während einer Pulssequenz selektierten bzw. auftretenden Kohärenzordnungen darzustellen, stellen die sog. Kohärenztransferpfade (engl.: coherence transfer pathways, CTP) dar. Dabei wird unterhalb der graphischen Darstellung der Pulssequenz die in Abhängigkeit der vorhandenen Pulse auftretende Änderung der Kohärenzordnung in ein Diagramm eingezeichnet. Diese werden dabei als horizontale Linien ähnlich wie in einem Musiknotensystem dargestellt, wobei jede Linie für eine bestimmte positive bzw. negative Kohärenzordnung steht, die am Anfang einer jeden Linie vermerkt wird. Jedes Experiment startet dabei immer mit einem Gleichgewichtszustand der Kohärenzordnung $p = 0$. Ein 90° -Puls kann die Kohärenzordnungen um $\Delta p = \pm 1$ verändern, während ein 180° -Puls sie invertieren kann. Zur übersichtlicheren Darstellung werden die Pulssequenzen dazu in horizontal leicht gestreckter Form geschrieben, damit ein Kohärenzordnungswechsel durch einen Puls besser erkennbar ist.

In der folgenden Abbildung sind die CTPs des DQF-COSY- (links) und NOESY-Experiments (rechts) gegenübergestellt (man beachte: ϕ_2 (DQF-COSY) \neq ϕ_2 (NOESY)):



Meist sind nur die erwünschten Kohärenzordnungen dargestellt, die sich ergeben, wenn man einmal den kompletten Phasenzyklus durchläuft. Zusätzlich existente unerwünschte/störende Kohärenzen, die ebenfalls auftreten, werden entweder als gestrichelte Linien eingezeichnet oder komplett weggelassen.

Bei heteronuklear-korrelierten Experimenten werden die Kohärenzen des S -Spins in ein zweites Diagramm dieser Art geschrieben.

Kohärenzselektion mittels gepulsten Feldgradienten:

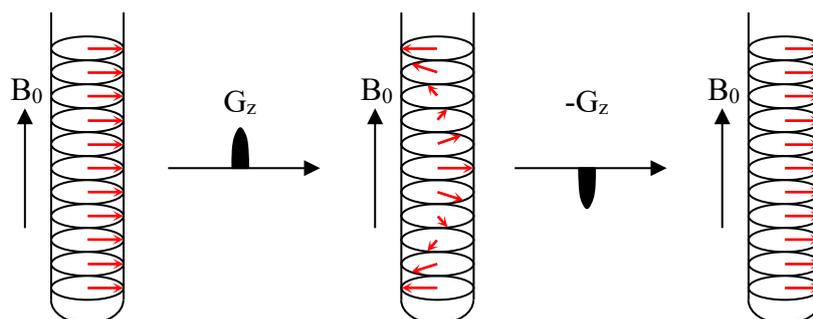
Eine weitere Möglichkeit, Kohärenzen zu selektieren, stellen gepulste Feldgradienten (engl.: pulsed field gradients, PFG) dar. Dabei handelt es sich um eine definierte ortsabhängige lineare Störung des äußeren B_0 -Feldes, die meistens in z-Richtung erfolgt. Das resultierende Feld (B_{res}) ergibt sich dabei als Summe aus dem B_0 -Feld und dem Magnetfeld des Gradienten (B_g), das von der Gradientenstärke (G_z) und der Position in z-Richtung abhängt:

$$B_{res}(z) = B_0 + B_g = B_0 + G_z \times z$$

Zum einfacheren Verständnis kann man sich die Probe in kleine Scheiben entlang B_0 aufgeteilt vorstellen. Nach einem 90° -Puls ohne nachfolgenden z-Gradienten sind die Magnetisierungsvektoren aller Scheiben parallel in der xy-Ebene angeordnet (siehe u. a. Abb. links). Bei einem unmittelbar auf den 90° -Puls folgenden z-Gradienten erfährt nun jede Scheibe ein anderes von ihrer Position in z-Richtung abhängiges Magnetfeld, was eine Änderung der Larmorfrequenz (ν_L) der Spins in jeder Scheibe nach der folgenden Gleichung bewirkt:

$$\nu_L = \frac{\gamma \cdot B_{res}(z)}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot (B_0 + G_z \times z)}{2\pi}$$

Die Magnetisierungsvektoren die sich zum Zeitpunkt des Gradienten in der xy-Ebene befanden, fächern nun entlang der z-Achse auf (Saarinen-Helix, u. a. Abb. Mitte). Ein Start der Akquisition zu diesem Zeitpunkt hätte eine minimale bis überhaupt keine Signalintensität zur Folge, da sich die Magnetisierungsvektoren der Gesamtprobe zu Null addieren. Ein zweiter Gradient gleicher Stärke und Dauer wie der erste, aber mit umgekehrtem Vorzeichen, hebt die Wirkung des ersten Gradienten auf und die ursprüngliche Magnetisierung in der xy-Ebene wird wieder hergestellt (Gradienten-Spin-Echo, u. a. Abb. rechts):

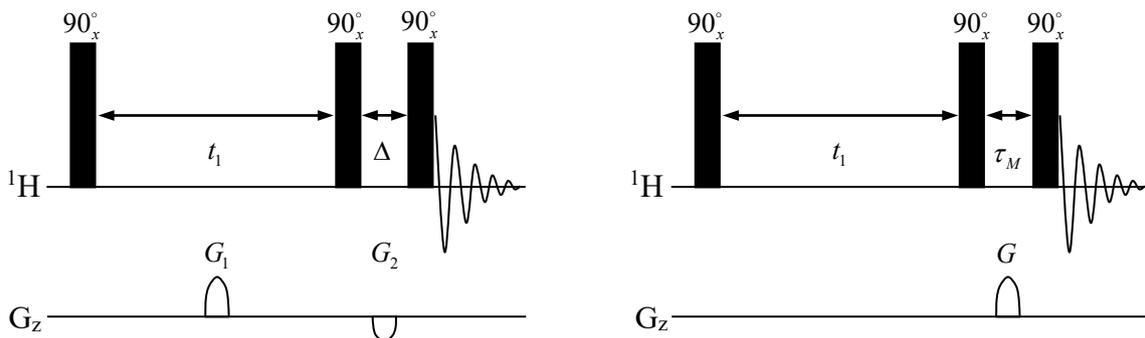


Der Winkel (Φ_z) mit dem die Magnetisierung bedingt durch den Gradienten um die z-Achse rotiert wird, hängt ab von der Dauer des Gradienten (τ_g), dem Gradientenfeld (B_g) und der Kohärenzordnung (p) der Magnetisierung:

$$\Phi_z = -p \cdot \gamma \cdot B_g(z) \cdot \tau_g$$

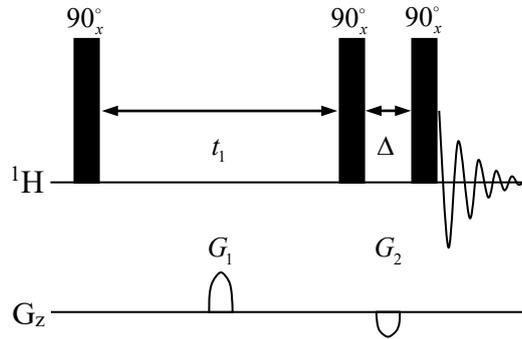
Bei sonst konstanten Werten ist der Winkel, mit dem also Doppelquantenkohärenz ($p = \pm 2$) rotiert wird demzufolge zweimal so groß, wie bei Einzelquantenkohärenz ($p = \pm 1$), während Nullquantenkohärenz ($p = 0$) durch Gradienten nicht beeinflusst wird. Diese Abhängigkeit erlaubt es uns nun, durch die richtige Wahl der Gradientenstärke und -dauer bzw. durch mehrere aufeinander abgestimmte Gradienten gezielt gewünschte Kohärenz selektieren, bzw. unerwünschte Kohärenz beseitigen.

Die gradienten-selektierten (gs-) Analoga des DQF-COSY und NOESY-Experiments sind in der folgenden Abbildung gezeigt (links: DQF-COSY; rechts: NOESY).



Um die Wirkungsweise, d. h. die Art und Weise der Kohärenzselektion durch diese Gradienten zu verstehen, betrachten wir die unmittelbar vor dem Gradientenpuls existierenden Kohärenzordnungen.

Das gs-DQF-COSY-Experiment:



Im gs-DQF-COSY wird, äquivalent zur phasenzyklisierten Variante dieses Experiments, nach dem ersten 90° -Puls eine Mischung aus Kohärenz der Ordnungen $p = +1$ und $p = -1$ zu jeweils gleichen Anteilen gebildet. Das darauffolgende Delay ändert an diesen Ordnungen nichts, da nur Pulse Kohärenzen entstehen lassen können. Übersetzt man den Zustand des Spinsystems vom kartesischen in das sphärische System, ergibt sich

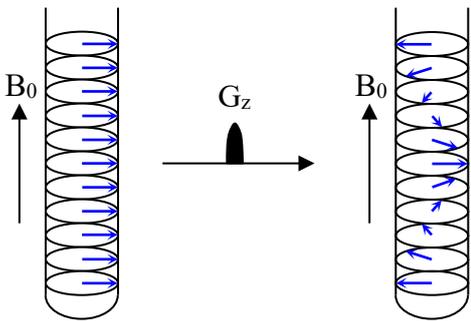
$$\begin{aligned}
 \hat{I}_{1z} &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} \xrightarrow{\Omega_1 t_1 \hat{I}_{1z}} -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \\
 &\xrightarrow{\pi J t_1 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}} \\
 &-\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 &+ 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 &\downarrow \\
 &-\frac{1}{2i}(\hat{I}_1^+ - \hat{I}_1^-) + \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-)\hat{I}_2^0 + \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) + \frac{1}{2i}(\hat{I}_1^+ - \hat{I}_1^-)\hat{I}_2^0 \\
 &= -\frac{1}{2i}\hat{I}_1^+ + \frac{1}{2}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^0 + \frac{1}{2}\hat{I}_1^+ + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^0 + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^- + \frac{1}{2}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^0 + \frac{1}{2}\hat{I}_1^- + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^0
 \end{aligned}$$

Der Übersichtlichkeit halber wurden die aus den korrespondierenden kartesischen Operatoren hervorgegangenen sphärischen Operatoren mit der gleichen Farbe dargestellt und entsprechend ihrer Kohärenzordnung absteigend sortiert.

Der auf diese Kohärenzen wirkende gepulste Feldgradient sorgt nun gemäß der o. g. Gleichung dafür, dass diese entlang der z-Achse auffächern, wobei die Verdrehung für $p = +1$ in

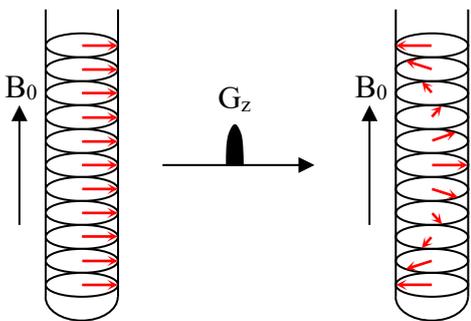
entgegengesetzter Richtung wie die für $p = -1$ verläuft (die Farbe der Magnetisierungsvektoren korrespondiert nicht mit den Farben in den Operator-Gleichungen):

$p = 1:$



$$\begin{aligned}\Phi_z^{+1} &= -(+1) \cdot \gamma \cdot B_g(z) \cdot \tau_g \\ &= -\gamma \cdot B_g(z) \cdot \tau_g\end{aligned}$$

$p = -1:$



$$\begin{aligned}\Phi_z^{-1} &= -(-1) \cdot \gamma \cdot B_g(z) \cdot \tau_g \\ &= \gamma \cdot B_g(z) \cdot \tau_g\end{aligned}$$

Die verschiedenen Kohärenzen erhalten somit eine von ihrer Ordnung abhängige, durch den Gradientenpuls und ihre Position im B_0 -Feld bestimmte Phaseninformation:

$$-\frac{1}{2i} \hat{f}_1^+ + \frac{1}{2} \hat{f}_1^+ \hat{f}_2^0 + \frac{1}{2} \hat{f}_1^+ + \frac{1}{2i} \hat{f}_1^+ \hat{f}_2^0 + \frac{1}{2i} \hat{f}_1^- + \frac{1}{2} \hat{f}_1^- \hat{f}_2^0 + \frac{1}{2} \hat{f}_1^- + \frac{1}{2i} \hat{f}_1^- \hat{f}_2^0$$

↓

$$\left(-\frac{1}{2i} \hat{f}_1^+ + \frac{1}{2} \hat{f}_1^+ \hat{f}_2^0 + \frac{1}{2} \hat{f}_1^+ + \frac{1}{2i} \hat{f}_1^+ \hat{f}_2^0 \right) e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} + \left(\frac{1}{2i} \hat{f}_1^- + \frac{1}{2} \hat{f}_1^- \hat{f}_2^0 + \frac{1}{2} \hat{f}_1^- + \frac{1}{2i} \hat{f}_1^- \hat{f}_2^0 \right) e^{i\gamma B_g^1 \tau_g}$$

Durch den zweiten 90°-Puls entsteht schließlich nach dem t_1 -Delay der folgende Zustand:

$$\begin{aligned}
& -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
& \quad + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& \qquad \qquad \qquad \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \\
& -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
& \quad - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)
\end{aligned}$$

der eine Mischung aus allen Kohärenzordnungen zwischen $p = -2$ und $p = +2$ darstellt. Die Phaseninformation durch zuvor angewendete Gradienten bleibt natürlich erhalten. In der folgenden Gleichung stellen die Operatoren \hat{I}_1^{0+} und \hat{I}_1^{0-} die aus \hat{I}_1^+ und \hat{I}_1^- entstandenen Gleichgewichtsterme dar:

$$\begin{aligned}
& -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
& \quad - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)
\end{aligned}$$



$$\left(-\frac{1}{4}\hat{I}_1^{0+} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^+ - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^- + \frac{1}{2}\hat{I}_1^+ + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0\hat{I}_2^+ \right) e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} + \left(-\frac{1}{4}\hat{I}_1^{0-} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^+ - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^- + \frac{1}{2}\hat{I}_1^- + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0\hat{I}_2^- \right) e^{i\gamma B_g^1 \tau_g}$$

Der anschließende gepulste Feldgradient während des Delays Δ , der mit halber Intensität des ersten Gradienten und invertiert ($B_g^2 = -\frac{1}{2}B_g^1$) gesendet wird, sorgt nun wieder entsprechend ihrer Ordnungen für eine „Verdrillung“ der einzelnen Kohärenzen:

$$\left(-\frac{1}{4}\hat{I}_1^{0+} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^+ - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^- + \frac{1}{2}\hat{I}_1^+ + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0\hat{I}_2^+ \right) e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} + \left(-\frac{1}{4}\hat{I}_1^{0-} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^+ - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^- + \frac{1}{2}\hat{I}_1^- + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0\hat{I}_2^- \right) e^{i\gamma B_g^1 \tau_g}$$



$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{4}\hat{I}_1^{0+} e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^+ e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} e^{i2\gamma \frac{1}{2} B_g^1 \tau_g} - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^+\hat{I}_2^- e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} + \frac{1}{2}\hat{I}_1^+ e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} e^{i\gamma \frac{1}{2} B_g^1 \tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0\hat{I}_2^+ e^{-i\gamma B_g^1 \tau_g} e^{i\gamma \frac{1}{2} B_g^1 \tau_g} \\
& -\frac{1}{4}\hat{I}_1^{0-} e^{i\gamma B_g^1 \tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^+ e^{i\gamma B_g^1 \tau_g} - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^-\hat{I}_2^- e^{i\gamma B_g^1 \tau_g} e^{-i2\gamma \frac{1}{2} B_g^1 \tau_g} + \frac{1}{2}\hat{I}_1^- e^{i\gamma B_g^1 \tau_g} e^{-i\gamma \frac{1}{2} B_g^1 \tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0\hat{I}_2^- e^{i\gamma B_g^1 \tau_g} e^{-i\gamma \frac{1}{2} B_g^1 \tau_g}
\end{aligned}$$

Es ist nun leicht erkennbar, dass nur die Kohärenzen mit Ordnung $p = +2$ und $p = -2$ refokussiert werden, d. h. nur für diese Kohärenzordnungen hebt sich die Wirkung der beiden Gradienten gegenseitig auf:

$$-\frac{1}{4}\hat{f}_1^{0+}e^{-i\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^+\hat{f}_2^+e^{-i\gamma B_g^1\tau_g}e^{i2\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g} - \frac{1}{2i}\hat{f}_1^+\hat{f}_2^-e^{-i\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2}\hat{f}_1^+e^{-i\gamma B_g\tau_g}e^{i\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^0\hat{f}_2^+e^{-i\gamma B_g^1\tau_g}e^{i\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g}$$

$$-\frac{1}{4}\hat{f}_1^{0-}e^{i\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^-\hat{f}_2^+e^{i\gamma B_g^1\tau_g} - \frac{1}{2i}\hat{f}_1^-\hat{f}_2^-e^{i\gamma B_g^1\tau_g}e^{-i2\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2}\hat{f}_1^-e^{i\gamma B_g^1\tau_g}e^{-i\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^0\hat{f}_2^-e^{i\gamma B_g^1\tau_g}e^{-i\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g}$$



$$-\frac{1}{4}\hat{f}_1^{0+}e^{-i\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^+\hat{f}_2^+ - \frac{1}{2i}\hat{f}_1^+\hat{f}_2^-e^{-i\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2}\hat{f}_1^+e^{-i\frac{1}{2}\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^0\hat{f}_2^+e^{-i\frac{1}{2}\gamma B_g^1\tau_g}$$

$$-\frac{1}{4}\hat{f}_1^{0-}e^{i\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^-\hat{f}_2^+e^{i\gamma B_g^1\tau_g} - \frac{1}{2i}\hat{f}_1^-\hat{f}_2^- + \frac{1}{2}\hat{f}_1^-e^{i\frac{1}{2}\gamma B_g^1\tau_g} + \frac{1}{2i}\hat{f}_1^0\hat{f}_2^-e^{i\frac{1}{2}\gamma B_g^1\tau_g}$$

Auf die restliche Magnetisierung wirkt ein von Null verschiedener Gesamt-Feldgradient, sodass diese Kohärenzen nicht refokussiert werden. Kohärenz einer bestimmten Ordnung, wird durch Gradienten genau dann selektiert, wenn sich die Wirkung aller Gradienten aufhebt, d. h.

$$\sum_{i=1}^n p_i \gamma B_g^i \tau_g^i = 0$$

Diese Bedingung ist für das gs-DQF-COSY mit den genannten Gradientenstärken nur für die aus der Einquantenkohärenz hervorgegangene Doppelquantenkohärenz erfüllt:

$$p_1 = +1 \rightarrow p_2 = +2: \quad 1\gamma B_g^1\tau_g^1 + 2\gamma B_g^2\tau_g^1 = 1\gamma B_g^1\tau_g^1 - 2\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g^1 = 0$$

$$p_1 = +1 \rightarrow p_2 = 0: \quad 1\gamma B_g^1\tau_g^1 + 0 = 1\gamma B_g^1\tau_g^1 \neq 0$$

$$p_1 = -1 \rightarrow p_2 = -2: \quad -1\gamma B_g^1\tau_g^1 + 2\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g^1 = 0$$

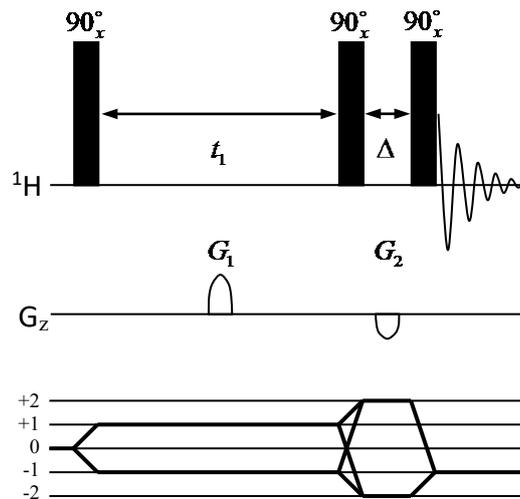
$$p_1 = -1 \rightarrow p_2 = 0: \quad -1\gamma B_g^1\tau_g^1 + 0 = -1\gamma B_g^1\tau_g^1 \neq 0$$

$$p_1 = +1 \rightarrow p_2 = +1: \quad 1\gamma B_g^1\tau_g^1 - 1\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g^1 = \frac{1}{2}\gamma B_g^1\tau_g^1 \neq 0$$

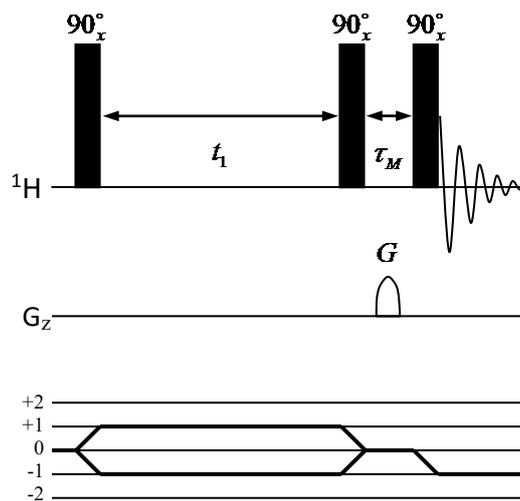
$$p_1 = -1 \rightarrow p_2 = -1: \quad -1\gamma B_g^1\tau_g^1 + 1\gamma\frac{1}{2}B_g^1\tau_g^1 = -\frac{1}{2}\gamma B_g^1\tau_g^1 \neq 0$$

Die so refokussierte Doppelquantenkohärenz wird durch den abschließenden 90° in detektierbare Einquantenkohärenz umgewandelt.

Der Kohärenztransfer-Pfad für das gs-DQF-COSY ist schließlich äquivalent zur phasenzyklierten Variante mit dem Unterschied, dass die Kohärenzselektion durch Gradienten bereits mit **einem** Transienten (**vier** mit Phasenzyklen) erreicht wird.



Das gs-NOESY-Experiment:



Beim gs-NOESY wird zur Selektion der gewünschten Kohärenzordnung nur ein einziger Gradient während der Mischzeit τ_M benötigt. Unmittelbar nach dem zweiten 90° -Puls und direkt vor dem τ_M -Delay liegen für ein beliebiges koppelndes homonukleares Spinsystem die folgenden Kohärenzordnungen vor:

$$\begin{aligned}
 & -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & +\hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \rightarrow \\
 & -\frac{1}{2}\hat{I}_1^0 - 2 \cdot \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) \frac{1}{2i}(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-) + \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) - 2\frac{1}{2}\hat{I}_1^0 \frac{1}{2i}(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-)
 \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2}\hat{I}_1^0 - \frac{1}{2i}(\hat{I}_1^+\hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^+\hat{I}_2^- + \hat{I}_1^-\hat{I}_2^+ - \hat{I}_1^-\hat{I}_2^-) + \frac{1}{2}(\hat{I}_1^+ + \hat{I}_1^-) - \frac{1}{2i}\hat{I}_1^0(\hat{I}_2^+ - \hat{I}_2^-)$$

Da für das NOESY nur der Operator $-\hat{I}_{1z}$ bzw. $-\frac{1}{2}\hat{I}_1^0$ ($p = 0$) selektiert werden darf, reicht es aus, während der Mischzeit einen Feldgradienten mit beliebiger Stärke bzw. Dauer anzuwenden. Jede Kohärenz, außer die der gewünschte Ordnung $p = 0$ erfährt somit gemäß $\Phi_z = -p \cdot \gamma \cdot B_g(z) \cdot \tau_g$ eine Defokussierung und ist zum Zeitpunkt des dritten 90° -Pulses, d. h. nach der Mischzeit nicht mehr vorhanden.

Quadraturdetektion in der indirekten (F_1 -)Dimension über Phasenzyklen:

Unter Quadraturdetektion versteht man die simultane Detektion eines Signals aus zwei verschiedenen Richtungen. In der NMR-Spektroskopie verwendet man dazu entweder zwei um 90° gegeneinander phasenverschobene separate Empfänger oder einen Empfänger, dessen Signal dann gesplittet und mathematisch in einen *sin*- und *cos*-modulierten Teil überführt wird. Im Folgenden soll anhand der Zwei-Detektormethode die Quadratur-Detektion kurz erläutern werden. Bei NMR-Experimenten gibt es theoretisch mehrere Möglichkeiten, den Offset zu positionieren:

1. *Am rechten Rand des spektralen Fensters:*

Alle Signale besitzen dann eine höhere Frequenz als der Offset und erscheinen ihm gegenüber bei tieferem Feld bzw. der *M*-Vektor rotiert entgegen dem Uhrzeigersinn

2. *Am linken Rand des spektralen Fensters:*

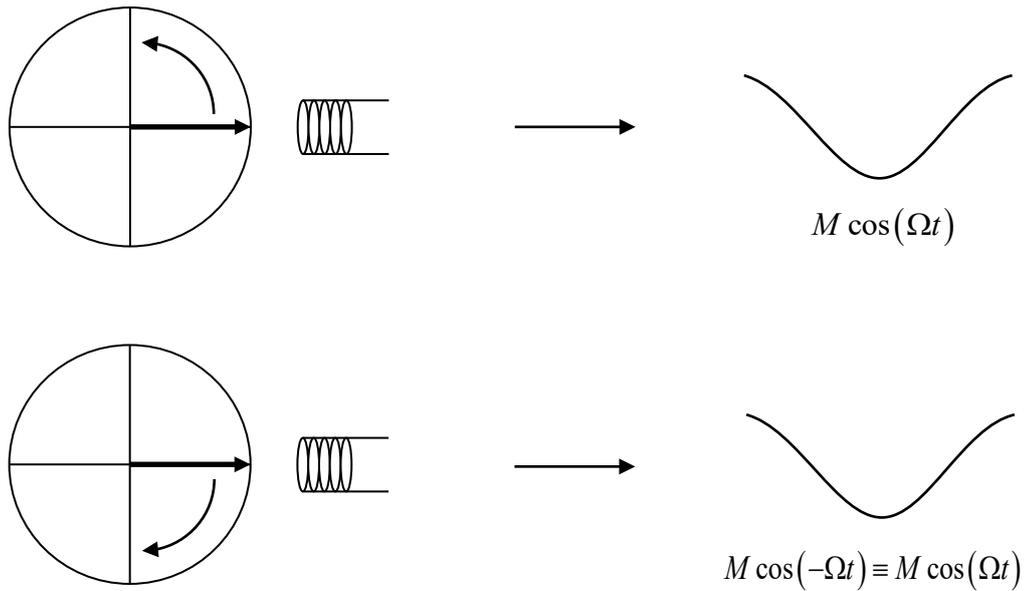
Alle Signale besitzen eine niedrigere Frequenz als der Offset und erscheinen ihm gegenüber hochfeldverschoben bzw. der *M*-Vektor rotiert mit dem Uhrzeigersinn

3. *In der Mitte des spektralen Fensters:*

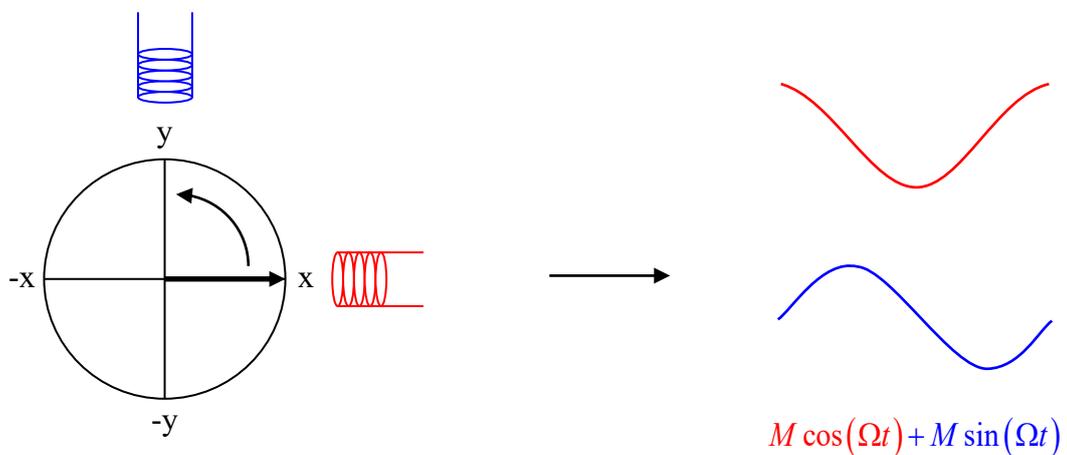
Es gibt Signale mit höherer und niedrigerer Frequenz als der Offset und erscheinen ihm gegenüber hoch- bzw. tieffeldverschoben

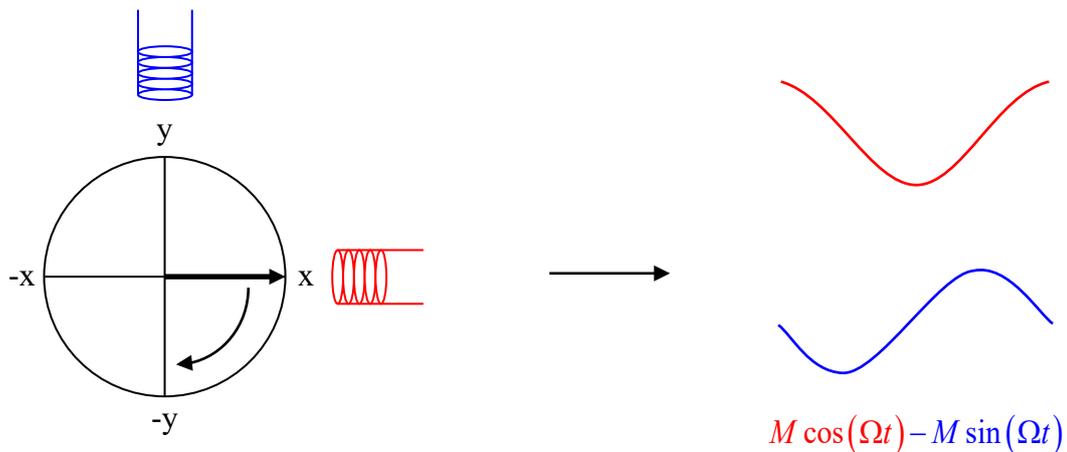
Bei modernen NMR-Experimenten ist es üblich, den Offset in die Mitte des spektralen Fensters zu legen, da ein Hardpuls dann nur noch die halbe Anregungsbandbreite abdecken muss und Off-Resonanz-Effekte dadurch minimiert werden.

Die Signalakquisition mit nur einem Detektor ist aber gemäß folgender Abbildung nicht in der Lage zwischen positiver (gegen den Uhrzeigersinn) und negativer (mit dem Uhrzeigersinn) Rotationsrichtung zu unterscheiden, da für beide Fälle das gleiche Signal resultiert:



Ein zweiter um 90° phasenverschobener Detektor ermöglicht diese Unterscheidung, da die *sin*-modulierte Komponente des *M*-Vektors bei negativer Rotation um 180° phasenverschoben wird gegenüber der um den gleichen Betrag positiven Rotationsfrequenz:





Für die komplexe Fourier-Transformation, die nach

$$S(\omega) = \int_0^{+\infty} S(t)e^{-i\omega t} dt = \int_0^{+\infty} S(t)(\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)) dt$$

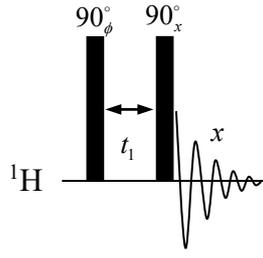
eine cos- und eine sin-modulierte Komponente benötigt, werden die beiden Empfänger-Signale nun entsprechend ihrer Modulationen in einen Real- und einen Imaginärteil umgewandelt (S_h ... Signalfrequenz höher als Offset; S_l ... Signalfrequenz niedriger als Offset):

$$S_h(t) = M(\cos(\Omega t) + i \sin(\Omega t)) = M \cdot e^{i\omega t} \text{ bzw. } S_l(t) = M(\cos(\Omega t) - i \sin(\Omega t)) = M \cdot e^{-i\omega t}$$

Nach der Fourier-Transformation erhält man für S_h ein Signal links und für S_l ein Signal rechts vom Offset, d. h. mit der Quadratur-Detektion ist die Frequenz-Unterscheidung möglich.

Wie aber unterscheidet man in der F_1 -Richtung bei 2D-Experimenten zwischen positiver und negativer Drehrichtung? Da hier keine direkte Detektion erfolgt, muss man diese Information irgendwie aus dem während der Akquisitionsphase gewonnenen Signal extrahieren.

Wir müssen nun auf eine bestimmte Art und Weise erreichen, dass die detektierte Kohärenz während t_1 einmal mit $\cos(\Omega_1 t_1)$ und einmal mit $\sin(\Omega_1 t_1)$ moduliert wird. Da sich die t_1 -Modulation ändert, wenn die Phase eines Pulses vor dem t_1 -Delay (meist der letzte Puls vor t_1) verändert wird, erhält man am Beispiel des H,H-COSY



die benötigten Modulationen, wenn man den ersten 90° -Puls mit den Phasen $\phi = [x, y]$ zyklisiert (**I**... $\phi = x$; **II**... $\phi = y$):

$$\begin{aligned}
 & \hat{I}_{1z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_{1y} \\
 & \xrightarrow{\Omega_1 t_1} \\
 \text{I} \quad & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \\
 & \xrightarrow{\pi J t_1 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}} \\
 & -\hat{I}_{1y} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \\
 & -\hat{I}_{1z} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 \\
 & \hat{I}_{1z} \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_y} \hat{I}_{1x} \\
 & \xrightarrow{\Omega_1 t_1} \\
 \text{II} \quad & \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \\
 & \xrightarrow{\pi J t_1 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}} \\
 & \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1y} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} \\
 & \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) + \hat{I}_{1z} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) \\
 & \quad + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1)
 \end{aligned}$$

Addition dieser beiden Zustände und Entfernen der nicht-detektierbaren Terme ergibt dann:

$$\begin{aligned}
 I + II &= \\
 &\hat{I}_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{I}_{1x} \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 &\quad - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \cos(\Omega_1 t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 &= \hat{I}_{1x} \cos(\pi J t) (\cos(\Omega_1 t_1) + \sin(\Omega_1 t_1)) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\pi J t_1) (\cos(\Omega_1 t_1) + \sin(\Omega_1 t_1))
 \end{aligned}$$

Auch hier werden nun für die Prozessierung der Daten die sin-modulierten Terme als Imaginärteil und die cos-modulierten Terme als Realteil geschrieben:

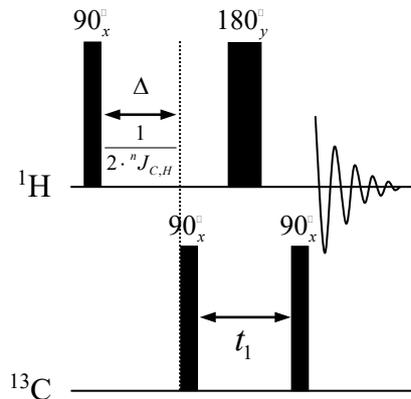
$$\begin{aligned}
 &\hat{I}_{1x} \cos(\pi J t) (\cos(\Omega_1 t_1) + i \sin(\Omega_1 t_1)) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\pi J t_1) (\cos(\Omega_1 t_1) + i \sin(\Omega_1 t_1)) \\
 &= \hat{I}_{1x} \cos(\pi J t) e^{i\Omega_1 t_1} - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \sin(\pi J t_1) e^{i\Omega_1 t_1}
 \end{aligned}$$

Und eine komplexe Fourier-Transformation nach t_1 ergibt schließlich zwei Signal bei Ω_1 . Diese Methode wird entsprechend ihren Entwicklern als States-Ruben-Haberkorn- (SRH-) oder kurz States-Methode bezeichnet.

Quadraturdetektion in der indirekten (F_1 -)Dimension mit Feldgradienten:

Eine weitere Möglichkeit der Frequenzunterscheidung in der F_1 -Dimension stellt die sogenannte Echo/Antiecho (E/A)-Detektion über gepulste Feldgradienten dar.

Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC):



Gekoppeltes heteronukleares Zweispinsystem:

Präparation:

Der nicht-selektive 90_x - ^1H -Puls regt das komplette I -Spinsystem an und produziert Einquantenkohärenz in $-y$ -Richtung:

$$\hat{I}_z + \hat{S}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{I}_x} -\hat{I}_y + \hat{S}_z$$

Während des Delays Δ wirken chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung auf den angeregten Kern. Da wir den Spin I als On-Resonance annehmen, also $\Omega_I = 0$, vereinfacht sich der finale Ausdruck:

$$\begin{aligned} -\hat{I}_y + \hat{S}_z &\xrightarrow{\Omega_I \Delta \hat{I}_z} -\hat{I}_y \cos(\Omega_I \Delta) + \hat{I}_x \sin(\Omega_I \Delta) + \hat{S}_z \xrightarrow{\text{wenn } \hat{I} \text{ on-Resonance}} -\hat{I}_y + \hat{S}_z \\ &\xrightarrow{\pi J \Delta 2 \hat{I}_z \hat{S}_z} -\hat{I}_y \cos(\pi J \Delta) + 2 \hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\pi J \Delta) + \hat{S}_z \xrightarrow{\text{mit } \Delta = \frac{1}{2J}} 2 \hat{I}_x \hat{S}_z + \hat{S}_z \end{aligned}$$

Der nicht-selektive 90_x - ^{13}C -Puls produziert aus dem Antiphaseterm Mehrquantenkohärenz und aus dem Gleichgewichtsterm Einquantenkohärenz in negativer y -Richtung für S:

$$2 \hat{I}_x \hat{S}_z + \hat{S}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \hat{S}_x} -2 \hat{I}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y$$

Evolution:

Während der Evolutionsphase (inkrementiertes Delay t_1) wirken chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung. Um die Wirkung des 180_y° - ^1H -Pulses zu verdeutlichen, teilen wir das t_1 -Delay in zwei $t_1/2$ -Delays, die durch den 180_y° -Puls voneinander getrennt sind. Weiterhin müssen wir die Verschiebungsterme beider Spins berücksichtigen, da sonst der Effekt nicht sichtbar wird.

Für die erste Hälfte des t_1 -Delays ergibt sich folgender Zustand für das Gesamt-Spinsystem:

$$\begin{aligned}
 & -2\hat{I}_x\hat{S}_y - \hat{S}_y \xrightarrow{\Omega_I \frac{t_1}{2} \hat{I}_z} -2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) - 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) - \hat{S}_y \\
 & \xrightarrow{\Omega_S \frac{t_1}{2} \hat{S}_z} \\
 & -2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) + 2\hat{I}_x\hat{S}_x \cos\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) - 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \\
 & \quad + 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) - \hat{S}_y \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) + \hat{S}_x \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \\
 & \xrightarrow{\pi J \frac{t_1}{2} \hat{I}_z \hat{S}_z} \\
 & -2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) + 2\hat{I}_x\hat{S}_x \cos\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) - 2\hat{I}_y\hat{S}_y \sin\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \\
 & \quad + 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) - \hat{S}_y \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) + 2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) \\
 & \quad + \hat{S}_x \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) + 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right)
 \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung des Ausdrucks werden die cos- und sin-Ausdrücke abgekürzt dargestellt und anschließend der nicht-selektive 180_y° - ^1H -Puls angewandt:

$$\begin{aligned}
 & -2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I c_S + 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I s_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I s_S - \hat{S}_y c_S c_J + 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S s_J + \hat{S}_x s_S c_J + 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S s_J \\
 & \xrightarrow{\pi \hat{I}_y}
 \end{aligned}$$

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I s_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I s_S - \hat{S}_y c_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S s_J + \hat{S}_x s_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S s_J$$

$$\text{mit } s_I = \sin\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right), s_S = \sin\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right), c_I = \cos\left(\Omega_I \frac{t_1}{2}\right), c_S = \cos\left(\Omega_S \frac{t_1}{2}\right),$$

$$s_J = \sin\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right) \text{ und } c_J = \cos\left(\pi J \frac{t_1}{2}\right)$$

Anschließend entwickelt sich das System in der zweiten t_1 -Hälfte zu:

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I s_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I s_S - \hat{S}_y c_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S s_J + \hat{S}_x s_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S s_J$$

$$\xrightarrow{\Omega_I \frac{t_1}{2} \hat{I}_z}$$

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I c_S c_I + 2\hat{I}_y\hat{S}_y c_I c_S s_I - 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I s_S c_I - 2\hat{I}_y\hat{S}_x c_I s_S s_I$$

$$- 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I c_S c_I + 2\hat{I}_x\hat{S}_y s_I c_S s_I + 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I s_S c_I - 2\hat{I}_x\hat{S}_x s_I s_S s_I$$

$$- \hat{S}_y c_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S s_J + \hat{S}_x s_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S s_J$$

$$\xrightarrow{\Omega_S \frac{t_1}{2} \hat{S}_z}$$

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I c_S c_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I c_S c_I s_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_y c_I c_S s_I c_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_x c_I c_S s_I s_S$$

$$- 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I s_S c_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I s_S c_I s_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_x c_I s_S s_I c_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_y c_I s_S s_I s_S$$

$$- 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I c_S c_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I c_S c_I s_S + 2\hat{I}_x\hat{S}_y s_I c_S s_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x s_I c_S s_I s_S$$

$$+ 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I s_S c_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I s_S c_I s_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x s_I s_S s_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_y s_I s_S s_I s_S$$

$$- \hat{S}_y c_S c_J c_S + \hat{S}_x c_S c_J s_S - 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S s_J c_S - 2\hat{I}_z\hat{S}_y c_S s_J s_S$$

$$+ \hat{S}_x s_S c_J c_S + \hat{S}_y s_S c_J s_S - 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S s_J c_S + 2\hat{I}_z\hat{S}_x s_S s_J s_S$$

$$\xrightarrow{\pi J \frac{t_1}{2} \hat{I}_z \hat{S}_z}$$

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I c_S c_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I c_S c_I s_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_y c_I c_S s_I c_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_x c_I c_S s_I s_S$$

$$- 2\hat{I}_x\hat{S}_x c_I s_S c_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_y c_I s_S c_I s_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_x c_I s_S s_I c_S - 2\hat{I}_y\hat{S}_y c_I s_S s_I s_S$$

$$- 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I c_S c_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I c_S c_I s_S + 2\hat{I}_x\hat{S}_y s_I c_S s_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x s_I c_S s_I s_S$$

$$+ 2\hat{I}_y\hat{S}_x s_I s_S c_I c_S + 2\hat{I}_y\hat{S}_y s_I s_S c_I s_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_x s_I s_S s_I c_S - 2\hat{I}_x\hat{S}_y s_I s_S s_I s_S$$

$$- \hat{S}_y c_S c_J c_S c_J + 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S c_J c_S s_J + \hat{S}_x c_S c_J s_S c_J + 2\hat{I}_z\hat{S}_y c_S c_J s_S s_J$$

$$- 2\hat{I}_z\hat{S}_x c_S s_J c_S c_J - \hat{S}_y c_S s_J c_S s_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_y c_S s_J s_S c_J + \hat{S}_x c_S s_J s_S s_J$$

$$+ \hat{S}_x s_S c_J c_S c_J + 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S c_J c_S s_J + \hat{S}_y s_S c_J s_S c_J - 2\hat{I}_z\hat{S}_x s_S c_J s_S s_J$$

$$- 2\hat{I}_z\hat{S}_y s_S s_J c_S c_J + \hat{S}_x s_S s_J c_S s_J + 2\hat{I}_z\hat{S}_x s_S s_J s_S c_J + \hat{S}_y s_S s_J s_S s_J$$

Zusammenfassen der Terme

Anwenden v. trigon. Identitäten*)

$$2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) - \hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) + \hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1)$$

*) $\sin(\theta \pm \varphi) = \sin\theta\cos\varphi \pm \cos\theta\sin\varphi$ bzw. $\cos(\theta \pm \varphi) = \cos\theta\cos\varphi \mp \sin\theta\sin\varphi$

Der 180_y° - ^1H -Puls bewirkt also eine Refokussierung der Magnetisierung, d. h. alle durch die Spin-Spin-Kopplung verursachten Terme werden beseitigt, sodass der finale Ausdruck nur Verschiebungsterme enthält.

Der abschließende auf den S -Spin einwirkende 90_x° -Puls wandelt den Mehrquantenterm $2\hat{I}_x\hat{S}_y$ in einen Antiphaseterm und die Einquantenkohärenz $-\hat{S}_y$ in einen nicht-detektierbaren Term in $-z$ -Richtung um. Der zweite MQ-Term $-2\hat{I}_x\hat{S}_x$ und \hat{S}_x verändern sich nicht, da alle Operatoren in x -Richtung zeigen und ein x -Puls keine Wirkung auf sie zeigt:

$$\begin{aligned}
 & 2\hat{I}_x\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) - \hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) + \hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \\
 & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{S}_x} \\
 & 2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_x\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) - \hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) + \hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1)
 \end{aligned}$$

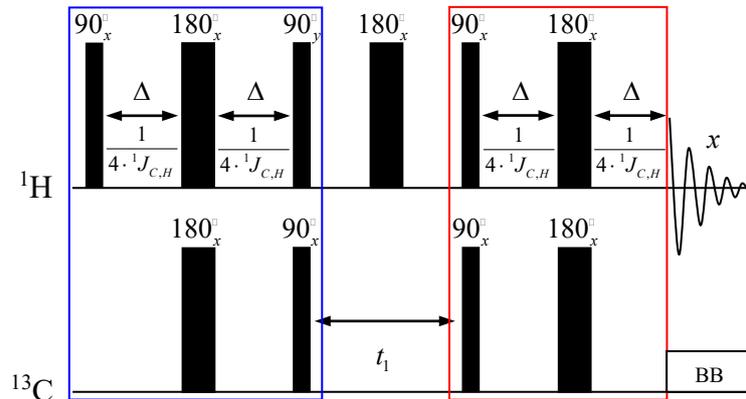
Aquisition:

In der Akquisitionsphase (t_{aq}) fallen alle nicht detektierbaren Kohärenzen (Mehrquantenkohärenzen oder Kohärenzen in z -Richtung) weg. Desweiteren wird auch der \hat{S}_x -Term nicht weiter berücksichtigt, da die Detektion auf dem I -Kanal erfolgt und demzufolge Magnetisierung des S -Spins nicht weiter interessiert. Auf den verbleibenden Term wirkt die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung:

$$\begin{aligned}
 & 2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \xrightarrow{\Omega_I \hat{I}_z} 2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) + 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \\
 & \xrightarrow{\pi J t_{aq} 2\hat{I}_z\hat{S}_z} \\
 & 2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + \hat{I}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq}) \\
 & + 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) - \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})
 \end{aligned}$$

Das Signal in der Empfängerspule wird durch die Terme $\hat{I}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})$ und $-\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})$ verursacht. Der I -Spin wird in beiden Fällen während der t_1 -Phase mit dem Offset des S -Spins moduliert, ergibt also nach der FT im Spektrum einen Kreuzpeak mit Ω_S in F_1 - und Ω_I in F_2 -Richtung.

Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC):



Gekoppeltes heteronukleares Zweispinsystem:

Präparation:

Die Präparationsphase des HSQC-Experiments (blaue Markierung in der Pulssequenz) stellt einen Polarisationstransfer (INEPT – **I**nsensitive **N**uclei **E**nhanced by **P**olarisation **T**ransfer) vom empfindlicheren ^1H -Kern auf den insensitive X-Kern dar.

Die Pulsfolge

$$\begin{aligned} ^1\text{H}: & 90_x^\circ - \Delta - 180_x^\circ - \Delta \\ \text{X}: & \Delta - 180_x^\circ - \Delta \end{aligned}$$

sorgt dafür, dass sich reine Antiphase-Magnetisierung entwickelt, d. h. alle Offset-Terme werden beseitigt (Refokussierung der chemischen Verschiebung) und nur die Kopplung kann sich frei entwickeln (vgl. HMBC-Sequenz, bei der der 180_x° -Puls während des t_1 -Delays auf dem ^1H -Kanal dafür sorgt, dass die Kopplungsterme verschwinden):

$$\begin{aligned} \hat{I}_z + \hat{S}_z & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x} -\hat{I}_y + \hat{S}_z \xrightarrow{\Omega_I\Delta\hat{I}_z} -\hat{I}_y \cos(\Omega_I\Delta) + \hat{I}_x \sin(\Omega_I\Delta) + \hat{S}_z \\ & \xrightarrow{\pi J\Delta 2\hat{I}_z\hat{S}_z} \\ & -\hat{I}_y \cos(\Omega_I\Delta) \cos(\pi J\Delta) + 2\hat{I}_x\hat{S}_z \cos(\Omega_I\Delta) \sin(\pi J\Delta) + \hat{I}_x \sin(\Omega_I\Delta) \cos(\pi J\Delta) \\ & + 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\Omega_I\Delta) \sin(\pi J\Delta) + \hat{S}_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{\pi\hat{I}_x + \pi\hat{S}_x} \\
& \hat{I}_y \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) + \hat{I}_x \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \\
& \quad + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) - \hat{S}_z \\
& \hat{I}_y \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) + \hat{I}_x \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \\
& \quad + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) - \hat{S}_z \\
& \xrightarrow{\Omega_I \hat{I}_z + \Omega_S \hat{S}_z} \\
& \hat{I}_y \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) - \hat{I}_x \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \\
& - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) - 2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \\
& \quad + \hat{I}_x \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) + \hat{I}_y \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \\
& + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \\
& \quad - \hat{S}_z \\
& \xrightarrow{\pi J \Delta 2\hat{I}_z \hat{S}_z} \\
& \hat{I}_y \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& - \hat{I}_x \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - 2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_y \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& - 2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) + \hat{I}_x \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& + \hat{I}_x \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& + \hat{I}_y \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_x \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \cos(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_y \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \sin(\Omega_I \Delta) \sin(\pi J \Delta) \\
& \quad - \hat{S}_z
\end{aligned}$$

Zusammenfassen der Terme

Anwenden v. trigon. Identitäten (S. 69)

$$-2\hat{I}_x \hat{S}_z - \hat{S}_z$$

Der letzte Term stellt die besagte reine Antiphase-Kohärenz bzgl. des I -Spins dar. Wendet man nun auf beiden Kanälen simultan die verbleibenden 90° -Pulse an, findet ein Polarisationstransfer vom I - auf den S -Spin statt:

$$-2\hat{I}_x\hat{S}_z - \hat{S}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_y + \frac{\pi}{2}\hat{S}_x} -2\hat{I}_z\hat{S}_y + \hat{S}_y$$

Um sich den Vorgang für ein ^1H - ^{13}C -Spinsystem zu verdeutlichen, führt man zu Beginn der Pulssequenz Koeffizienten für die Gleichgewichtsoperatoren ein, die dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse beider Spins entsprechen ($\gamma_C/\gamma_H = 0,25$). Damit ergibt sich dann für den Spinzustand vor und nach den beiden 90° -Pulsen:

$$-2\hat{I}_x\hat{S}_z - 0,25\hat{S}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_y + \frac{\pi}{2}\hat{S}_x} -2\hat{I}_z\hat{S}_y + 0,25\hat{S}_y$$

Jetzt wird erkennbar, dass die Polarisation des empfindlichen ^1H -Kerns auf den unempfindlicheren ^{13}C -Kern transferiert wurde. Der ursprüngliche Antiphasezustand des I -Kerns wurde zum Antiphasezustand des S -Kerns, ohne dass sich dabei der Koeffizient ändert. Zusätzlich entsteht für den S -Spin Einquantenkohärenz in y -Richtung, die sich zum Antiphaseanteil in dieser Richtung addiert.

Während der Evolutionsphase entwickelte sich nur die chemische Verschiebung, während die Kopplung durch den 180° -Puls auf dem I -Kanal refokussiert wird (siehe HMBC-Sequenz):

$$\begin{aligned} & -2\hat{I}_z\hat{S}_y + 0,25\hat{S}_y \\ & \xrightarrow{\Omega_S \frac{t_1}{2} \hat{S}_z + \pi \hat{I}_x + \Omega_S \frac{t_1}{2} \hat{S}_z} \\ & 2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) + 0,25\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \end{aligned}$$

Anschließend erfolgt ein Rücktransfer der Polarisation auf den I -Spin über eine zweite INEPT-Sequenz (rote Markierung in der Pulssequenz). Die beiden 90° -Pulse auf dem I - bzw. S -Kanal stellen dabei den eigentlichen Transfer dar:

$$\begin{aligned} & 2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) + 0,25\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \\ & \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x + \frac{\pi}{2}\hat{S}_x} \\ & -2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) + 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) + 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \end{aligned}$$

Anschließend entwickelt sich während der beiden Δ -Delays nur die Kopplung, wobei die Verschiebung durch die beiden synchron gesendeten 180° -Pulse refokussiert wird:

$$\begin{aligned}
& -2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) + 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) + 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \\
& \xrightarrow{\pi J \Delta 2\hat{I}_z\hat{S}_z + \pi\hat{I}_x + \pi\hat{S}_x} \\
& -2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J 2\Delta) + \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J 2\Delta) - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \\
& -0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J 2\Delta) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J 2\Delta) \\
& \xrightarrow{\text{mit } \Delta = \frac{1}{4J}} \\
& -2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \\
& -0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\
& = \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1)
\end{aligned}$$

Für die Detektion entfernen wir aus dieser Gleichung wieder alle nicht-detektierbaren Kohärenzen und von den übrigbleibenden Termen werden nur die *I*-Kohärenzen berücksichtigt, da die Akquisition auf dem *I*-Kanal erfolgt. Da während der Datenaufnahme der Entkoppler auf dem *S*-Kanal eingeschaltet wird, entwickelt sich mit t_{aq} nur die chemische Verschiebung für den Spin *I*:

$$\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \xrightarrow{\Omega_I t_{aq} \hat{I}_z} \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) + \hat{I}_y \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq})$$

Der *I*-Spin hat sich während des inkrementierten Delays mit Ω_S und während der Akquisition mit Ω_I entwickelt. Im Spektrum erscheint also ein Kreuzpeak bei Ω_S in F_1 - und bei Ω_I in F_2 -Richtung.

Gekoppeltes HSQC:

In vielen Fällen ist es für strukturanalytische Untersuchungen wichtig, die skalare $^1J_{X,H}$ zu kennen. Diese Kopplungskonstante ist abhängig vom Hybridisierungsgrad und den Substituenten des *X*-Kerns und gibt so Aufschluss über die Anzahl und Art der Bindungspartner am *X*-Kern. Bei niedrig-konzentrierten Proben ist es schwierig, diese Werte aus den ^1H -gekoppelten eindimensionalen *X*-Spektren zu erhalten, da das Signal/Rausch-Verhältnis in diesem Fall unzureichend ist. Die zweite Möglichkeit, diese Kopplungskonstante aus dem ^1H -Spektrum zu

erhalten entfällt meist auch, da die kleineren ^{13}C -Satelliten mit Hauptsignalen überlagern. Eine elegante Lösung des Problems liefert das gekoppelte HSQC-Experiment, wobei hier durch Entfernen der t_1 - oder t_2 -Entkopplung eine Aufspaltung der Peaks, entweder in F_1 - oder F_2 -Richtung erfolgt.

F_1 -gekoppeltes HSQC:

Die F_1 -Kopplung wird dadurch erreicht, dass man während des t_1 -Delays den 180° -Refokussierungspuls auf dem ^1H -Kanal entfernt, sodass sich während t_1 zusätzlich die Spin-Spin-Kopplung entwickeln kann.

Startet man mit dem Zustand, der unmittelbar nach dem INEPT-Teil der Sequenz existiert, erhält man nach dem t_1 -Delay:

$$\begin{aligned}
 & -2\hat{I}_z\hat{S}_y + 0,25\hat{S}_y \\
 & \quad \xrightarrow{\Omega_S t_1 \hat{S}_z} \\
 & -2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) + 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) + 0,25\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \\
 & \quad \xrightarrow{\pi J t_1 2\hat{I}_z\hat{S}_z} \\
 & -2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & + 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & + 0,25\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1)
 \end{aligned}$$

Anschließend erfolgt der INEPT-Rücktransfer auf den I -Spin und nach den beiden synchron auf dem I - und S -Kanal gesendeten 90_x° -Pulsen entsteht folgender Zustand:

$$\begin{aligned}
 & -2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & + 2\hat{I}_z\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & + 0,25\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
 & - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1)
 \end{aligned}$$

$$\frac{\frac{\pi}{2}\hat{I}_x + \frac{\pi}{2}\hat{S}_x}{\rightarrow}$$

$$\begin{aligned} & 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & + 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

Das abschließende Delay Δ , dass zentral von den beiden 180° -Pulsen geteilt wird, refokussiert die chemische Verschiebung, sodass in diesem Falle nur die Entwicklung der Kopplung berücksichtigt werden muss:

$$\begin{aligned} & 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & + 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \end{aligned}$$

$$\frac{\pi J \Delta 2\hat{I}_z\hat{S}_z}{\rightarrow}$$

$$\begin{aligned} & 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta) \\ & + \hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) + 2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta) \\ & - 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + \hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & + 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\ & - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta) \\ & + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - 0,25\hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta) \end{aligned}$$

mit $\Delta = \frac{1}{2J}$ und Entfernen der nicht-detektierbaren Kohärenzen ergibt das:

$$\begin{aligned} & 2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ & + \hat{S}_x \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + 2\hat{I}_z\hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ & - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z\hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ & + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y\hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - 0,25\hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ & = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) + 2\hat{I}_z \hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& -0,25 \cdot 2\hat{I}_z \hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) - 0,25 \hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1)
\end{aligned}$$

Detektion auf dem I -Kanal mit Entkopplung des S -Spins:

$$\begin{aligned}
& -\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) - 0,25 \hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \\
& \xrightarrow{\Omega_I t_{aq} \hat{I}_z} \\
& -\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) - \hat{I}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \\
& -0,25 \hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) - 0,25 \hat{I}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\Omega_I t_{aq})
\end{aligned}$$

Man erkennt, dass sich alle Terme des I -Spins während des inkrementierten Delays, zusätzlich zur chemischen Verschiebung des S -Spins, mit der Spin-Spin-Kopplung entwickelt haben. Im Spektrum spalten also alle Signale in F_1 -Richtung auf, wobei die Größe der Aufspaltung der Kopplungskonstanten ${}^1J_{X,H}$ entspricht.

F_2 -gekoppeltes HSQC:

Beim F_2 -gekoppelten HSQC wird aus dem HSQC-Experiment die Entkoppler-Sequenz während der Datenaufnahme entfernt, sodass während der Akquisition die Kopplungsinformation erhalten wird. Die Aufspaltung der Peaks erfolgt in der direkt gemessenen Dimension (F_2 -Richtung). Bis zum Zeitpunkt der Datenaufnahme ist der Zustand des Spinsystems äquivalent dem aus dem Standard-HSQC-Experiment erhaltenen:

$$\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) - 2\hat{I}_y \hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) - 0,25 \hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25 \cdot 2\hat{I}_z \hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1)$$

Detektierbar hiervon ist nur der Term $\hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1)$, der während t_{aq} durch die Spin-Spin-Kopplung aufspaltet:

$$\begin{aligned}
& \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \xrightarrow{\Omega_I t_{aq} \hat{I}_z} \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) + \hat{I}_y \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \\
& \xrightarrow{\pi J t_{aq} 2\hat{I}_z \hat{S}_z} \\
& \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\Omega_I t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})
\end{aligned}$$

$$+\hat{I}_y \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \cos(\pi J t_{aq}) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \sin(\Omega_I t_{aq}) \sin(\pi J t_{aq})$$

Die Entwicklung der Spin-Spin-Kopplung erfolgt hier während der Datenaufnahme (t_2), sodass die Peaks in F_2 -Richtung aufspalten.

Ein großer Nachteil des HSQC-Experiments stellt das Delay Δ in den beiden INEPT-Sequenzen dar. Dieser Wert berechnet sich zu Beginn des Experiments aus ${}^1J_{X,H}$, wobei häufig ein Wert gewählt wird, der dem Mittelwert der Bandbreite der Werte für ${}^1J_{X,H}$ entspricht. Da für ein C-H Spinpaar ${}^1J_{C,H}$ aber innerhalb eines großen Bereich von 130-250 Hz liegen kann und man hier üblicherweise Δ mit einer für organische Moleküle mittleren Kopplungskonstanten von ~ 145 Hz berechnet, kann es vorkommen, dass für einige C-H-Spinpaare im Molekül der Wert zu klein oder zu groß ist. Dies hat unweigerlich zur Folge, dass für diese Spinpaare kurz vor dem Polarisationstransfer keine reine Antiphase-Kohärenz vorliegt, bzw. zum Zeitpunkt der Akquisition die Spin-Spin-Kopplung nicht komplett refokussiert wurde. Dies stellt für das ungekoppelte HSQC kein großes Problem dar, da ein kleiner Antiphase-Anteil auf die Signallage keine große Auswirkung hat. Wohl aber auf die gemessene Größe der Signalaufspaltung im gekoppelten HSQC (hier kommt es auf jedes Hz an), denn die verbleibende Antiphase-Kohärenz des I -Spins führt zur Signalverzerrung, was ein fehlerfreies Ablesen der ${}^1J_{X,H}$ aus der Signalaufspaltung nicht mehr ohne Weiteres möglich macht:

$$2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta) \\ + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - 0,25 \hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta)$$

Clean-In-Phase (CLIP-)HSQC:

Eine Abhilfe schafft das CLIP-HSQC-Experiment, das dafür sorgt, dass die Antiphase-Terme, die vor der Akquisition vorliegen, in nicht-detektierbare Terme umgewandelt werden. Dies kann auf unterschiedlichem Weg erfolgen, wobei der einfachste einen 90°_x -Puls auf dem S -Kanal darstellt:

$$2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta) \\ + 0,25 \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - 0,25 \hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta)$$

$$\frac{\pi}{2} \hat{S}_x$$

$$-2\hat{I}_y \hat{S}_y \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - \hat{I}_x \cos(\Omega_S t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta)$$

$$-0,25 \cdot 2\hat{I}_y \hat{S}_y \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \cos(\pi J \Delta) - 0,25 \hat{I}_x \sin(\Omega_S t_1) \sin(\pi J t_1) \sin(\pi J \Delta)$$

Zum Zeitpunkt der Datenaufnahme liegen dann, neben den beiden nicht-detektierbaren Mehrquanten-Termen, nur noch reine In-Phase-Kohärenzen vor, die sich phasenkorrigieren lassen und aus denen über die Signalaufspaltung direkt die Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J_{X,H}$ erhalten werden kann.

Übungsaufgaben zu „Moderne NMR-Methoden in der OC“:

- 1) Was verstehen Sie unter der Dichtematrix eines Spinsystems? Erstellen Sie die Gleichgewichts-Dichtematrizes für ein homonukleares und ein heteronukleares Zweispinsystem. Für den heteronuklearen Fall soll es sich um ein ^1H - ^{13}C -Spinpaar handeln.
- 2) Wie entwickeln sich die Produktoperatoren \hat{I}_{1x} , \hat{I}_{1y} , $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}$, $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}$, $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}$ und $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$ während einer Evolutionsphase? Stellen Sie dabei die Einwirkung der Hamilton-Operatoren für die chemische Verschiebung und skalare Kopplung separat dar.
- 3) Beschreiben Sie mittels Produktoperatoren die Wirkung eines Null- und Doppelquantenfilters.
- 4) Entwerfen Sie einen Phasenzklus (Puls- und Empfängerphase zyklisieren), der in der Lage ist, Kohärenz der Ordnung $p = +3$ und $p = -3$ zu selektieren. Beachten Sie dabei, dass die detektierte Kohärenz die Ordnung $p = -1$ besitzen muss.
- 5) Welche Bedingung muss erfüllt sein, damit Tripelquantenkohärenz auftreten kann?
- 6) Welche Kohärenzordnungen umfasst der Spinzustand $-2\hat{I}_y\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) + 2\hat{I}_y\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1) + 0,25\hat{S}_z \cos(\Omega_S t_1) - 0,25\hat{S}_x \sin(\Omega_S t_1)$? Stellen Sie dazu diesen Ausdruck in sphärischen Operatoren dar.
- 7) Welche der unter 6) genannten Terme wären beim Starten der Akquisition auf dem I- und welche auf dem S-Kanal detektierbar? Wie entwickeln sich die detektierbaren Terme während der Akquisitionszeit mit und ohne Entkopplung des jeweils anderen Spins?
- 8) Welche Vorteile hat das DQF-COSY- gegenüber dem normalen COSY-Experiment?
- 9) Beschreiben Sie die Vor- und Nachteile des gs-DQF-COSY verglichen mit der phasenzyklisierten Variante ohne Feldgradienten.
- 10) Wie lässt sich der Effekt von Feldgradienten für bildgebende Methoden einsetzen?
- 11) Wie lässt sich das Entstehen von Kreuzpeaks im NOESY-Experiment erklären, wenn keine Kopplung zwischen den wechselwirkenden Spins auftritt?
- 12) Beschreiben Sie die Methode der Quadraturdetektion. Wofür wird diese benötigt und warum?