

Dypas2
Ein Computerprogramm zur
Simulation dynamischer
PHIP-NMR-Spektroskopie auf Basis
des Superoperatorformalismus

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Thorsten Schmidt

aus

Troisdorf

Juni 2003

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde in der Zeit von April 1999 bis Juni 2003 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Prof. Dr. Joachim Bargon erstellt.

Angefertigt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. Joachim Bargon

2. Referent: Priv. Doz. Dr. Klaus Woelk

Tag der Promotion: 24.06.03

“Wer seinen Horizont erweitert, verkleinert den Himmel.”

Klaus Kinski

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quantenmechanische Grundlagen	3
2.1	Axiome der Quantenmechanik	3
2.1.1	Dirac-Notation	5
2.2	Quantenmechanische Beschreibung der NMR	6
2.2.1	Der Hamiltonoperator	7
2.2.2	Observable Größen	10
2.2.3	Quantenstatistische NMR	11
2.2.4	Matrixdarstellung der Spinoperatoren	13
2.2.5	Dichteoperatorformalismus in der NMR	15
2.3	Die Liouville-von Neumann Gleichung	17
2.4	Produktoperatorformalismus	17
2.4.1	Basisoperatoren	18
2.4.2	Zeitliche Entwicklung im Produktoperatorformalismus	19
2.4.3	Observable Größen	21
2.5	Superoperatoren	22
2.5.1	Definition von Superoperatoren	22
2.5.2	Matrixdarstellung und Anwendung eines Superoperators	23
2.5.3	Relevante Superoperatoren bei der Beschreibung der NMR	25
2.6	PHIP-NMR-Spektroskopie	26
2.6.1	Para- und Orthowasserstoff	26
2.6.2	Erklärung im Energieniveauschema	28
2.6.3	Parawasserstoff im Dichtematrixformalismus	29
2.7	Quantenmechanische Beschreibung von Orthodeuterium	30
3	Relaxation und Kinetik	33
3.1	Quantenmechanische Beschreibung der Relaxation	33
3.1.1	Die Semiklassische Relaxationstheorie	34
3.1.2	Die erweiterte Liouville-von Neumann Gleichung	35
3.1.3	Die spektrale Dichtefunktion	39
3.1.4	Relaxationsmechanismen	41
3.1.5	Intramolekulare dipolare Relaxation	41
3.1.6	Relaxation durch chemische Verschiebungsanisotropie	41
3.1.7	Quadrupolare Relaxation	43
3.2	Beschreibung eines Reaktionsnetzwerkes in der klassischen Kinetik	43
3.3	Klassische Berechnung von NMR-Spektren	45

3.4	Quantenmechanische Beschreibung der Kinetik	46
3.4.1	Austauschsuperoperator für Reaktionen 1.Ordnung	49
4	Simulationsprogramm Dypas2	51
4.1	Funktionsweise	52
4.2	Anwendung von Dypas2	54
4.3	Grenzen von Dypas2	56
4.4	DYPAS-Simulation	58
4.5	Polarisationstransfer am Beispiel von Acrylsäureethylester	62
4.6	INEPT+ $\pi/4$	66
4.7	Folgereaktionen und konkurrierende Reaktionen	69
4.8	KDEDypas2	73
5	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Literaturverzeichnis	78
A	Dypas2 Parameterdateien	83
A.1	Spinsystem	83
A.2	Parameterdateien	84
A.2.1	Singleshot-Experiment	85
A.2.2	Dypas-Experiment	86
A.2.3	ROCHESTER-Experiment	87
A.2.4	INEPT-Experiment	88
A.2.5	INEPT+-Experiment	89
A.2.6	PHINEPT-Experiment	90
A.2.7	PHINEPT+-Experiment	91
A.2.8	INEPT+ $\pi/4$ -Experiment	92
A.2.9	PH-INADEQUATE-Experiment	92
A.3	Multisystemdateien	93
B	KDEDypas2 - Benutzerhandbuch	97

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vektordarstellung des Drehimpulses eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens	7
2.2	Labor- und rotierendes Koordinatensystem	10
2.3	Signalform entsprechend der Operatoren I_{1x}, I_{2x}, I_{1y} und I_{2y}	21
2.4	Signalform entsprechend der Operatoren $2I_{1x}I_{2z}, 2I_{1y}I_{2z}, 2I_{1z}I_{2x}$ und $2I_{1z}I_{2y}$	21
2.5	Schema einer “normalen” unitären Transformation und einer unitären Transformation in Form eines Superoperators	24
2.6	Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung von Wasserstoff aus Para- und Orthowasserstoff	27
2.7	Populationsmodell eines Zweispinsystems mit AX-Charakter	28
3.1	Spektrale Dichtefunktion eines starren Rotators	41
3.2	Schema des Übergangskomplexes	47
3.3	Schema der Master-Gleichung	49
4.1	Simulationsablauf	52
4.2	Schema der in Dypas2 implementierten Pulssequenzen	55
4.3	Zusammenhang der diversen Dypas2 Parameterdateien	56
4.4	Zeitlicher Verlauf der Konzentration des Produktsystems und der Intensitäten der PHIP-Signale in Abhängigkeit von der Posthydrierzeit	59
4.5	Struktur des Phosphonsäureesters	60
4.6	^1H -Spektrum der Hydrierung des Phosphonsäureesters	61
4.7	Simuliertes ^1H -Spektrum der Hydrierung des Phosphonsäureesters unter Berücksichtigung der Relaxation und Kinetik	61
4.8	Struktur des Acrylsäureethylesters	62
4.9	Ausschnitt des ^{13}C -Spektrums des Acrylsäureethylesters, aufgenommen unter ALTADENA-Bedingungen in Aceton- d_6	62
4.10	Simuliertes Spektrum des Acrylsäureethylesters unter Berücksichtigung der Relaxation und Vernachlässigung der skalaren Kopplungen zum Heterokern, $\tau_1 = 5.0$ und $\tau_2 = 0.0$ Sekunden	64
4.11	Simuliertes Spektrum des Acrylsäureethylesters unter Vernachlässigung der Relaxation und Berücksichtigung der skalaren Kopplungen	65
4.12	Simuliertes Spektrum des Acrylsäureethylesters unter Berücksichtigung der Relaxation und Vernachlässigung der skalaren Kopplungen zum Heterokern, $\tau_1 = 0.0$ und $\tau_2 = 5.0$ Sekunden	66
4.13	Simuliertes ^{13}C -Spektrum des Acrylsäureethylesters für $\tau_1 = 6.0$ und $\tau_2 = 1.0$ Sekunden unter Berücksichtigung der Relaxation und skalaren Kopplungen zu den ^{13}C -Kernen	67
4.14	Struktur des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in	67

4.15	Intensitätsverlauf der Signale der ^{13}C -Kerne von 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in in Abhängigkeit vom Delay τ	68
4.16	^{13}C -Spektrum des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in unter Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz	68
4.17	Ausschnitt des ^{13}C -Spektrums des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in unter Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz (Kerne 5 und 6)	70
4.18	Simulation der Signalformen der ^{13}C -Kerne 5 und 6 von 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in	70
4.19	Ausschnitt des ^{13}C -Spektrums des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in unter Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz (Kerne 2 und 3)	71
4.20	Simulation der Signalformen der ^{13}C -Kerne 2 und 3 von 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in	71
4.21	Simulierte PASADENA-Spektren eines stark koppelnden Produktspinsystems ohne und mit Entwicklung am Intermediat	72
4.22	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Spinsysteme einer Folge-reaktion	73
4.23	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Spinsysteme bei konkurrierenden Reaktionsmechanismen	74
4.24	Screenshot einer Eingabemaske von KDEDypas2	74

Kapitel 1

Einleitung

Zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Moleklenstrukturen mit Hilfe der PHIP-NMR-Spektroskopie (**P**ara **H**ydrogen **I**nduced **P**olarization) [1, 2, 3] ist es wünschenswert, experimentell gewonnene Spektren mit theoretisch erwarteten vergleichen zu können. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß PHIP-NMR-Spektren zwar eine charakteristische Signalform besitzen, diese jedoch unter verschiedenen Bedingungen, wie z.B. bei Auftreten des NOE (**N**uclear **O**verhauser **E**ffect) [4] oder bei Verwendung diverser Pulssequenzen, sehr kompliziert werden können. Entsprechende Simulationen erlauben eine eindeutige Verifizierung der gemessenen Spektren.

Eine einfach zu handhabende Methode zur Berechnung der Auswirkung von Pulssequenzen auf ein Spinsystem stellt der Produktoperatorformalismus dar [5]. Er hat jedoch gewisse Nachteile: Der Produktoperatorformalismus ist nur auf schwach koppelnde Spinsysteme anwendbar, und es können keine Relaxationseffekte in die Berechnung mit einbezogen werden. Des weiteren werden Berechnungen oft sehr unübersichtlich und kompliziert, wenn die betrachteten Spinsysteme zu groß sind und skalare Kopplungen zwischen den verschiedenen Spins berücksichtigt werden müssen.

Eine andere Methode zur Berechnung von PHIP-NMR-Spektren beruht auf der Basis des Dichtematrixformalismus [6]. Im Gegensatz zum Produktoperatorformalismus gestalten sich Berechnungen im Dichtematrixformalismus als sehr komplex, sind aber mit Hilfe eines Computerprogrammes mit vertretbarem Aufwand realisierbar.

Dieses Programm sollte einerseits sehr flexibel sein, was die Art der Simulationen betrifft. Es sollte gewährleisten sowohl Spektren als auch Intensitätsverläufe zu berechnen, sowie konkurrierende Hydrierrouen zu berücksichtigen, Folgereaktionen und Relaxationseffekte in die Berechnungen mit einzubeziehen und Spektren von Spinsystemen unter der Berücksichtigung diverser Pulsfolgen zu erzeugen. Andererseits sollte das Programm benutzerfreundlich gestaltet sein, um eine einfache Handhabung theoretisch komplizierter Simulationen zu ermöglichen.

Die Berechnung von NMR-Spektren basiert auf der quantenmechanischen Beschreibung der NMR. Aus diesem Grund wird in Kapitel 2 zunächst auf Grundlagen der Quantenmechanik sowie deren Anwendung in der NMR eingegangen, gefolgt von der Erklärung des PHIP-Effektes. Hierbei wird sowohl auf die quantenmechanische Beschreibung des Parawasserstoffs als auch auf die des Orthodeuteriums eingegangen. Zudem wird der Begriff des Superoperators eingeführt.

Superoperatoren stellen ein wichtiges theoretisches Werkzeug dar, um Relaxation und Kinetik in die Berechnungen der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix mit einzubeziehen. Aus diesem Grund wird in Kapitel 3 auf die verschiedenen Aspekte der Relaxation und der Kinetik und

ihre Darstellung durch Superoperatoren eingegangen.

Diese theoretischen Konzepte können bei der Entwicklung des Simulationsprogrammes genutzt werden, um eine numerische Berechnung von PHIP-NMR-Spektren zu ermöglichen.

Die Entwicklung des Programmes erfolgt unter dem freien Betriebssystem Linux und der frei erhältlichen C++ Klassenbibliothek GAMMA [7]. Im Gegensatz zu Windows bietet Linux eine bessere Ausnutzung der Prozessorleistung und ein besseres Speichermanagement. Dementsprechend soll das Programm bezüglich der Grenzen untersucht werden, die ihm durch die jeweilige Rechnerarchitektur gesteckt werden. Hierbei geht es vor allem darum, welche Arten von Simulation zu realisieren sind und welche nicht.

Des weiteren erfolgt die Programmierung in der objektorientierten Programmiersprache C++. Durch die objektorientierte Struktur des Programmes können bei Erweiterungen bereits vorhandene Methoden genutzt werden.

Abschließend wird die Leistungsfähigkeit des Simulationsprogrammes anhand verschiedener Beispiele demonstriert.

Kapitel 2

Quantenmechanische Grundlagen

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Computerprogrammes zur Berechnung von Spektren der magnetischen Kernspinresonanz, NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Dazu ist es erforderlich, einen Formalismus zu finden, der die verschiedenen Phänomene der NMR-Spektroskopie ausreichend beschreibt und sich praktikabel in ein Computerprogramm umsetzen läßt. Desweiteren ist der Formalismus davon abhängig, in welchem Maße die verschiedenen Phänomene mit in die Berechnung der Spektren einbezogen werden sollen.

Isolierte Kernspins lassen sich klassisch mit Hilfe des Modells von Magnetisierungsvektoren und den Blochschen Gleichungen erklären [8]. Sind die Kernspins nicht mehr isoliert, d.h. existiert eine Wechselwirkung zwischen zwei oder mehreren Spins, wie z.B. die skalare oder dipolare Kopplung, so ist dieses Modell nicht mehr ausreichend. Eine vollständige theoretische Beschreibung liefert in diesem Fall die Quantenmechanik. Im folgenden soll deshalb auf die Prinzipien der Quantenmechanik sowie deren Bedeutung für die NMR eingegangen werden. Für eine ausführliche Einführung zur Quantenmechanik siehe z.B. [9].

Ausgehend von der für die Quantenmechanik elementaren Schrödinger-Gleichung wird eine theoretische Beschreibung der NMR mit Hilfe von Wellenfunktionen dargestellt. Anhand dieser Beschreibung sollen die Grundlagen der Quantenmechanik verdeutlicht werden.

In der NMR liegt jedoch in der Regel eine Mischung verschiedener Zustände vor, die statistisch verteilt sind. Eine Beschreibung dieser Verhältnisse durch die Wellenfunktion stellt ein sehr kompliziertes Unterfangen dar. Aus diesem Grund wird der Dichteoperator oder statistische Operator eingeführt, der eine analoge Beschreibung zu den Wellenfunktionen darstellt.

Sollen schließlich dynamische Prozesse wie Relaxationseffekte oder Kinetik mit in die Simulation einbezogen werden, so ist die Verwendung von Superoperatoren erforderlich.

2.1 Axiome der Quantenmechanik

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems durch seine Wellenfunktion $\Psi(t)$ vollständig beschrieben. Sie enthält alle Informationen des Systems und ist abhängig von den Variablen, die für das entsprechende System von Interesse sind, z.B. Spin-Koordinaten oder auch räumliche Koordinaten.

Die Wellenfunktion $\Psi(t)$ ergibt sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d}{dt}\Psi(t) = -i\hbar\mathcal{H}\Psi(t), \quad (2.1)$$

wobei \mathcal{H} fallabhängig entweder der zeitabhängige oder zeitunabhängige Hamiltonoperator ist. Er beinhaltet alle relevanten physikalischen Wechselwirkungen. In der quantenmechanischen Beschreibung der Kernspinresonanz wird der Wert der Planck'schen Konstante \hbar oft $\hbar = 1$ gesetzt¹. Die Energien werden dementsprechend in rad/s angegeben. Über eine Analyse der Dimensionen kann \hbar jederzeit wieder in die Rechnung eingefügt werden.

Mit der Wellenfunktion $\Psi(t)$ und der zu ihr komplex konjugierten Wellenfunktion $\Psi^*(t)$ läßt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(t) = \Psi^*(t)\Psi(t) \quad (2.2)$$

bestimmen. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das System zum Zeitpunkt t im Zustand $\Psi(t)$ befindet. Ist die Wellenfunktion eines Systems bekannt, lassen sich aus ihr alle observablen physikalischen Meßgrößen dieses Systems berechnen. Hierzu wird nach dem Korrespondenzprinzip [9] jeder Observablen A ein hermitescher Operator \mathbf{A} zugeordnet, der die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{A}\psi = \lambda\psi \quad (2.3)$$

erfüllt. Ein Operator ist dann hermitesch oder auch selbstadjungiert, wenn $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$. Dabei ist \mathbf{A}^\dagger der zu \mathbf{A} adjungierte Operator. Gleichung (2.3) definiert für jeden Operator \mathbf{A} einen Satz von N Eigenfunktionen ψ_n mit den entsprechenden Eigenwerten λ_n , für die gilt

$$\mathbf{A}\psi_n = \lambda_n\psi_n. \quad (2.4)$$

Da \mathbf{A} ein hermitescher Operator ist, sind zum einen alle Eigenwerte λ_n reell (sie stellen die zur Meßgröße \mathbf{A} möglichen Meßwerte dar) und zum anderen alle Eigenfunktionen ψ_n verschiedener Eigenwerte orthogonal zueinander². Zwei Wellenfunktionen sind dann orthogonal zueinander, wenn für ihr Skalarprodukt gilt

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \int \psi_j^* \psi_i d\tau = \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}. \quad (2.5)$$

τ entspricht den generalisierten Koordinaten der Wellenfunktionen.

Der komplette Satz der orthogonalen Eigenfunktionen zum Operator \mathbf{A} bildet eine Basis und spannt einen Vektorraum der Dimension N auf, einen sogenannten Hilbert-Raum.

Jede beliebige Wellenfunktion Ψ dieses Vektorraumes der Dimension N läßt sich als Linearkombination der Basisfunktionen ψ_n darstellen

$$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n, \quad (2.6)$$

wobei die Koeffizienten c_n komplex sind und zeitabhängig sein können.

Mit Hilfe der Wellenfunktion eines Systems läßt sich nun das Ergebnis einer experimentellen Messung der physikalischen Größe A berechnen. Solch eine experimentelle Messung findet nicht an einem einzigen isolierten System statt, sondern das Ergebnis einer Messung stellt eine

¹Dies geschieht, um die Berechnungen übersichtlicher zu gestalten. Im folgenden wird hier ebenso verfahren.

²Ist ein Eigenwert λ_n entartet, so lassen sich die dazugehörigen Eigenfunktionen orthogonalisieren.

Mittelung über eine Vielzahl von Messungen der gewünschten Größe A an identisch präparierten Systemen dar. Dies führt zum Mittelwert eines Operators \mathbf{A} , und man spricht von dem sogenannten Erwartungswert. Er läßt sich berechnen durch

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \mathbf{A} \Psi d\tau, \quad (2.7)$$

wobei Ψ die Wellenfunktion des Systems darstellt. Ist die Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Operators \mathbf{A} , dann ergibt sich der Erwartungswert zu

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \mathbf{A} \Psi d\tau = \int \psi_n^* \mathbf{A} \psi_n d\tau = \lambda_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau = \lambda_n. \quad (2.8)$$

In der Regel handelt es sich jedoch bei der Wellenfunktion des Systems nur selten um eine Eigenfunktion eines Operators \mathbf{A} . Diese läßt sich dann aber mit Hilfe der Basisfunktionen des Vektorraumes darstellen. Es folgt für den Erwartungswert mit Gleichung (2.6) und Gleichung (2.7)

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \mathbf{A} \Psi d\tau = \sum_{n=1}^N c_n^* c_n \lambda_n = \sum_{n=1}^N c_n^2 \lambda_n. \quad (2.9)$$

Betrachtet man ein einziges Untersystem aller präparierten Systeme, so liefert die Messung als Ergebnis einen Eigenwert λ_n des Operators \mathbf{A} . Bei der Messung des ganzen Ensembles ist das Ergebnis für den Wert λ_n proportional zu c_n^2 . c_n^2 gibt somit die Wahrscheinlichkeit an, daß das Ergebnis einer Messung am ganzen Ensemble der Eigenwert λ_n ist.

2.1.1 Dirac-Notation

Die Berechnung von Erwartungswerten über Skalarprodukte im Hilbert-Raum ist in der Quantenmechanik eine oft ausstehende Aufgabe. Ein kompakterer Formalismus für die Beschreibung solcher Skalarprodukte von Wellenfunktionen ist die sogenannte Dirac-Notation [10]. Hierbei wird jede Wellenfunktion ψ durch einen sogenannten *ket*-Vektor, $|\phi\rangle$, die komplex konjugierte Wellenfunktion ψ^* durch den sogenannte *bra*-Vektor $\langle\psi|$ dargestellt. Das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen ist in der Dirac-Notation durch das ‘‘Zusammenziehen’’ von bra- und ket-Vektoren definiert

$$\langle\psi|\phi\rangle \equiv \int \psi^* \phi d\tau. \quad (2.10)$$

Analog zu Gleichung (2.6) kann auch in der Dirac-Notation eine Wellenfunktion Ψ als Linearkombination einer Basis von orthogonalen, zeitunabhängigen kets dargestellt werden. Man spricht dabei von den sogenannten *Eigenkets* oder *Basiskets* $|n\rangle$ mit

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |n\rangle, \quad (2.11)$$

wobei N die Dimension des Hilbert-Raumes ist und die Koeffizienten c_n komplex sind und zeitabhängig sein können. $|n\rangle$ sind hierbei die Basisvektoren des Hilbert-Raumes. Unter Anwendung der Orthogonalität der Basisvektoren $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ gilt für die Koeffizienten c_n nach Multiplikation von Gleichung (2.11) mit $\langle m|$ [6]

$$c_m = \langle m|\Psi\rangle. \quad (2.12)$$

Daraus folgt für $|\Psi\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |n\rangle = \sum_{n=1}^N \langle n|\Psi\rangle |n\rangle = \sum_{n=1}^N |n\rangle \langle n|\Psi\rangle . \quad (2.13)$$

$|n\rangle \langle n|$ hat demnach die Funktion eines Operators. Er projiziert den Zustand $|\Psi\rangle$ auf seine ket-Komponente $|n\rangle$. Da der letzte Term von Gleichung (2.13) für alle Zustandsvektoren $|\Psi\rangle$ des Hilbert-Raumes gültig ist, folgt

$$\sum_{n=1}^N |n\rangle \langle n| = \mathbf{E}, \quad (2.14)$$

mit dem Einheitsoperator \mathbf{E} .

Die Darstellung eines Eigenwertes im Dirac-Formalismus ergibt sich zu

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \mathbf{A} \Psi d\tau = \langle \Psi | \mathbf{A} | \Psi \rangle . \quad (2.15)$$

Stellt man $|\Psi\rangle$ als Linearkombination dar, so gilt für die Berechnung des Erwartungswertes analog zu Gleichung (2.7)

$$\langle A \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle m | \mathbf{A} | n \rangle . \quad (2.16)$$

2.2 Quantenmechanische Beschreibung der NMR

Gegenstand der NMR-Spektroskopie ist die Untersuchung von Kernspins. Der Kernspin \vec{I} ist eine Art "innerer" Drehimpuls des Atomkerns, der kein klassisches Analogon hat. Der Vektor \vec{I} kann in seine x -, y - und z -Komponenten bzw., gemäß dem Korrespondenzprinzip, in die Spinoperatoren \hat{I}_x , \hat{I}_y und \hat{I}_z zerlegt werden³

Für die Operatoren I_x , I_y und I_z gilt der Kommutator⁴[9],

$$[I_x, I_y] = iI_z \quad \text{sowie die zyklischen Permutationen.} \quad (2.17)$$

Da die Spinoperatoren nicht vertauschen, also $[I_x, I_y] \neq 0$, haben sie keine gemeinsamen Eigenfunktionen, und folglich existiert kein Basissystem für alle Operatoren zugleich.

Jedoch gilt $[\vec{I}^2, I_i] = 0$ mit $i = x, y, z$. Es können demnach gemeinsame Eigenfunktionen von \vec{I}^2 und einem der drei Spinoperatoren gefunden werden. Traditionell wird die z -Achse als ausgezeichnete Achse definiert und I_z als einer der drei Spinoperatoren gewählt.

Theoretische Betrachtungen zeigen, daß für die Eigenwerte von \vec{I}^2 und I_z gilt

$$\vec{I}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 I(I+1) |\psi\rangle \quad \text{mit } I \geq 0 \text{ und ganz- oder halbzahlige} \quad (2.18)$$

$$I_z |\psi\rangle = \hbar m_I |\psi\rangle \quad \text{mit } m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I. \quad (2.19)$$

Im folgenden soll die Diskussion der theoretischen Beschreibung auf Spin- $\frac{1}{2}$ Kerne, also $I = \frac{1}{2}$ beschränkt werden.

³In der weiteren quantentheoretischen Beschreibung der NMR werden die relevanten Operatoren ohne das "Dachzeichen" und nicht fett geschrieben. Im Gegensatz dazu werden bei allgemeinen Beschreibungen der Quantenmechanik die Operatoren weiterhin fett gedruckt.

⁴Der Kommutator zweier Operatoren \mathbf{A} und \mathbf{B} ist definiert durch $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$.

Für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen existieren $(2I + 1) = 2$ Eigenfunktionen mit den Eigenwerten $m_I = \pm \frac{1}{2}$. Für sie gilt $I_z|m_I\rangle = m_I|m_I\rangle$. Üblicherweise werden die Eigenfunktionen mit $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ bezeichnet

$$I_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle, \quad I_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle. \quad (2.20)$$

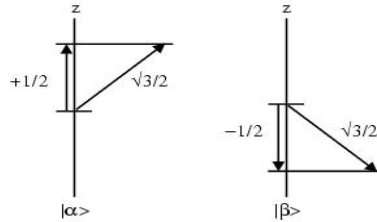


Abbildung 2.1: Vektordarstellung des Drehimpuls eines Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchens und dessen Projektion auf die z-Achse.

$|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ lassen sich als zwei Vektoren der Länge $\hbar\sqrt{3}/2$ mit einer z-Komponente der Länge $\pm 1/2\hbar$ interpretieren (Abbildung 2.1). Aussagen über den x- und y-Anteil des Vektors können nicht gemacht werden, da $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ keine Eigenfunktionen der Operatoren I_x und I_y sind.

In der Regel bestehen die betrachteten Spinsysteme aus mehreren Spins. Die Wellenfunktion wird dann in der Produktbasis beschrieben, gegeben durch das direkte Produkt der Wellenfunktionen der einzelnen Spins, mit

$$\Psi_m = |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle \cdots \otimes |m_N\rangle \equiv \prod_{i=1}^N |m_i\rangle \equiv |m_1, m_2, \dots, m_N\rangle, \quad (2.21)$$

wobei m_i die magnetische Quantenzahl des i -ten Spins ist. Für N Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne ergeben sich somit 2^N Wellenfunktionen. Die magnetische Quantenzahl der Wellenfunktion des Gesamtzustandes in der Produktbasis berechnet sich nach

$$m = \sum_{i=1}^N m_i. \quad (2.22)$$

So ist z.B. für ein System, bestehend aus 2 Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen, $\Psi_1 = |\alpha\rangle \otimes |\alpha\rangle = |\alpha\alpha\rangle$.

2.2.1 Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator \mathcal{H} ist der Energieoperator des Systems. Seine Eigenwerte und Eigenfunktionen charakterisieren die verschiedenen Energieniveaus des Systems. Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, so handelt es sich bei den Eigenfunktionen um stationäre Zustände. Seine Eigenwerte entsprechen den Energieniveaus gemäß der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.23)$$

In der Spektroskopie werden Übergänge zwischen diesen Energieniveaus erfaßt. Zum Verständnis eines Spektrums sind deshalb Kenntnisse von diesen Energieniveaus und somit vom Hamiltonoperator notwendig.

Die Aufstellung des Hamiltonoperators folgt nach dem Korrespondenzprinzip: Zunächst wird die Energie des Systems durch Terme der klassischen Mechanik ausgedrückt und dann in die Quantenmechanik "transformiert". Hier sollen die für die NMR relevanten Hamiltonoperatoren vorgestellt werden.

Mit einem Kernspin \vec{I} ist ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verknüpft. Mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ gilt

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}. \quad (2.24)$$

Klassisch ist der Wechselwirkungsterm für ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld \vec{B} gegeben durch

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (2.25)$$

Gegeben sei ein Magnetfeld entlang der z -Achse und der Stärke B_0 . Dann gilt für den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = \gamma B_0 I_z \quad (2.26)$$

Man spricht dabei auch von dem Zeeman-Term des Hamiltonoperators [11]. Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine für die verschiedenen Kernspezies charakteristische Konstante. γB_0 hat die Dimension einer Kreisfrequenz, rad/s, und wird als Larmorfrequenz ω_0 bezeichnet.

Wie oben beschrieben, sind $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ Eigenfunktionen des I_z -Operators. Die Eigenwerte zu \mathcal{H}_{Zeeman} für diese Eigenfunktionen berechnen sich zu

$$\mathcal{H}|\alpha\rangle = \omega_0 I_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} \omega_0 |\alpha\rangle \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H}|\beta\rangle = \omega_0 I_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} \omega_0 |\beta\rangle. \quad (2.28)$$

Ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern hat innerhalb eines Magnetfeldes zwei mögliche Energiezustände, $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ mit $E_\alpha = \frac{1}{2} \omega_0$ und $E_\beta = -\frac{1}{2} \omega_0$. Ein Übergang zwischen den beiden Energieniveaus $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ ist demnach bei der Frequenz $(\frac{1}{2} \omega_0 - (-\frac{1}{2} \omega_0)) = \omega_0$ möglich.

Bei einem Spinsystem mit N Kernspins gilt allgemein

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = \sum_{i=1}^N \omega_{0,i} I_{iz}, \quad (2.29)$$

wobei I_{iz} der Operator und $\omega_{i,0}$ die Larmorfrequenz des i -ten Spins ist. Aufgrund unterschiedlicher elektronischen Umgebung können sich die Magnetfelder und damit die Larmorfrequenzen der einzelnen Kerne $\omega_{0,i}$ unterscheiden. Man spricht hierbei von der chemischen Verschiebung [11].

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators eines Zweispinsystems berechnen sich zum Beispiel zu

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Zeeman} |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle &= (\omega_{0,1} I_{1z} + \omega_{0,2} I_{2z}) |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle \\ &= \omega_{0,1} I_{1z} |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle + \omega_{0,2} I_{2z} |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle \\ &= \left(-\frac{1}{2} \omega_{0,1} + \frac{1}{2} \omega_{0,2}\right) |\beta_1\rangle |\alpha_2\rangle. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Eigenfunktion	m_1	m_2	M	Eigenwert
$ \alpha\alpha\rangle$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}\omega_{0,1} + \frac{1}{2}\omega_{0,2} + \frac{1}{2}\pi J_{12}$
$ \alpha\beta\rangle$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}\omega_{0,1} - \frac{1}{2}\omega_{0,2} - \frac{1}{2}\pi J_{12}$
$ \beta\alpha\rangle$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}\omega_{0,1} + \frac{1}{2}\omega_{0,2} - \frac{1}{2}\pi J_{12}$
$ \beta\beta\rangle$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\omega_{0,1} - \frac{1}{2}\omega_{0,2} + \frac{1}{2}\pi J_{12}$

Tabelle 2.1: Eigenfunktionen und zugehörige Eigenwerte des allgemeinen Hamiltonoperators für ein Zweispinsystem.

$|\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle$ ist dabei einer der vier möglichen Produktzustände des Systems. Im folgenden wird hierfür die Kurzschreibweise $|\beta\alpha\rangle$ verwendet. Hierbei entspricht die Reihenfolge der Indizierung der Spins. Analog dazu erfolgt die Bezeichnung der anderen Produktzustände.

Bei zwei oder mehr Kernspins kann zwischen einzelnen Spinpaaren eine Kopplung bestehen. Der Kopplungsterm ist gegeben durch $\pi J_{ij} 2I_{iz} I_{jz}$, wobei J_{ij} die Kopplungskonstante der Spins i und j , angegeben in Hz, ist. Die Eigenwerte des Kopplungsanteils des Hamiltonoperators berechnen sich für $|\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle$ zu

$$\begin{aligned}
 2\pi J_{12} I_{1z} I_{2z} |\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle &= 2\pi J_{12} I_{1z} |\beta_1\rangle I_{2z} |\alpha_2\rangle \\
 &= 2\pi J_{12} \left(-\frac{1}{2}\right) |\beta_1\rangle \frac{1}{2} |\alpha_2\rangle \\
 &= -\frac{1}{2} J_{12} |\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Der Hamiltonoperator eines Systems aus N Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen ergibt sich zu

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \omega_{0,i} I_{iz} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \pi J_{ij} 2I_{iz} I_{jz}. \tag{2.32}$$

Man spricht bei diesem Hamiltonoperator auch vom Hamiltonoperator der “freien Präzession” [11]. Tabelle 2.1 zeigt beispielhaft den kompletten Satz von Eigenfunktion und Eigenwerten eines koppelnden Zweispinsystems. Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus sind nur erlaubt, wenn sich die magnetische Quantenzahl des Gesamtzustandes $M = |m_1 + m_2|$ um ± 1 ändert.

In der NMR erfolgt die Manipulation der Magnetisierung der Kernspins über das Einstrahlen eines zweiten Magnetfeldes, das zum einen transversal zum statischen Magnetfeld ist, also in der xy -Ebene liegt, und zum anderen mit einer Frequenz nahe der Larmorfrequenz oszilliert. Man spricht hierbei von Anlegen oder Einstrahlen eines “Pulses”. Je nach Experiment sind verschiedene hintereinandergeschaltete Pulse nötig. Man spricht dabei von Pulsfolgen oder Pulssequenzen. Pulsfolgen zeichnen sich durch charakteristische Wartezeiten aus, den sogenannten Delays.

Das Einstrahlen eines Pulses ist gleichbedeutend mit der Einstrahlung einer Energie. Entspricht diese Energie der Differenz zweier Energieniveaus $\Delta E = E_m - E_n$, so können Spins von einem tieferen in ein höheres Energieniveau angeregt werden.

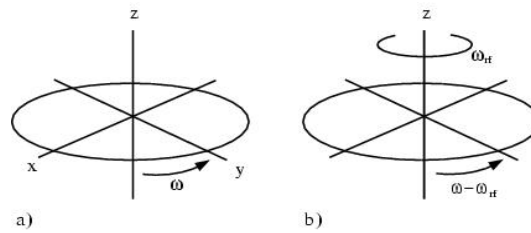


Abbildung 2.2: Objekt rotierend mit der Frequenz ω in der xy -Ebene a) im Laborsystem (feste Achsen) und b) im mit ω_{rf} um die z -Achse rotierenden Koordinatensystem.

Wird das Feld entlang der x -Achse angelegt, und oszilliert es mit der Frequenz ω_{rf} , dann gilt für den Hamiltonoperator eines Einspinsystems

$$\mathcal{H} = \omega_0 I_z + 2\omega_1 \cos \omega_{rf} t I_x. \quad (2.33)$$

ω_1 gibt die Stärke des oszillierenden Magnetfelds an und t , wie lange es angelegt wird, sofern dieser Übergang erlaubt ist.

Eine geeignete theoretische Darstellung der Wirkung des Pulses auf die Kernspins ist durch einen Wechsel in ein mit der Frequenz ω_{rf} um die z -Achse rotierendes Koordinatensystem möglich. Dabei rotiert es in derselben Richtung wie ω_0 (Abbildung 2.2). Auf diese Weise läßt sich die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators aus Gleichung (2.33) eliminieren. In diesem Koordinatensystem ist die Larmorfrequenz nicht mehr ω_0 , sondern $(\omega_0 - \omega_{rf}) = \Omega$. Die Größe Ω wird auch als *Offset* bezeichnet.

Im rotierenden Koordinatensystem gilt dann für den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \Omega I_z + \omega_1 I_x. \quad (2.34)$$

Typischerweise ist die Stärke des Hochfrequenzpulses $\omega_1 \gg |\Omega|$, so daß der erste Term vernachlässigt werden kann. Somit reduziert sich der Hamiltonoperator zum Hamiltonoperator des HF-Pulses

$$\mathcal{H}_{puls} = \omega_1 I_x. \quad (2.35)$$

Allgemein gilt für die Wirkung eines HF-Puls auf ein System von N Kernen

$$\mathcal{H}_{puls} = \omega_1 \sum_{i=1}^N I_{ix}, \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{H}_{puls} = \omega_1 \sum_{i=1}^N I_{iy}. \quad (2.36)$$

2.2.2 Observable Größen

Observable Größen wie z.B. die Magnetisierung werden in der Quantenmechanik mit Hilfe der Erwartungswerte der entsprechenden Operatoren berechnet. So ist die x -Magnetisierung eines Kerns proportional zum Erwartungswert des I_x Operators

$$M_x = k \langle I_x \rangle = \langle \Psi(t) | I_x | \Psi(t) \rangle, \quad \text{mit} \quad k = \text{konst.} \quad (2.37)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, daß die Wellenfunktion normiert ist. Mit der zeitlichen Änderung der Wellenfunktion des Systems ändert sich dementsprechend auch der Erwartungswert.

Die Wellenfunktion eines einzigen, isolierten Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens läßt sich als Superposition der beiden Basisfunktionen darstellen.

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle. \quad (2.38)$$

c_α und c_β sind komplex und zeitabhängig. Da die Wellenfunktion normiert sein soll, muß $c_\alpha^*c_\alpha + c_\beta^*c_\beta = 1$ sein. Die Erwartungswerte der Operatoren I_x , I_y und I_z berechnen sich dann nach Gleichung (2.16) zu

$$\langle I_x \rangle = \frac{1}{2}(c_\beta^*c_\alpha + c_\alpha^*c_\beta) \quad (2.39)$$

$$\langle I_y \rangle = \frac{1}{2}(c_\beta^*c_\alpha - c_\alpha^*c_\beta) \quad (2.40)$$

$$\langle I_z \rangle = \frac{1}{2}(c_\alpha^*c_\alpha - c_\beta^*c_\beta). \quad (2.41)$$

c_α und c_β lassen sich auch als Punkte in der Gauß'schen Zahlenebene mit der Entfernung r vom Ursprung und einem Winkel ϕ ausdrücken. ϕ ist reell, r reell und positiv. Man spricht vom Winkel ϕ auch als "Phase" des Zustandes. Mit der Eulerschen Relation folgt [12]

$$c_\alpha = r_\alpha \exp(i\phi_\alpha) \quad c_\beta = r_\beta \exp(i\phi_\beta) \quad (2.42)$$

$$c_\alpha^* = r_\alpha \exp(-i\phi_\alpha) \quad c_\beta^* = r_\beta \exp(-i\phi_\beta). \quad (2.43)$$

Die Erwartungswerte lassen sich damit umformulieren zu

$$\langle I_x \rangle = r_\alpha r_\beta \cos(\phi_\alpha - \phi_\beta) \quad (2.44)$$

$$\langle I_y \rangle = r_\alpha r_\beta \sin(\phi_\alpha - \phi_\beta) \quad (2.45)$$

$$\langle I_z \rangle = \frac{1}{2}(r_\alpha^2 - r_\beta^2). \quad (2.46)$$

Aus der Normalisierungsbedingung $c_\alpha^*c_\alpha + c_\beta^*c_\beta = 1$ folgt $(r_\alpha^2 + r_\beta^2) = 1$. Die Konstanten können folgendermaßen interpretiert werden: Wird der Zustand eines Kernspins, der sich gemäß Gleichung (2.38) darstellen läßt, bestimmt, so befindet er sich mit der Wahrscheinlichkeit $c_\alpha^*c_\alpha = r_\alpha^2$ im Zustand $|\alpha\rangle$ und mit der Wahrscheinlichkeit $c_\beta^*c_\beta = r_\beta^2$ im Zustand $|\beta\rangle$.

Die Erwartungswerte der Operatoren I_x , I_y und I_z können demzufolge Werte zwischen $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen.

2.2.3 Quantenstatistische NMR

In der NMR-Spektroskopie wird nicht die Magnetisierung eines einzelnen Kerns beobachtet, sondern eine makroskopische Gesamtmagnetisierung, gebildet durch die einzelnen Kernspins der Probe. Um die beobachtbare Gesamtmagnetisierung berechnen zu können, muß man demnach eine Mittelung über die Erwartungswerte aller Kernspins durchführen. Der Erwartungswert z.B. für die x -Magnetisierung ergibt sich durch

$$\overline{\langle I_x \rangle} = \langle I_x \rangle_1 + \langle I_x \rangle_2 + \dots, \quad (2.47)$$

wobei die Erwartungswerte $\langle I_x \rangle_i$ den Erwartungswerten des I_x -Operators der einzelnen Kernspins entsprechen⁵.

⁵Die Mittelung wird im folgenden durch den Überstrich gekennzeichnet.

Mit Gleichung (2.39) folgt

$$\begin{aligned}
\overline{\langle I_x \rangle} &= \langle I_x \rangle_1 + \langle I_x \rangle_2 + \dots \\
&= \frac{1}{2}(c_\beta^* c_\alpha + c_\alpha^* c_\beta)_1 + \frac{1}{2}(c_\beta^* c_\alpha + c_\alpha^* c_\beta)_2 + \dots \\
&= \frac{1}{2}(\overline{c_\beta^* c_\alpha + c_\alpha^* c_\beta}) \\
&= r_\alpha r_\beta \cos(\phi_\alpha - \phi_\beta).
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Der Beitrag jedes einzelnen Spins zur Gesamtmagnetisierung hängt demnach von $r_{\alpha,\beta}$ und $\phi_{\alpha,\beta}$ ab.

Befindet sich die Probe im thermischen Gleichgewicht, ist anzunehmen, daß die Phasen der einzelnen Kerne $\phi_{\alpha,\beta}$ zufällig verteilt sind. Der Erwartungswert des I_x -Operators eines einzelnen Kerns $\langle I_x \rangle = r_\alpha r_\beta \cos(\phi_\alpha - \phi_\beta)$ hat dann einen zufälligen Wert zwischen -1 und +1. Die Mittelung über sämtliche Kerne der Probe führt somit zu einem Erwartungswert im thermischen Gleichgewicht von $\overline{\langle I_x \rangle}_{eq} = 0$. Analog ergibt sich auch $\overline{\langle I_y \rangle}_{eq} = 0$. Es ist demnach im thermischen Gleichgewicht keine Gesamtmagnetisierung in der xy -Ebene zu beobachten.

Eine analoge Rechnung ergibt für den Erwartungswert des I_z -Operators

$$\begin{aligned}
\overline{\langle I_z \rangle} &= \langle I_z \rangle_1 + \langle I_z \rangle_2 + \dots \\
&= \frac{1}{2}(r_{\alpha,1}^2 - r_{\beta,1}^2) + \frac{1}{2}(r_{\alpha,2}^2 - r_{\beta,2}^2) + \dots \\
&= \frac{1}{2}(r_{\alpha,1}^2 + r_{\alpha,2}^2 + \dots) - \frac{1}{2}(r_{\beta,1}^2 + r_{\beta,2}^2 + \dots) \\
&= \frac{1}{2}(\overline{r_\alpha^2} - \overline{r_\beta^2}).
\end{aligned} \tag{2.49}$$

$$\tag{2.50}$$

Die Phasen $\phi_{\alpha,\beta}$ der einzelnen Kerne haben keinen Einfluß auf die Berechnung des Erwartungswertes von $\overline{\langle I_z \rangle}$.

Die Auswirkung eines eingestrahnten Pulses auf ein Spinsystem, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet, läßt sich durch Lösen der Schrödinger-Gleichung unter Verwendung der entsprechenden Hamiltonoperatoren berechnen. Hier soll als Beispiel die Berechnung eines Pulses entlang der x -Achse und die anschließende Berechnung des Erwartungswertes zum Operator I_y angeführt werden. Die Berechnungen bezüglich eines y -Pulses erfolgen analog hierzu.

Betrachtet man einen einzelnen Spin eines Ensembles, beschrieben zum Zeitpunkt $t = 0$ durch

$$\Psi(0) = c_\alpha(0)|\alpha\rangle + c_\beta(0)|\beta\rangle, \tag{2.51}$$

so ergibt sich durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für die Koeffizienten c_α und c_β nach einem Puls der Stärke ω_1 entlang der x -Achse

$$c_\alpha(t) = c_\alpha(0) \cos \frac{1}{2} \omega_1 t - i c_\beta(0) \sin \frac{1}{2} \omega_1 t \tag{2.52}$$

$$c_\beta(t) = c_\beta(0) \cos \frac{1}{2} \omega_1 t - i c_\alpha(0) \sin \frac{1}{2} \omega_1 t. \tag{2.53}$$

Die Erwartungswerte des I_y -Operators berechnen sich dann zu

$$\langle I_y \rangle(t) = \frac{i}{2}(c_\alpha(0)c_\beta^*(0) - c_\alpha^*(0)c_\beta(0)) \cos \omega_1 t - \frac{1}{2}(c_\alpha(0)c_\alpha^*(0) - c_\beta^*(0)c_\beta(0)) \sin \omega_1 t. \tag{2.54}$$

Die Ausdrücke in Klammern entsprechen den zeitunabhängigen Erwartungswerten der Operatoren I_y und I_z (siehe Gleichung (2.39)).

Für den Erwartungswert, gemittelt über das ganze Ensemble, folgt dann

$$\overline{\langle I_y \rangle}(t) = \overline{\langle I_y \rangle}(0) \cos \omega_1 t - \overline{\langle I_z \rangle}(0) \sin \omega_1 t. \quad (2.55)$$

Makroskopisch betrachtet wird die Magnetisierung im thermischen Gleichgewichtes durch einen Puls um die x -Achse gedreht. Der Winkel, um den diese Drehung erfolgt, der sogenannte Flipwinkel α , ist abhängig von der Stärke des eingestrahlteten Magnetfeldes ω_1 und der Dauer des Pulses t . Es gilt

$$\alpha = \omega_1 t. \quad (2.56)$$

Wird also der Puls für eine Dauer von $t = \frac{\pi}{2} \omega_1^{-1}$ eingestrahlt, wird die makroskopische Gesamtmagnetisierung komplett in die xy -Ebene gedreht.

2.2.4 Matrixdarstellung der Spinoperatoren

Zum besseren Verständnis des in Kapitel 2.2.5 vorgestellten Dichteoperatorformalismus soll hier zunächst auf die Matrixdarstellung von Operatoren eingegangen werden.

Ein beliebiger Operator \mathbf{A} läßt sich in Form einer Matrix darstellen [9]. Diese Darstellung ist abhängig von den jeweiligen verwendeten Basisfunktionen $|n\rangle$. Allgemein gilt für die Matrixelemente A_{mn} der Matrix des Operators \mathbf{A}

$$A_{mn} = \langle m | \mathbf{A} | n \rangle. \quad (2.57)$$

Eine mögliche Basis für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind die Eigenfunktionen des I_z -Operators $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. Mit dieser Basis und Gleichung (2.57) hat die Matrix des Operators \mathbf{A} die Form

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle \alpha | \mathbf{A} | \alpha \rangle & \langle \alpha | \mathbf{A} | \beta \rangle \\ \langle \beta | \mathbf{A} | \alpha \rangle & \langle \beta | \mathbf{A} | \beta \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Die Matrizen der Spinoperatoren I_x , I_y und I_z entsprechen in dieser Basis den Pauli-Matrizen

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Jeder dieser Operatoren ist hermitesch. Sie erfüllen die Kommutatorbeziehung

$$[I_x, I_y] = iI_z \quad (2.60)$$

und deren zyklische Vertauschungen. Man spricht hierbei auch von den kartesischen Spinoperatoren. Zusammen mit der Einheitsmatrix \mathbf{E} bilden die Pauli-Matrizen eine komplette Basis zur Beschreibung eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen.

Ebenso lassen sich die Wellenfunktionen in Form von Spaltenvektoren darstellen. Die kets der beiden Spinzustände des Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens werden als 2×1 Spaltenvektoren

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.61)$$

und die Bras durch die 1×2 Zeilenvektoren

$$\langle \alpha | = (1 \ 0), \langle \beta | = (0 \ 1) \quad (2.62)$$

dargestellt. Beliebige Kets und Bras lassen sich als Linearkombinationen von diesen Eigenkets und Eigenbras darstellen

$$|\Psi\rangle = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle = c_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_\beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

$$\langle \Psi | = c_\alpha^* \langle \alpha | + c_\beta^* \langle \beta | = c_\alpha^* (1 \ 0) + c_\beta^* (0 \ 1) = (c_\alpha^* \ c_\beta^*). \quad (2.64)$$

Die Matrixdarstellung eines Operators ist abhängig von der jeweiligen Basis, in der er dargestellt wird. Mittels einer unitären Transformation ist es möglich, die Matrixdarstellung eines Operators in die einer anderen Basis zu konvertieren. Sei Ψ die Wellenfunktion des Systems in der “ungestrichenen” Basis und Ψ' die Wellenfunktion in der “gestrichenen” Basis. Dann existiert eine unitäre Transformation, so daß gilt

$$|\Psi'\rangle = \mathbf{U} |\Psi\rangle. \quad (2.65)$$

Die Matrixelemente der unitären Transformation sind dabei wie folgt definiert

$$U_{ij} = \langle i | \mathbf{U} | j \rangle = \langle i | j' \rangle. \quad (2.66)$$

Die Matrixdarstellung eines Operators wird dann durch die Ähnlichkeitstransformation

$$\mathbf{A}' = \mathbf{U} \mathbf{A} \mathbf{U}^{-1} \quad (2.67)$$

von der ungestrichenen Basis in die gestrichene Basis konvertiert.

Bei Systemen mit mehr als einem Kern erfolgt die Matrixdarstellung der Operatoren bzw. der Zustandsvektoren über das direkte Produkt \otimes . Die Matrixdarstellung des Spinoperators des k -ten Spins in einem Spinsystem bestehend aus N -Spins ist allgemein gegeben durch

$$I_{k\eta}^{(N-\text{Spins})} = \mathbf{E}_1 \otimes \mathbf{E}_2 \otimes \cdots \otimes \mathbf{E}_{k-1} \otimes I_{k\eta} \otimes \mathbf{E}_{k+1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{E}_N, \quad (2.68)$$

mit $\eta = x, y$ oder z . Im Fall von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen handelt es sich bei den Operatoren $I_{k\eta}$ um die entsprechenden Pauli-Matrizen des k -ten Spins. Für ein System bestehend aus drei Spins wäre der I_x -Operator des zweiten Spins gegeben durch

$$I_{2x}^{(3-\text{Spins})} = \mathbf{E}_1 \otimes I_x \otimes \mathbf{E}_3. \quad (2.69)$$

Das direkte Produkt zweier Matrizen sei im folgenden am Beispiel für zwei 2×2 Matrizen dargestellt

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \otimes \mathbf{B} &= \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}\mathbf{B} & A_{12}\mathbf{B} \\ A_{21}\mathbf{B} & A_{22}\mathbf{B} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} & A_{11}B_{12} & A_{12}B_{11} & A_{12}B_{12} \\ A_{11}B_{21} & A_{11}B_{22} & A_{12}B_{21} & A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11} & A_{21}B_{12} & A_{22}B_{11} & A_{22}B_{12} \\ A_{21}B_{21} & A_{21}B_{22} & A_{22}B_{21} & A_{22}B_{22} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.70)$$

2.2.5 Dichteoperatorformalismus in der NMR

Bei der Beschreibung eines Spinsystems kann man zwei Fälle unterscheiden: (a) alle Teilchen des Systems lassen sich durch eine einzige Wellenfunktion beschreiben. Das System befindet sich in einem sogenannten reinen Zustand. Eine Mittelung über alle Erwartungswerte der einzelnen Spins eines Operators, wie sie in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde, ist dann nicht nötig. In der Regel treten in der NMR nicht reine, sondern häufig gemischte Zustände auf. Gemischt bedeutet, daß sich das komplette System, also das makroskopische Ensemble, nicht durch eine Wellenfunktion bzw. durch eine Linearkombination der Basisfunktionen ausdrücken läßt. Zur Berechnung eines Erwartungswertes des Systems ist es daher erforderlich, eine Mittelung über das ganze Ensemble durchzuführen. Die Berechnung von Erwartungswerten mit Hilfe der Wellenfunktionen, wie sie in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde, gestaltet sich oft schwierig und umständlich. Eine alternative und übliche Methode besteht in der Verwendung des Dichteoperatorformalismus oder auch Dichtematrixformalismus.

Allgemein gilt für die Berechnung eines Erwartungswertes eines beliebigen Operators \mathbf{A} eines Systems, das sich in einem gemischten Zustand befindet

$$\begin{aligned} \overline{\langle A \rangle} &= \int \mathcal{P}(\Psi) \langle \Psi | \mathbf{A} | \Psi \rangle d\tau \\ &= \sum_{nm} \int \mathcal{P}(\Psi) c_n c_m^* \langle m | \mathbf{A} | n \rangle d\tau \\ &= \sum_{nm} \overline{c_n c_m^*} \langle m | \mathbf{A} | n \rangle = \sum_{nm} \overline{c_n c_m^*} A_{mn}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Die Matrixelemente $c_n c_m^*$ sind abhängig von den einzelnen Systemen des Ensembles, die Matrixelemente des Operators A_{mn} jedoch sind für alle Systeme gleich. $\mathcal{P}(\Psi)$ gibt den statistischen Beitrag des einzelnen Systems Ψ am Ensemble an.

Die über das Ensemble gemittelten Koeffizienten $\overline{c_n c_m^*}$ lassen sich ebenfalls als Elemente einer Matrix auffassen, der sogenannten Dichtematrix σ

$$\sigma_{nm} = \langle n | \sigma | m \rangle = \overline{c_n c_m^*}. \quad (2.72)$$

Der zur Dichtematrix σ zugehörige Operator wird Dichteoperator oder auch statistischer Operator genannt.

Für den Erwartungswert A gilt demnach für ein System, das sich in einem gemischten Zustand befindet

$$\overline{\langle A \rangle} = \text{Tr}(\sigma \mathbf{A}). \quad (2.73)$$

Um den Erwartungswert einer Variablen zu bestimmen, benötigt man entsprechend die Matrixdarstellung des entsprechenden Operators und die Form des Dichteoperators.

Ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen läßt sich mit ihr ausdrücken durch

$$\sigma(t) = \begin{pmatrix} \overline{c_\alpha(t) c_\alpha^*(t)} & \overline{c_\alpha(t) c_\beta^*(t)} \\ \overline{c_\beta(t) c_\alpha^*(t)} & \overline{c_\beta(t) c_\beta^*(t)} \end{pmatrix}. \quad (2.74)$$

Wie in Kapitel 2.2.3 gezeigt wurde, ergibt die Mittelung über das Ensemble im thermischen Gleichgewicht, daß $\overline{c_\alpha(t) c_\beta^*}$ und $\overline{c_\beta(t) c_\alpha^*}$ gleich Null und $\overline{c_\alpha(t) c_\alpha^*} = P_\alpha$ $\overline{c_\beta(t) c_\beta^*} = P_\beta$ ist. Die

Dichtematrix eines Systems, bestehend aus jeweils einem Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, entspricht dann im thermischen Gleichgewicht

$$\sigma_{eq} = \begin{pmatrix} P_\alpha & 0 \\ 0 & P_\beta \end{pmatrix}. \quad (2.75)$$

Da in der NMR-Spektroskopie mit sehr geringen Populationsunterschieden gearbeitet wird, läßt sich Gleichung (2.75) durch den Term einer Gleichverteilung der Population P und einer Abweichung von dieser Gleichverteilung $\Delta = P_\alpha - P_\beta$ schreiben. σ_{eq} kann dann ausgedrückt werden durch

$$\sigma_{eq} = \begin{pmatrix} P + \frac{1}{2}\Delta & 0 \\ 0 & P - \frac{1}{2}\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.76)$$

Vergleicht man dies mit der Matrixdarstellung des I_z -Operators und der Einheitsmatrix, so folgt

$$\begin{aligned} \sigma_{eq} &= P \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \Delta \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ &= P\mathbf{E} + \Delta I_z. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Die Einheitsmatrix trägt keinen Beitrag zu den observablen Größen bei und wird in die folgenden Betrachtungen nicht mehr mit einbezogen. Δ ist für ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen gegeben durch die Boltzmann-Verteilung.

Die Quantenstatistik liefert einen allgemeinen Ausdruck für die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht [11]

$$\sigma_0 = \frac{1}{Z} \exp(-\mathcal{H}/k_B T), \quad (2.78)$$

wobei Z die Zustandsumme des Systems und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Z ist gegeben durch

$$Z = \text{Tr}\{\exp(-\mathcal{H}/k_B T)\}. \quad (2.79)$$

Für hohe Temperaturen, d.h. $E_n \ll k_B T$, läßt sich die Entwicklung der Exponentialfunktion in Form einer Taylor-Reihe nach wenigen Gliedern abbrechen. Der Dichteoperator im thermischen Gleichgewicht ergibt sich zu

$$\sigma_0 = \exp(-\mathcal{H}/k_B T) / \text{Tr}\{\exp(-\mathcal{H}/k_B T)\} \quad (2.80)$$

$$\approx (\mathbf{E} - \mathcal{H}/k_B T) / \text{Tr}(\mathbf{E} - \mathcal{H}/k_B T) \quad (2.81)$$

$$\approx \mathbf{E}/N - \mathcal{H}/(Nk_B T). \quad (2.82)$$

N entspricht der Zahl der Spins pro Einheitsvolumen. Ersetzt man den Hamiltonoperator durch den Zeeman-Term aus Gleichung (2.29), so ergibt sich schließlich der Dichteoperator im thermischen Gleichgewichtes zu

$$\sigma_0 = -\mathcal{H}/(Nk_B T) = -\sum_{n=1}^N \frac{\omega_{0n}}{Nk_B T} I_{nz}. \quad (2.83)$$

Diese Beschreibung ist für zeitunabhängige Prozesse gültig.

2.3 Die Liouville-von Neumann Gleichung

Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators $\sigma(t)$ läßt sich aus der Schrödinger-Gleichung (2.1) ableiten und ist durch die sogenannte Liouville-von Neumann Gleichung gegeben [11]

$$\frac{d}{dt}\sigma(t) = -i[\mathcal{H}, \sigma(t)]. \quad (2.84)$$

Vertauschen der Hamiltonoperator \mathcal{H} und die Dichtematrix σ , so verschwindet der Kommutator, und es findet keine zeitliche Entwicklung des Systems statt. Für den Fall, daß $[\mathcal{H}, \sigma(t)] \neq 0$ und der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist, läßt sich Gleichung (2.84) lösen durch

$$\sigma(t) = \exp(-i\mathcal{H}t)\sigma(0)\exp(i\mathcal{H}t). \quad (2.85)$$

Ist der Hamiltonoperator jedoch zeitabhängig, so kann die Beschreibung dieser Zeitabhängigkeit eliminiert werden, indem die Dichtematrix in ein rotierendes Koordinatensystem transformiert wird

$$\sigma^r = \mathbf{U}\sigma\mathbf{U}^{-1}. \quad (2.86)$$

\mathbf{U} ist ein unitärer Operator und durch $\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger$ definiert⁶. Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix ist dann gegeben durch

$$\frac{d}{dt}\sigma^r(t) = -i[\mathcal{H}_e, \sigma^r(t)]. \quad (2.87)$$

\mathcal{H}_e stellt den sogenannten effektiven Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem dar. Wird die Dichtematrix σ gemäß Gleichung (2.86) durch die unitäre Transformation \mathbf{U} in das rotierende Koordinatensystem überführt, so ergibt sich der effektive Hamiltonoperator \mathcal{H}_e zu

$$\mathcal{H}_e = \mathbf{U}\mathcal{H}\mathbf{U}^{-1} - i\mathbf{U}\frac{d}{dt}\mathbf{U}^{-1}. \quad (2.88)$$

Dementsprechend ist die Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung analog

$$\sigma^r(t) = \exp(-i\mathcal{H}_e t)\sigma^r(0)\exp(i\mathcal{H}_e t). \quad (2.89)$$

Die unitäre Transformation $\mathbf{U} = \exp(-i\mathcal{H}_e t)$ wird auch als Propagator bezeichnet.

2.4 Produktoperatorformalismus

Die Berechnung von NMR-Spektren mit Hilfe des Dichtematrixformalismus ist bei Spinsystemen mit vielen Spins sehr kompliziert. Zudem sind nicht alle Matrixelemente für die Berechnung einer gewählten Observablen relevant, oder die Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist kleiner als die Zahl der Matrixelemente.

Eine Alternative hierzu bietet die theoretische Beschreibung mit Hilfe des Produktoperatorformalismus [5].

Im Produktoperatorformalismus wird der Dichteoperator des Systems als Linearkombination eines kompletten Satzes von Basisoperatoren ausgedrückt. Für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen besteht die

⁶Der zu \mathbf{U} adjungierte Operator \mathbf{U}^\dagger ist gleich dem zu \mathbf{U} inversen Operator \mathbf{U}^{-1} . D.h. $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{E}$.

Basis z.B. aus den kartesischen Operatoren I_x , I_y und I_z . Die Dichtematrix des Systems ist dann gegeben durch

$$\sigma(t) = a(t)I_x + b(t)I_y + c(t)I_z \quad (2.90)$$

mit den zeitabhängigen Funktionen $a(t)$, $b(t)$ und $c(t)$.

Allgemein gilt für den Dichteoperator, ausgedrückt durch einen vollständigen Satz von Basisoperatoren \mathbf{B}_k

$$\sigma(t) = \sum_{k=1}^K b_k(t)\mathbf{B}_k, \quad (2.91)$$

wobei $b_k(t)$ komplexe, zeitabhängige Koeffizienten sind. Bei dem von diesen K Operatoren aufgespannten Raum handelt es sich um den sogenannten Liouville-Raum.

Sei N die Dimension des entsprechenden Hilbert-Raumes, aufgespannt von N verschiedenen Wellenfunktionen, dann existieren N^2 unabhängige Operatoren. Ein Operator im Hilbert-Raum wird durch eine $N \times N$ Matrix repräsentiert. Dann kann jedes der N^2 Matrixelemente einen unabhängigen Operator darstellen. Somit ist die Dimension des Liouville-Raumes $K = N^2$.

Die Metrik der Spur ist definiert über das Skalarprodukt

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{B} \rangle = \text{Tr}\{\mathbf{A}^\dagger \mathbf{B}\}, \quad (2.92)$$

wobei \mathbf{A}^\dagger der zu \mathbf{A} adjungierte Operator mit den Matrixelementen $(A^\dagger)_{kl} = A_{lk}^*$ ist. Das Skalarprodukt zweier Operatoren ist äquivalent zum Skalarprodukt zweier N^2 -dimensionalen Vektoren

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{B} \rangle = \sum_{kl} A_{kl}^\dagger B_{lk} = \sum_{kl} A_{lk}^* B_{lk}. \quad (2.93)$$

2.4.1 Basisoperatoren

Die Wahl der Basisoperatoren ist anhängig vom jeweiligen Problem und kann diesem nach Belieben angepaßt werden.

Entsprechend eignen sich kartesische Spinoperatoren zur Berechnung und Interpretation von Pulsfolgen. Für Systeme mit Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen lassen sich die Basisoperatoren \mathbf{B}_s definieren über

$$\mathbf{B}_s = 2^{q-1} \prod_{k=1}^N (I_{k\alpha})^{a_{ks}}. \quad (2.94)$$

Hierbei ist N die Zahl der Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne, k der Index des Kerns, $\alpha = x, y$ oder z und q die Zahl der Operatoren im Produkt. $a_{ks} = 1$ für q Spins und $a_{ks} = 0$ für die restlichen $N - q$ Spins. Auf diese Weise erhält man für ein System, bestehend aus zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen, folgende Basisoperatoren

$$\begin{aligned} q = 0 & \quad \frac{1}{2}\mathbf{E}(\text{Einheitsoperator}), \\ q = 1 & \quad I_{1x}, I_{1y}, I_{1z}, I_{2x}, I_{2y}, I_{2z}, \\ q = 2 & \quad 2I_{1x}I_{2x}, 2I_{1x}I_{2y}, 2I_{1x}I_{2z}, \\ & \quad 2I_{1y}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2y}, 2I_{1y}I_{2z}, \\ & \quad 2I_{1z}I_{2x}, 2I_{1z}I_{2y}, 2I_{1z}I_{2z}. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Kommutatorbeziehungen

$$[I_{kx}, I_{ky}] = iI_{kz}$$

$$[I_{k\alpha}, 2I_{k\beta}I_{l\gamma}] = 2[I_{k\alpha}, I_{k\beta}]I_{l\gamma}$$

$$[2I_{k\alpha}I_{l\gamma}, 2I_{k\beta}I_{l\epsilon}] = [I_{k\alpha}, I_{k\beta}]\delta_{\gamma\epsilon}$$

Tabelle 2.2: Verschiedene Kommutatorbeziehungen. Hierbei ist k bzw. l der Index des entsprechenden Kerns. α, β, γ und ϵ entsprechen den jeweiligen räumlichen Orientierungen $= x, y$ und z , sowie deren zyklische Vertauschung.

2.4.2 Zeitliche Entwicklung im Produktoperatorformalismus

Zweck des Produktoperatorformalismus ist es, die zeitliche Entwicklung eines Spinsystems, beschrieben durch den Dichteoperator, unter verschiedenen Einflüssen vorauszusagen. In der NMR bestehen diese Einflüsse hauptsächlich aus der Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit dem statischen Magnetfeld, der skalaren Kopplung der Kerne untereinander sowie der Einstrahlung von Energie in Form von Hochfrequenzpulsen. Diese Einflüsse lassen sich durch verschiedene Anteile des Gesamthamiltonoperators \mathcal{H} beschreiben (siehe Kapitel 2.2). Bei der Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix im Produktoperatorformalismus geht man stets gleich vor: Aufstellen der Startdichtematrix $\sigma(0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$, gefolgt von der Berechnung der Dichtematrix $\sigma(t)$ nach dem Einfluß eines bestimmten Hamiltonoperators und Ermittlung der observablen Magnetisierung über die Berechnung der Erwartungswerte der xy -Komponenten der Kernspins.

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix ist gegeben durch die Liouville-von Neumann Gleichung (2.84). Die formale Lösung dieser Gleichung ist

$$\sigma(t) = \exp(-i\mathcal{H}t)\sigma(0)\exp(i\mathcal{H}t), \quad (2.96)$$

unter der Bedingung, daß der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist. Sie läßt sich auch anders ausdrücken, berücksichtigt man folgende allgemeine Identität: Erfüllen drei Operatoren \mathbf{A} , \mathbf{B} und \mathbf{C} die Kommutatorbeziehung

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = i\mathbf{C}, \quad (2.97)$$

und die entsprechenden zyklischen Permutationen, dann gilt für sie die Identität

$$\exp(-i\theta\mathbf{C})\mathbf{A}\exp(i\theta\mathbf{C}) \equiv \mathbf{A}\cos\theta + \frac{i}{k}[\mathbf{A}, \mathbf{B}]\sin\theta. \quad (2.98)$$

Für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ist $k = 1$. Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung erfolgt demnach über die Betrachtung des Kommutators der beteiligten Operatoren. Die Verwendung verschiedener Kommutatorbeziehungen aus Tabelle 2.2 vereinfacht dabei die Berechnung.

Die kartesischen Spinoperatoren erfüllen den Kommutator (2.97). Zusammen mit der Identität bilden sie eine Basis. Folglich lassen sich Dichteoperator und Hamiltonoperator durch sie ausdrücken, und jede zeitliche Entwicklung läßt sich über die obige Identität (2.98) berechnen. Dies soll am Beispiel der Entwicklung des Dichteoperators eines Einspinsystems unter dem Hamiltonoperator der freien Präzession verdeutlicht werden. Angenommen, die Dichtematrix

zum Zeitpunkt $t = 0$ ist $\sigma(0) = I_x$ und der Hamiltonoperator der freien Präzession beträgt $\mathcal{H} = \Omega_1 I_z$, dann ist die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators gegeben durch

$$\sigma(t) = \exp(-i\Omega_1 I_z t) I_x \exp(i\Omega_1 I_z t). \quad (2.99)$$

I_x und I_z vertauschen gemäß dem Kommutator $[I_z, I_x] = iI_y$. Dann gilt für $\sigma(t)$ unter Verwendung der Identität (2.98)

$$\sigma(t) = I_x \cos(\Omega_1 t) + I_y \sin(\Omega_1 t). \quad (2.100)$$

Im folgenden sind die zeitlichen Entwicklungen verschiedener Basisoperatoren eines Zweispin-systems unter der Wirkung verschiedenen Hamiltonoperatoren aufgeführt.

$$I_{1z} \xrightarrow{\Omega_1 I_{1z} t} I_{1z} \quad (2.101)$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\Omega_1 I_{1z} t} I_{1x} \cos(\Omega_1 t) + I_{1y} \sin(\Omega_1 t) \quad (2.102)$$

$$I_{1y} \xrightarrow{\Omega_1 I_{1z} t} I_{1y} \cos(\Omega_1 t) - I_{1x} \sin(\Omega_1 t). \quad (2.103)$$

Ein HF-Puls eingestrahlt bzgl. einer spezifischen Achse bewirkt eine Rotation in einer Ebene senkrecht zu dieser Achse. Für den Hamiltonoperator des Pulses gilt $\mathcal{H} = \alpha I_x$ bzw. αI_y je nachdem ob es sich um einen x - oder y -Puls handelt. α ist hierbei der Flipwinkel des Pulses. Daraus folgt

$$I_{1z} \xrightarrow{\alpha I_{\pm 1x}} I_{1z} \cos \alpha \mp I_{1y} \sin \alpha \quad (2.104)$$

$$I_{1y} \xrightarrow{\alpha I_{\pm 1x}} I_{1y} \cos \alpha \pm I_{1z} \sin \alpha \quad (2.105)$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\alpha I_{\pm 1x}} I_{1x}. \quad (2.106)$$

Besteht das System aus mehr als einem Spin und zusätzlich existiert zwischen diesen Spins eine skalare Kopplung, so ist die zeitliche Entwicklung unter dem Hamiltonoperator dieser Kopplung zu berechnen. Der Hamiltonoperator der skalaren Kopplung zweier Spins ist gegeben durch $\mathcal{H} = \pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z}$. Für ein System, bestehend aus zwei Spins gilt

$$I_{1z} \xrightarrow{\pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z} t} I_{1z} \quad (2.107)$$

$$I_{1x} \xrightarrow{\pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z} t} I_{1x} \cos(\pi J_{12} t) + 2I_{1y} I_{2z} \sin(\pi J_{12} t) \quad (2.108)$$

$$I_{1y} \xrightarrow{\pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z} t} I_{1y} \cos(\pi J_{12} t) - 2I_{1x} I_{2z} \sin(\pi J_{12} t). \quad (2.109)$$

Die beiden letzten Gleichungen zeigen, daß sich die Inphasen-Magnetisierung aufgrund der skalaren Kopplung in Antiphasen-Magnetisierung umwandelt. Analog gilt für zwei-Spinoperatoren

$$2I_{1z} I_{2z} \xrightarrow{\pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z} t} 2I_{1z} I_{2z} \quad (2.110)$$

$$2I_{1y} I_{2z} \xrightarrow{\pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z} t} 2I_{1y} I_{2z} \cos(\pi J_{12} t) - I_{1x} \sin(\pi J_{12} t) \quad (2.111)$$

$$2I_{1x} I_{2z} \xrightarrow{\pi J_{12} 2I_{1z} I_{2z} t} 2I_{1x} I_{2z} \cos(\pi J_{12} t) + I_{1y} \sin(\pi J_{12} t). \quad (2.112)$$

Finden verschiedene Wechselwirkungen gleichzeitig statt, so kann die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix unter diesen Wechselwirkungen kommutativ erfolgen.

Demnach ist bei gleichzeitig stattfindenden Wechselwirkungen die Reihenfolge irrelevant, was zuerst berechnet wird, z.B. zuerst die Entwicklung aufgrund der skalaren Kopplung oder die Entwicklung der chemischen Verschiebung.

Der Produktoperatorformalismus ist nur für schwach koppelnde Spinsysteme gültig. Als grobe Richtlinie läßt sich sagen, daß ein Zweispinsystem schwach koppelnd ist, wenn $\frac{J_{12}}{|v_1 - v_2|} \ll 1$ ist.

2.4.3 Observable Größen

Nicht alle Terme des Dichteoperators beschreiben observable Magnetisierung. Welche Terme welcher Signalform entsprechen, soll hier beispielhaft an einem Zweispinsystem demonstriert werden.

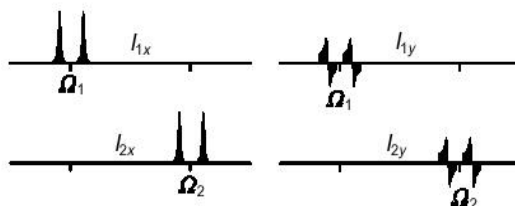


Abbildung 2.3: Spektrenform entsprechend den Operatoren I_{1x}, I_{2x}, I_{1y} und I_{2y} unter Berücksichtigung einer skalaren Kopplung.

Die Dichtematrix eines Zweispinsystems kann als Linearkombination der kartesischen Basisoperatoren (2.95) ausgedrückt werden. Dabei haben die diversen Basisoperatoren folgende Bedeutungen: I_{1z} und I_{2z} repräsentieren die z-Magnetisierung der Kerne. I_{1x} entspricht der x-Magnetisierung des ersten Kerns. Existiert eine skalare Kopplung zwischen den beiden Kernen, so besteht das Spektrum aus zwei Dubletts (Abbildung 2.3). I_{1x} und I_{2x} entsprechen der Inphasen-Magnetisierung der Kerne 1 und 2.

Die Operatoren I_{1y} und I_{2y} stellen ebenfalls Inphasen-Magnetisierung der Kerne dar, jedoch ist die Magnetisierung entlang der y-Achse ausgerichtet und führt somit zu einem Dispersionssignal (Abbildung 2.3).

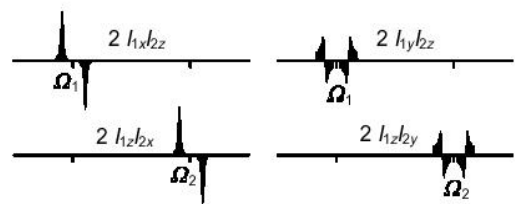


Abbildung 2.4: Spektrenform entsprechend den Operatoren $2I_{1x}I_{2z}, 2I_{1y}I_{2z}, 2I_{1z}I_{2x}$ und $2I_{1z}I_{2y}$.

$2I_{1x}I_{2z}, 2I_{1y}I_{2z}, 2I_{1z}I_{2x}$ und $2I_{1z}I_{2y}$ repräsentieren Antiphasen-Magnetisierung (Abbildung 2.4). Dabei ist z.B. $2I_{1x}I_{2z}$ die Magnetisierung von Kern 1, die bezüglich der Kopplung zu Kern 2 in Antiphase erscheint.

Bei den restlichen Operatoren, die aus zwei Komponenten transversaler Magnetisierung bestehen, $2I_{1x}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2y}$ und $2I_{1z}I_{2y}$, handelt es sich um Multiquantenkohärenzen. Sie sind, ebenso wie $2I_{1z}I_{2z}$ und die Einheitsmatrix, nicht observabel.

Generell gilt für ein System, bestehend aus N Spins:

- Operatoren, die ausschließlich eine x - oder y -Komponente enthalten, führen zu observabler Magnetisierung und entsprechen einem Inphasen-Resonanzsignal.
- Operatoren der Form $I_{1x}I_{2z}I_{3z}\cdots I_{nz}$ führen zu observabler Magnetisierung und entsprechen einem Antiphasensignal, wenn die jeweiligen Kopplungen $J_{1i}, J_{1j}, \dots, J_{1n}$ ungleich Null sind.
- Operatoren, die sowohl I_{ix} - als auch I_{iy} -Operatoren in einer Summe enthalten, entsprechen um 90° phasenverschobenen Resonanzen.

2.5 Superoperatoren

Die Operatoren des Liouville-Raumes bilden Zustandsvektoren (in der Dirac-Schreibweise die Zustandskets) des Hilbert-Raumes aufeinander ab. Ebenso ist es möglich, Operatoren zu finden, die die Operatoren des Liouville-Raumes aufeinander abbilden, die sogenannten Superoperatoren. Sie werden im folgenden mit $\hat{\mathcal{H}}$ gekennzeichnet.

Superoperatoren stellen in der theoretischen Beschreibung der NMR ein sehr nützliches Hilfsmittel dar. Mit ihrer Hilfe lassen sich viele Gleichungen eleganter ausdrücken und einfacher handhaben. Ein Beispiel hierfür ist die Liouville-von Neumann Gleichung (2.84). Mit der Definition des Kommutators des Hamiltonoperators als Superoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = -i[H, \cdot] \quad (2.113)$$

vereinfacht sich die Liouville-von Neumann Gleichung zu

$$\frac{d}{dt}\sigma(t) = \hat{\mathcal{H}}\sigma(t) \quad (2.114)$$

mit der durch Integration gewonnenen Lösung

$$\sigma(t) = e^{\hat{\mathcal{H}}t} \sigma(0). \quad (2.115)$$

Der Punkt im Kommutator in Gleichung (2.113) stellt einen Platzhalter für einen beliebigen Operator des Liouville-Raumes dar, auf den der Superoperator wirkt. Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix ist äquivalent zu der gleichen Berechnung im Liouville-Raum.

Besonders wichtig sind Superoperatoren bei der Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung, wenn Relaxation und Kinetik zusätzlich in Betracht gezogen werden müssen. Mit ihnen ist es möglich, jedes Matrixelement des Dichteoperators σ_{ru} in ein beliebiges anderes Matrixelement σ_{rs} zu überführen. Eine ausführliche Beschreibung des Relaxationssuperoperators und des Superoperator der Kinetik folgt in Kapitel 3.1 und 3.4.

2.5.1 Definition von Superoperatoren

Superoperatoren sind stets an eine Basis im Liouville-Raum gebunden, da sie sich auf die Operatoren des Liouville-Raumes beziehen. Sei $\{B_s; s = 1, \dots, N^2\}$ eine vollständige Basis des

Liouville-Raumes, dann läßt sich allgemein jeder Superoperator \hat{S} , der auf einen Operator A wirkt, in der Form

$$\hat{S}A = \sum_{jk} s_{jk} B_j A B_k \quad (2.116)$$

darstellen [13, 14, 11]. Da der Liouville-Raum durch N^2 Basisoperatoren aufgespannt wird, also $j, k = 1, \dots, N^2$, existieren nach Gleichung (2.116) N^4 linear unabhängige Superoperatoren zu einer gegebenen Basis. Aus dieser Definition lassen sich allgemeine Ausdrücke für die Superoperatoren von Kommutatoren und unitären Transformationen ableiten.

Für den Superoperator eines Operators C , angewandt auf einen Operator A , ist der entsprechende Superoperator \hat{C} definiert durch

$$\hat{C}A = CA - AC = [C, A]. \quad (2.117)$$

Handelt es sich bei C um einen hermiteschen Operator, so ist \hat{C} ebenfalls hermitesch.

Die unitäre Transformation RAR^{-1} eines Operators A mit $R = \exp(-iG)$ läßt sich ebenfalls über einen entsprechenden Superoperator \hat{R} ausdrücken mit

$$\hat{R}A = \exp(-i\hat{G})A = \exp(-iG)A \exp(iG), \quad \text{mit} \quad \hat{R}^{-1} = \hat{R}^\dagger. \quad (2.118)$$

\hat{G} ist hierbei der Superoperator des hermiteschen Operators G .

2.5.2 Matrixdarstellung und Anwendung eines Superoperators

Ebenso wie Operatoren des Liouville-Raumes lassen sich auch Superoperatoren in einer Matrix ausdrücken. Die Definition der Superoperatoren der Kommutatoren und unitären Transformationen erfolgt über das direkte Produkt. Für sie gilt

$$\hat{C} = [C, \cdot] \equiv C \otimes \tilde{\mathbf{E}} - \mathbf{E} \otimes \tilde{C} \quad (2.119)$$

$$\hat{R} = R \cdot R^{-1} \equiv R \otimes R^* \quad (2.120)$$

Auch hier stellt der Punkt im Kommutator sowie bei den unitären Transformationen einen Platzhalter dar. \tilde{C} bzw. $\tilde{\mathbf{E}}$ ist die zu C bzw. \mathbf{E} transponierte Matrix, und R^* ist die zu R komplex konjugierte Matrix. Ist die Matrix des Operators von der Größe $N \times N$, so hat die Matrix des entsprechenden Superoperators die Dimension $N^2 \times N^2$. Der Superoperator ist nach Gleichung (2.116) über die Basisoperatoren des Liouville-Raumes definiert. Folglich kann er auch nur auf Operatoren wirken, die ebenfalls als Linearkombination der Basis dieses Liouville-Raumes dargestellt werden können.

Eine Matrizenmultiplikation zwischen der Matrix des Superoperators und der Matrix eines Operators des Liouville-Raumes ist aufgrund der unterschiedlichen Dimensionen mathematisch nicht definiert. Um dennoch einen Superoperator auf Operatoren anwenden zu können, werden die einzelnen Elemente der Matrix des Operators in einem $1 \times N^2$ -Spaltenvektor angeordnet und über eine einfache Matrizenmultiplikation in einen anderen Spaltenvektor transformiert. Nach der Multiplikation werden die Komponenten des Ergebnisvektors wieder in der $N \times N$ Dichtematrix angeordnet. Abbildung 2.5 zeigt den Vergleich zwischen der Wirkungsweise einer unitären Transformation im Liouville-Raum und unter Verwendung eines Superoperators.

$$\sigma(t) = R(t) \cdot \sigma(0) \cdot R(t)^{-1}$$

$$\begin{array}{c} \sigma(t) \\ \begin{array}{c} 11 \\ \vdots \\ 1n \\ \vdots \\ n1 \\ \vdots \\ nn \end{array} \end{array} = \begin{array}{c} \hat{R}(t) \\ \square \end{array} \cdot \begin{array}{c} \sigma(0) \\ \begin{array}{c} 11 \\ \vdots \\ 1n \\ \vdots \\ n1 \\ \vdots \\ nn \end{array} \end{array}$$

Abbildung 2.5: Beispiel für die Wirkungsweise einer unitären Transformation “normal” und als Superoperator. Für die Anwendung des Superoperators wird die Dichtematrix in Form eines Spaltenvektors angeordnet.

Allgemein gilt für Anwendung eines Superoperators

$$(\hat{S}A)_{pq} = \sum_l \sum_m S_{pq,lm} A_{lm}. \quad (2.121)$$

Demnach transformiert der Superoperator das Matrixelement des Operators A_{lm} in das Matrixelement A_{pq} . Die Elemente der Superoperatormatrix sind dabei definiert durch

$$S_{pq,lm} = \sum_{jk} s_{jk} B_{j,pl} B_{k,mq}, \quad (2.122)$$

oder ausgedrückt über das direkte Produkt

$$S_{pq,lm} = \sum_{jk} s_{jk} (B_j \otimes \tilde{B}_k)_{pq,lm}. \quad (2.123)$$

Als Beispiel soll die Berechnung des Kommutators der kartesischen Spinoperatoren mit Hilfe eines Superoperators dargelegt werden. Für die Operatoren der Spinmomente I_{kx} , I_{ky} und I_{kz} gilt die Beziehung

$$[I_{k\alpha}, I_{k\beta}] = iI_{k\gamma} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z \quad (2.124)$$

und deren zyklische Permutationen. Nach dieser Beziehung ist $[I_{1x}, I_{1y}] = iI_{1z}$. Der Superopera-

tor zum Kommutator $[I_{1x}, \cdot]$ ergibt sich durch

$$\begin{aligned}\hat{I}_{1x} &= I_{1x} \otimes \tilde{E} - E \otimes \tilde{I}_{1x} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.125)$$

$$\begin{aligned}&= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (2.126)$$

Ordnet man nun die Matrix des Operators I_y in Form eines Spaltenvektors an, so ergibt sich

$$\hat{I}_x I_y = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -i \\ i \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2i \\ 0 \\ 0 \\ -2i \end{pmatrix}.\quad (2.127)$$

Ordnet man diesen Zeilenvektor wieder als Matrix an, so erhält man die Matrix

$$\frac{1}{2} i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},\quad (2.128)$$

was der Matrixdarstellung des Spinoperators I_z entspricht.

2.5.3 Relevante Superoperatoren bei der Beschreibung der NMR

Generell sind für die theoretische Beschreibung der NMR, wie sie bis jetzt erfolgte, lediglich zwei Arten von Superoperatoren von Interesse: der Superoperator des Hamiltonoperators und der Superoperator unitärer Transformationen.

Die Konstruktion des Hamiltonsuperoperators wurde schon in Gleichung (2.113) beschrieben. Angewandt auf einen Operator A gilt für die Matrixelemente des resultierenden Operators

$$(\hat{\mathcal{H}}A)_{rs} = -i \sum_k (\mathcal{H}_{rk} A_{ks} - A_{rk} \mathcal{H}_{ks}).\quad (2.129)$$

Die Matrixelemente des Superoperators $\hat{\mathcal{H}}$ sind dann definiert durch die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators \mathcal{H}

$$(\hat{\mathcal{H}})_{rstu} = -i \sum_{tu} \mathcal{H}_{rt} \delta_{us} - \delta_{rt} \mathcal{H}_{us}.\quad (2.130)$$

Er wird auch als Liouville-Superoperator bezeichnet.

Für die Matrixelemente des Superoperators einer unitären Transformation gilt

$$(\hat{R})_{rstu} = R_{rt} R_{us}^{-1}.\quad (2.131)$$

Ein Beispiel für Superoperatoren unitärer Transformationen stellen x - und y -Pulse dar. Sie lassen sich durch die in Kapitel 2.2.1 dargestellten Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_{HF} = \alpha I_x$ bzw. $\mathcal{H}_{HF} = \alpha I_y$ beschreiben. Dann gilt für den Superoperator eines Pulses $\hat{R}_{x,y}$

$$\hat{R}_{x,y}(\tau) = \exp(-i\hat{\mathcal{H}}_{HF}\tau). \quad (2.132)$$

2.6 PHIP-NMR-Spektroskopie

Die PHIP-NMR-Spektroskopie (**Para Hydrogen Induced Polarization**) stellt eine analytische in-situ Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen homogener Hydrierungen dar [15]. Durch die Verwendung von mit Parawasserstoff angereichertem Wasserstoff ergibt sich eine signifikante Intensitätssteigerung der NMR-Signale gegenüber der Verwendung thermischen Wasserstoffs. Zusätzlich treten charakteristische Polarisationsignale auf, mit denen wichtige Informationen über den Mechanismus gewonnen werden können, wie z.B. über mögliche Intermediate [16], Nachweise von Nebenreaktionen oder über die Kinetik der Hydrierreaktion [15, 17].

Zudem ist es auch möglich, mit verschiedenen Pulssequenzen Polarisation auf Heterokerne zu übertragen [18] und somit deren Signalintensitäten zu steigern.

Bei der Hydrierung mit Parawasserstoff unterscheidet man zwei grundlegende Experimente: Hydrierung im Magnetfeld und Hydrierung außerhalb des Magnetfeldes.

Bei der Hydrierung im Magnetfeld des Spektrometers spricht man von einem sogenannten PASADENA-Experiment (**Parahydrogen And Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment**) [19].

Erfolgt die Hydrierung außerhalb des Magnetfeldes mit einer anschließenden Überführung ins NMR-Spektrometer, so spricht man von einem sogenannten ALTADENA-Experiment (**Adiabatic Longitudinal Transport After Dissociation Engenders Nuclear Alignment**) [20].

2.6.1 Para- und Orthowasserstoff

Um den PHIP-Effekt erklären zu können, ist eine quantenmechanische Betrachtung des Parawasserstoffs nötig. Die vollständige Wellenfunktion des Parawasserstoffs setzt sich, unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung, zusammen aus dem Produkt der Wellenfunktionen von Translation, Rotation, Vibration, Elektronenbewegungen und Kernspin [21]

$$\Psi = \Psi_{trans} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{el} \cdot \Psi_{nuc}. \quad (2.133)$$

Protonen sind Fermionen. Ihr Kernspin kann alternativ die Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ annehmen. Im Wasserstoffmolekül sind demnach die Eigenzustände des Kernspins $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$, $1/\sqrt{2}|\alpha\beta + \beta\alpha\rangle$ und $1/\sqrt{2}|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$ möglich, wobei es sich bei den ersten drei Eigenfunktionen um symmetrische Triplett-Zustände T_+ , T_- und T_0 und beim letzten Zustand um einen Singulett-Zustand S_0 handelt⁷. Hierbei entsprechen die symmetrischen Zustände dem des Orthowasserstoffs und der antisymmetrische Zustand dem des Parawasserstoffs.

Nach Pauli muß die Gesamtwellenfunktion eines Systems von Fermionen antisymmetrisch unter Vertauschung der Teilchen sein. Im Grundzustand des H_2 -Moleküls zeigt sich, daß bei einer

⁷Die Symmetrie bezieht sich dabei auf den Vorzeichenwechsel der Zustände bei Vertauschung der Protonen des Wasserstoffmoleküls.

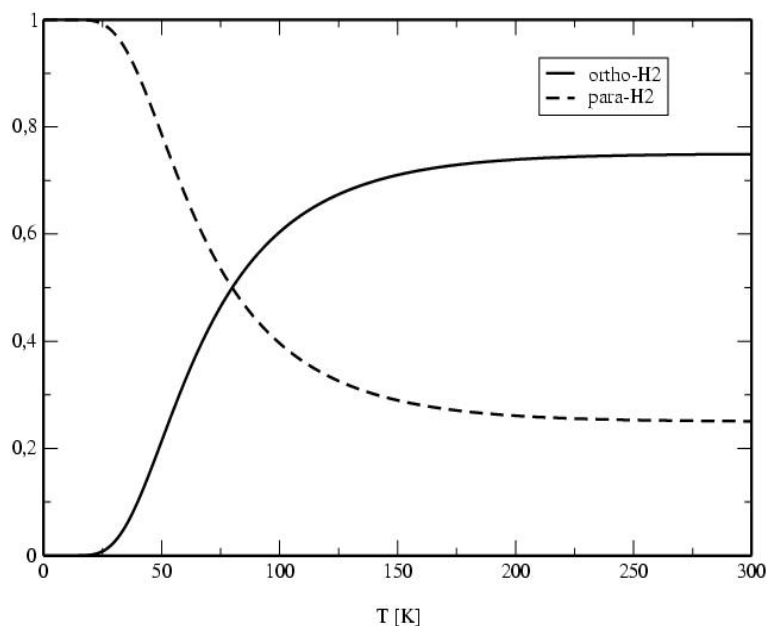


Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung von Wasserstoff aus Para- und Orthowasserstoff.

Vertauschung der beiden Protonen das Produkt $\Psi_{trans} \cdot \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib}$ stets symmetrisch ist. Demzufolge muß $\Psi_{rot} \cdot \Psi_{nuc}$ antisymmetrisch unter Vertauschung der Teilchen sein.

Die Eigenfunktionen eines starren Rotators sind Kugelflächenfunktionen. Sie sind antisymmetrisch für ungerade Rotationsquantenzahlen J und symmetrisch für gerade J . Daraus folgt, daß der antisymmetrische Singulett-Zustand S_0 mit geraden Rotationsquantenzahlen $J = 0, 2, 4, \dots$ und die symmetrischen Triplett-Zustände T_0, T_+ und T_- mit den ungeraden Rotationsquantenzahlen $J = 1, 3, 5, \dots$ verknüpft ist. Die Entartung der einzelnen Zustände beträgt $2J + 1$, wobei die Zustände der geraden Rotationsquantenzahlen energetisch tiefer liegen als die entsprechenden ungeraden.

Betrachtet man das Verhältnis von Orthowasserstoff zu Parawasserstoff, so ergibt sich nach den Gesetzen der Statistischen Thermodynamik [1]

$$\frac{n^{ortho}(T)}{n^{para}(T)} = \frac{3 \sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hcB}{k_B T}}}{1 \sum_{J=0,2,\dots} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hcB}{k_B T}}} \quad (2.134)$$

B ist hierbei die Rotationskonstante des Wasserstoffs.

Abbildung 2.6 zeigt das Verhältnis von Ortho- zu Parawasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur T . Bei Raumtemperatur liegt gemäß der Zahl der Energieniveaus ein Verhältnis von 3:1 vor. Zu tiefen Temperaturen hin erfolgt eine Anreicherung des Parawasserstoffs. In der Praxis erfolgt diese Anreicherung durch das Durchleiten von Wasserstoff durch ein mit Aktivkohle gefülltes U-Rohr. Bei einer Kühlung mittels flüssigem Stickstoff (77K) erreicht man eine Anreicherung des Wasserstoffs an Parawasserstoff auf 55% oder gar bei der Verwendung von flüssigem Helium und einer Abkühlung auf 35K, wie es in unserer Arbeitsgruppe möglich ist, eine Anreicherung auf 95.5%.

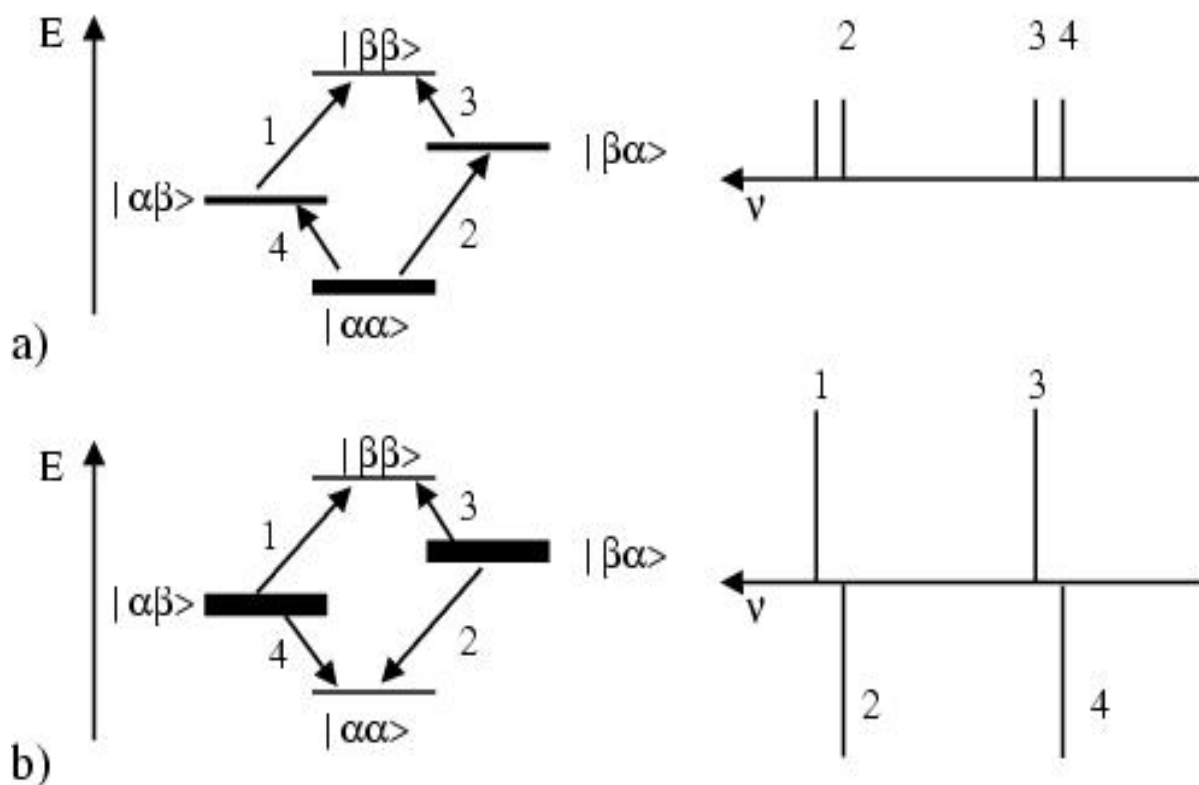


Abbildung 2.7: Energieniveauschema eines schwach koppelnden Zweispinsystems bei der Hydrierung mit thermischem Wasserstoff (a) und Parawasserstoff (b) und die daraus folgenden Spektrenformen.

2.6.2 Erklärung im Energieniveauschema

Wie sich die Verwendung von Parawasserstoff bei Hydrierreaktionen in NMR-Spektren äußert, soll am Beispiel der Besetzung der Energieniveaus eines AX-Systems in Abbildung 2.7 verdeutlicht werden.

Verwendet man für die Durchführung der Hydrierung thermischen Wasserstoff (Wasserstoff bei Raumtemperatur), so können alle Energieniveaus im Produktspinsystem besetzt werden. Die Besetzung erfolgt in diesem Fall gemäß der Boltzmann-Verteilung. Strahlt man nun einen Puls in die Probe ein, so werden die energetisch tiefer liegenden Kernspins in höhere Energiezustände angeregt. Entsprechend besteht das dazugehörige NMR-Spektrum aus vier Absorptionslinien.

Im Gegensatz dazu werden bei der Verwendung von Parawasserstoff nur die Zustände besetzt, deren Gesamtkernspin wie der des Parawasserstoffs Null ist, also $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$. Nach der Einstrahlung eines Pulses ergeben sich im NMR-Spektrum die typischen Antiphasensignale.

Ein weiterer Unterschied bei der Verwendung von Parawasserstoff anstelle thermischen Wasserstoffs ist die im Spektrum resultierende Intensität. Für den thermischen Wasserstoff erfolgt die Besetzung der Energieniveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung. Der Besetzungsunterschied liegt bei Raumtemperatur in der Größenordnung von 10^{-6} .

Im Gegensatz dazu sind im Falle der Hydrierung mit Parawasserstoff die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und

$|\beta\alpha\rangle$ die einzig möglichen zu besetzenden Energieniveaus⁸. Beispielsweise erhält man bei PASADENA-Experimenten Signalintensitäten, die um Größenordnungen intensiver sind als die thermischer NMR-Spektren.

Im Falle eines ALTADENA-Experimentes werden je nach Lage der Energieniveaus nur die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ oder $|\beta\alpha\rangle$ besetzt. Es können nur die Übergänge 1 und 4 bzw. 2 und 3 auftreten und zum Spektrum beitragen⁹.

2.6.3 Parawasserstoff im Dichtematrixformalismus

Zur Berechnung von PHIP-NMR-Spektren ist es notwendig, eine Matrixdarstellung der Dichtematrix des Parawasserstoffs zu finden. Wie bereits erwähnt, wird im Molekül des Parawasserstoffs ausschließlich der antisymmetrische Singulett-Zustand besetzt. Es handelt sich demnach um einen reinen Zustand. Die Dichtematrix des Parawasserstoffs ergibt sich mit Definition und der Wellenfunktion des antisymmetrischen Zustands $|\Psi_{pH2}\rangle = 1/\sqrt{2}|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$ zu

$$\begin{aligned}\sigma_{pH2} &= |\Psi_{pH2}\rangle\langle\Psi_{pH2}| \\ &= \frac{1}{2}|\alpha\otimes\beta - \beta\otimes\alpha\rangle\langle\alpha\otimes\beta - \beta\otimes\alpha|.\end{aligned}\quad (2.135)$$

Mit den Spinmatrizen

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\quad (2.136)$$

folgt nach der Definition des direkten Produktes für die Dichtematrixform des Parawasserstoffs

$$\sigma_{pH2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\quad (2.137)$$

Eine andere Darstellungsmöglichkeit bietet der Produktoperatorformalismus. Wie in Kapitel 2.4.1 erwähnt, läßt sich der Dichteoperator auch als Linearkombination von bestimmten Basisoperatoren darstellen. Für die Dichtematrix des Parawasserstoffs (2.137) gilt, ausgedrückt in kartesischen Spinoperatoren

$$\begin{aligned}\sigma_{pH2} &= \frac{1}{4}\mathbf{E} - I_{1x}I_{2x} - I_{1y}I_{2y} - I_{1z}I_{2z} \\ &= \frac{1}{4}\mathbf{E} - \mathbf{I}_1\mathbf{I}_2.\end{aligned}\quad (2.138)$$

Die Dichtematrix des Parawasserstoffs σ_{pH2} verhält sich invariant gegenüber Pulsen. Daher ist der reine Parawasserstoff, wie er durch Gleichung (2.138) beschrieben wird, mit Methoden der NMR-Spektroskopie nicht zu detektieren.

Bei der paarweisen Übertragung des Parawasserstoffs kommt es jedoch zu einem Symmetriebruch. Nach diesem Symmetriebruch sind zwei Situationen zu unterscheiden: die Kerne des

⁸Diese Betrachtung gilt für die Annahme einer Anreicherung des Wasserstoffs auf 100% Parawasserstoff.

⁹In der Realität kommt es zum sogenannten "Nettoeffekt" [20], und es treten die Signale 1 und 2 in Absorption und die Signale 3 und 4 in Emission auf.

Parawasserstoffs bilden im Produktmolekül (a) ein stark koppelndes AB-System oder (b) ein schwach koppelndes AX-System.

Der Produktoperatorformalismus ist nur für schwach koppelnde Systeme anwendbar. Bilden die Parawasserstoffkerne ein stark koppelndes System, so läßt es sich durch ein System von Differentialgleichungen beschreiben [22]. Für den Dichteoperator eines schwach koppelnden Produktsystems σ_{AX} gilt zum Zeitpunkt t nach der Hydrierung

$$\sigma_{AX} = I_{1z}I_{2z} - \sin(\delta\omega t)(I_{1y}I_{2x} - I_{1x}I_{2y}) + \cos(\delta\omega t)(I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y}). \quad (2.139)$$

Erfolgen die individuellen Hydrierungen in einem Zeitfenster, das wesentlich größer ist als $1/(\omega_1 - \omega_2)$, so mittelt sich der Dichteoperator eines AX-Systems zu

$$\sigma_{AX} = I_{1z}I_{2z}. \quad (2.140)$$

Unter ALTADENA-Bedingung erfolgt durch die Hydrierung eine Besetzung des Zustandes $|\alpha\beta\rangle$ oder $|\beta\alpha\rangle$, je nachdem, welcher Energiezustand günstiger ist. Für den Fall, daß $|\alpha\beta\rangle$ besetzt wird, berechnet sich die Dichtematrix zu

$$\begin{aligned} \sigma_{ALTADENA} &= |\alpha \otimes \beta\rangle \langle \alpha \otimes \beta| \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.141)$$

Der Dichteoperator läßt sich ebenfalls durch die kartesischen Basisoperatoren ausdrücken mit

$$\sigma_{ALTADENA} = I_{1z}I_{2z} \pm (I_{1z} - I_{2z}), \quad (2.142)$$

wobei das Vorzeichen positiv ist, wenn $J_{12}(\omega_1 - \omega_2) < 0$ und negativ für den gegenteiligen Fall.

2.7 Quantenmechanische Beschreibung von Orthodeuterium

Anstelle von Parawasserstoff ist es auch möglich, Deuterium für die Hydrierung bzw. Deuterierung zu verwenden [23]. Die folgenden Erklärungen sollen sich dabei ausschließlich auf Orthodeuterium beschränken.

Bei Deuteronen handelt es sich um Bosonen, d.h. die Gesamtwellenfunktion von Deuterium muß symmetrisch sein bezüglich Vertauschung zweier ununterscheidbarer Teilchen. Analog zu Parawasserstoff ist auch für das Deuteriummolekül der Teil der Gesamtwellenfunktion, der sich aus dem Produkt von Translation, Vibration und Elektronenbewegung zusammensetzt, stets symmetrisch. Dementsprechend muß das Produkt der Rotations- und Kernspinwellenfunktion ebenfalls symmetrisch sein. Damit die Gesamtwellenfunktion des Deuteriummoleküls symmetrisch unter Vertauschung der beiden Teilchen ist, muß somit die symmetrische Kernspinwellenfunktion des Orthodeuteriums stets mit der symmetrischen Rotationswellenfunktion verknüpft sein, d.h. mit den geraden Rotationsquantenzahlen J . Demzufolge läßt sich durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen Deuterium mit Orthodeuterium anreichern. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen findet sich in [24].

Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, lässt sich die Dichtematrix des Systems als Linearkombination einer Basis darstellen. Für ein Deuteron existieren 3 mögliche Einstellungen bzgl. des Magnetfeldes $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$, demnach hat der Hilbert-Raum eine Dimension von $N = 3$. Die Basis eines Deuterons besteht entsprechend aus $N^2 = 9$ Operatoren. Eine typische Basis für die Beschreibung der Dichtematrix des Deuteriums ist gegeben durch die kartesischen Operatoren \mathbf{I}_x , \mathbf{I}_y , \mathbf{I}_z , der Einheitsmatrix \mathbf{E} sowie den Operatoren

$$\mathbf{I}_a = \frac{1}{\sqrt{3}}(3\mathbf{I}_z^2 - 2\mathbf{E}) \quad (2.143)$$

$$\mathbf{I}_b = [\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_z]_+ \quad (2.144)$$

$$\mathbf{I}_c = [\mathbf{I}_y, \mathbf{I}_z]_+ \quad (2.145)$$

$$\mathbf{I}_d = [\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_y]_+ \quad (2.146)$$

$$\mathbf{I}_e = \mathbf{I}_x^2 - \mathbf{I}_y^2. \quad (2.147)$$

Das + kennzeichnet hier einen Antikommutator¹⁰. Die Operatoren sind hermitesch und jeweils orthogonal zueinander. Die Matrixdarstellung berechnet sich mit den kartesischen Basisoperatoren

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.148)$$

$$(2.149)$$

$$\mathbf{I}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.150)$$

Für das Deuteriummolekül existieren neun Eigenfunktionen, die sich mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten ausdrücken lassen durch [25]

$$|Q_2\rangle = |\alpha\alpha\rangle \quad (2.151)$$

$$|Q_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad (2.152)$$

$$|Q_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\alpha\gamma\rangle + 2|\beta\beta\rangle + |\gamma\alpha\rangle) \quad (2.153)$$

$$|Q_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\gamma\rangle + |\gamma\beta\rangle) \quad (2.154)$$

$$|Q_{-2}\rangle = |\gamma\gamma\rangle \quad (2.155)$$

$$|T_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \quad (2.156)$$

$$|T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\gamma\rangle - |\gamma\alpha\rangle) \quad (2.157)$$

$$|T_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\gamma\rangle - |\gamma\beta\rangle) \quad (2.158)$$

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\alpha\gamma\rangle - 2|\beta\beta\rangle + |\gamma\alpha\rangle). \quad (2.159)$$

$$(2.160)$$

¹⁰ $[A, B]_+ = AB + BA$

Kapitel 3

Relaxation und Kinetik

Die Dynamik eines Spinsystems in der PHIP-NMR-Spektroskopie wird hauptsächlich durch zwei Effekte beeinflusst, die in der Regel gegenläufig zueinander sind: Relaxation und Kinetik. Während die Kinetik in der Regel zu einer Intensitätssteigerung der Signale des zu untersuchenden Produktes führt, ist die Relaxation für die zeitliche Abnahme dieser Intensitäten verantwortlich. Beides läßt sich sowohl in klassischer als auch in quantenmechanischer Weise beschreiben, wobei wie allgemein bei der theoretischen Beschreibung von NMR-Experimenten die klassische Darstellung versagt, wenn zwei oder mehrere Spins des Systems miteinander wechselwirken. Zudem beruht die klassische Relaxationstheorie lediglich auf einer phänomenologischen Sicht der Dinge.

Relaxation und Kinetik haben einen erheblichen Einfluß auf die Signalmuster der aufgenommenen NMR-Spektren sowie deren Intensität. Da einzelne Spins eines zu simulierenden Systems in der Regel nicht isoliert sind, wird im folgenden auf die theoretischen Grundlagen der Relaxation und Kinetik eingegangen. Besonders die quantenmechanische Beschreibung von Austauschprozessen im Formalismus der Spindichtematrix stellt ein kompliziertes Unterfangen dar. Zum besseren Verständnis geht ihr zunächst eine klassische Beschreibung voraus, in der einige wichtige Begriffe für die quantenmechanische Beschreibung von Austauschprozessen eingeführt werden.

3.1 Quantenmechanische Beschreibung der Relaxation

Nach der Auslenkung des Systems aus dem thermischen Gleichgewicht durch eine Energiezufuhr, z.B. durch einen HF-Puls, kehrt das System in seinen Gleichgewichtszustand zurück. Alle Kohärenzen zerfallen, und die Population der Energieniveaus entspricht wieder dem der Boltzmann-Verteilung¹. Bei diesem Vorgang spricht man von der Spin- oder Kernspinrelaxation.

Die Relaxation beeinflusst die Experimente der NMR in verschiedener Art und Weise. Sie bestimmt die Linienbreite der im Experiment beobachtbaren Resonanzlinien und die Zeit, die das System benötigt, um wieder in das thermische Gleichgewicht zurückzukehren.

In der optischen Spektroskopie stellt die spontane Emission von Photonen einen typischen Mechanismus dar, das gestörte System wieder in das Gleichgewicht "zu bringen". Die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission eines Photons der Energie $\Delta E = \hbar\omega$ ist proportional zu ω^3 .

¹Im Dichtematrixformalismus entsprechen die Nicht-Diagonalelemente den Kohärenzen und die Diagonalelemente der Population der entsprechenden Energieniveaus.

Im Fall der NMR ist ΔE abhängig von der Larmorfrequenz des entsprechenden Kerns. Bei einer Larmor-Frequenz der Protonen von 500MHz würde die Übergangswahrscheinlichkeit von einem angeregten Zustand in den Grundzustand $W \approx 10^{-21} s^{-1}$ betragen. Die spontane Emission ist demnach ein äußerst ineffizienter Relaxationsmechanismus im Falle der Kernspinresonanz. Ebenso verhält es sich mit der stimulierten Emission.

Damit das Spinsystem aus einem angeregten Zustand relaxieren kann, muß es ihm möglich sein, die dabei frei werdende Energie an die Umgebung abzugeben. Dies erfolgt in der Kernspinrelaxation über das sogenannte Gitter. Das Gitter stellt die Umgebung des Spinsystems dar und enthält dabei alle Freiheitsgrade des Spinsystems außer denen der Spins. Seine Energieniveaus werden als kontinuierlich angenommen, wobei die Besetzung dieser Niveaus der Boltzmann-Verteilung folgt. Zudem wird angenommen, daß sich das Gitter ständig im thermischen Gleichgewicht befindet.

Das Gitter modifiziert die lokalen Magnetfelder an den verschiedenen Kernorten und koppelt dadurch das Gitter an das Spinsystem. Durch die stochastische Brownsche Molekularbewegung der Moleküle in Flüssigkeit werden diese lokalen Magnetfelder zeitabhängig. Sie können durch eine Fourier-Analyse in eine Superposition von harmonisch variierenden Magnetfeldern mit unterschiedlichen Frequenzen zerlegt werden, wobei diese Magnetfelder in Komponenten parallel und senkrecht zum statischen, externen Magnetfeld unterteilt werden können.

Die transversalen Komponenten des stochastischen Magnetfeldes sind verantwortlich für den *nichtadiabatischen* Anteil der Relaxation. Enthält das Fourier-Spektrum der fluktuierenden transversalen Magnetfelder am Ort des Kernspins Frequenzen entsprechend der Energiedifferenzen verschiedener Eigenzustände des Spinsystems, so kann ein Übergang zwischen diesen Eigenzuständen erfolgen. Der Übergang des Spinsystems von einem hohen in einen niedrigeren Energiezustand wird begleitet von einem energieerhaltenden Übergang des Gitters von einem niedrigeren in einen höheren Energiezustand und umgekehrt. Dabei sind Übergänge von höheren in niedrigere Energiezustände des Spinsystems wahrscheinlicher, da das Gitter stets im thermischen Gleichgewicht ist und somit eine stärkere Besetzung der niedrigeren Energieniveaus hat. Der Austausch von Energie zwischen dem Spinsystem und dem Gitter bringt diese beiden in ein thermisches Gleichgewicht zueinander. Die Übergänge zwischen diesen stationären Zuständen senken die Lebensdauer dieser Zustände und haben gemäß der Heisenbergschen Unschärfrelation eine Unsicherheit der Energien dieser Zustände zur Folge. Die Larmor-Frequenzen der einzelnen Kerne variieren zufällig, und die Phasenkohärenz zwischen den verschiedenen Kernen nimmt mit der Zeit ab.

Die fluktuierenden Magnetfelder, die parallel zu dem externen, statischen Magnetfeld verlaufen, führen zu einer *adiabatischen* Relaxation. Diese Magnetfelder bewirken eine zeitliche Variation des Gesamtmagnetfeldes in z -Richtung und folglich auch eine Variation der Energien der Kernspinenergieniveaus. Die Larmor-Frequenz der Kernspins wird demnach zufällig variiert. Nach einer gewissen Zeit verlieren die Kernspins ihre Phasenbeziehung zueinander, und die Nicht-Diagonalelemente der Dichtematrix fallen auf Null ab. Die Besetzung der Energieniveaus wird hierbei nicht beeinträchtigt, da kein Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und dem ihn umgebenden Gitter stattfindet. Es findet kein Übergang zwischen stationären Zuständen statt.

3.1.1 Die Semiklassische Relaxationstheorie

Die vollständige quantenmechanische Beschreibung der Relaxation ist alles andere als trivial. Ein "leichterer" Ansatz zur Beschreibung der Relaxationstheorie wurde von Bloch, Wangsness und Redfield formuliert [27, 28, 29]. In der sogenannten BWR Theorie werden Spinsystem

und Gitter in der Betrachtungsweise voneinander getrennt. Das Spinsystem wird quantenmechanisch behandelt, wohingegen das Gitter klassisch beschrieben wird. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß in der theoretischen Beschreibung der Gleichgewichtszustand, in den das Spinsystem zurückkehrt, sich in einer Gleichverteilung der Energieniveaus befindet. Die BWR Theorie ist demnach nur für eine unendliche Spintemperatur formal korrekt. Durch die Einführung eines Korrekturterms ist es jedoch möglich, mit ihr auch die Relaxation von Spinsystemen bei endlichen Temperaturen zu beschreiben, in denen der Gleichgewichtszustand einer Boltzmann-Verteilung entspricht.

Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung der Relaxation beinhaltet diesen Fehler zwar nicht, ist jedoch dementsprechend von einer höheren Komplexität [28, 30].

3.1.2 Die erweiterte Liouville-von Neumann Gleichung

Die semiklassische Theorie geht bei der Beschreibung der Spinrelaxation ebenfalls von der Liouville-von Neumann Gleichung (2.84) aus. Der Hamiltonoperator setzt sich dabei aus der Summe des deterministischen, quantenmechanischen Hamiltonoperators $\mathcal{H}_{det}(t)$ und einem stochastischen Hamiltonoperator $H_1(t)$, der das Spinsystem an das Gitter koppelt, zusammen

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_{det}(t) + \mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{rf}(t) + \mathcal{H}_1(t). \quad (3.1)$$

$\mathcal{H}_{det}(t)$ und $\mathcal{H}_1(t)$ spielen hierbei die Rolle einer zeitabhängigen Störung, die auf den zeitunabhängigen Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 wirken. Der Einfluß von \mathcal{H}_0 kann eliminiert werden, indem man ins sogenannte Heisenbergsche Wechselwirkungsbild übergeht. In Abwesenheit eines HF-Feldes lassen sich Dichtematrix und stochastischer Hamiltonoperator im Wechselwirkungsbild definieren durch

$$\sigma^T(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t) \sigma(t) \exp(-i\mathcal{H}_0 t) \quad (3.2)$$

$$\mathcal{H}_1^T(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathcal{H}_1(t) \exp(-i\mathcal{H}_0 t). \quad (3.3)$$

Dies eingesetzt in die ursprüngliche Liouville-von Neumann Gleichung führt zur Lösung

$$\frac{d}{dt} \sigma^T(t) = -i[\mathcal{H}_1^T, \sigma^T(t)]. \quad (3.4)$$

Obwohl diese Transformation in das Wechselwirkungsbild analog zur Transformation in das rotierende Koordinatensystem geschieht, gibt es einen entscheidenden Unterschied: Durch die Transformation in das rotierende Koordinatensystem wird die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators des Pulses \mathcal{H}_{rf} eliminiert und der Hamiltonoperator damit zeitunabhängig. Der Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 ist wirksam im rotierenden Koordinatensystem. Bei der Transformation in das Wechselwirkungsbild wird diese Abhängigkeit von \mathcal{H}_0 entfernt, und der stochastische Hamiltonoperator \mathcal{H}_1^T bleibt zeitabhängig.

Durch Integration läßt sich (3.4) umformulieren [30, 28]

$$\frac{d}{dt} \sigma^T(t) = - \int_0^\infty d\tau \overline{d\tau [\mathcal{H}_1^T(t), [\mathcal{H}_1^T(t-\tau), \sigma^T(t) - \sigma_0]]}. \quad (3.5)$$

Der Überstrich steht hier für eine Mittelung über das Ensemble, dementsprechend handelt es sich bei $\sigma^T(t)$ um die über das Ensemble gemittelte Dichtematrix. Gleichung (3.5) gilt jedoch nur unter folgenden Annahmen:

1. Die zeitliche Mittelung von $\mathcal{H}_1^T(t)$ ist Null. Nichtverschwindende Komponenten von $\mathcal{H}_1^T(t)$ werden in den zeitunabhängigen Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 integriert.
2. $\mathcal{H}_1^T(t)$ und σ^T sind nicht miteinander korreliert, so daß jede einzelne Größe unabhängig gemittelt werden kann.
3. Die charakteristische Korrelationszeit $\tau_{\mathcal{H}}$ für $\mathcal{H}_1^T(t)$ ist wesentlich kürzer als t und kürzer als R_{ij}^{-1} , wobei R_{ij} die Relaxationsraten der Dichtematrixelemente σ_{ij}^T sind².
4. σ_0 kann in Gleichung (3.5) eingefügt werden, um sicherzugehen, daß bei der theoretischen Beschreibung das Spinsystem in das thermische Gleichgewicht zurückkehrt.

Der stochastische Hamiltonoperator läßt sich als Linearkombination von zeitabhängigen Zufallsfunktionen der Raumkoordinaten $F_k^q(t)$ und Tensoren der Spinoperatoren \mathbf{A}_k^q darstellen [30, 31]

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{q=-k}^k F_k^q(t) \mathbf{A}_k^q. \quad (3.6)$$

Zusätzlich gilt $\mathbf{A}_k^{-q} \equiv \mathbf{A}_k^{q\dagger}$ und $F_k^{-q}(t) \equiv F_k^{q*}(t)$. Die Operatoren \mathbf{A}_k^q lassen sich als Linearkombination von Basisoperatoren darstellen

$$\mathbf{A}_k^q = \sum_p \mathbf{A}_{kp}^q = \sum_p c_p^q \mathcal{H}_p, \quad (3.7)$$

wobei für \mathcal{H}_p gilt

$$[\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_p] = \omega_p \mathcal{H}_p. \quad (3.8)$$

\mathcal{H}_p und ω_p sind Eigenfunktion und Eigenfrequenz des Hamiltonsuperoperatorkommutators. Dies wird offensichtlicher in der Superoperator Schreibweise

$$\hat{H}_0 \mathcal{H}_p = \omega_p \mathcal{H}_p. \quad (3.9)$$

Desweiteren gilt die Eigenschaft

$$\exp(-i\mathcal{H}_0 t) \mathcal{H}_p \exp(i\mathcal{H}_0 t) = \exp(-i\omega_p t) \mathcal{H}_p. \quad (3.10)$$

Anwendung von Gleichung (3.10) transformiert die Spinoperatoren in das Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_k^{qT} &= \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathbf{A}_k^q \exp(-i\mathcal{H}_0 t) = \sum_p \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathbf{A}_{kp}^p \exp(-i\mathcal{H}_0 t) \\ &= \sum_p \mathbf{A}_{kp}^q \exp(i\omega_p t); \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_k^{-qT} &= \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathbf{A}_k^{-q} \exp(-i\mathcal{H}_0 t) = \sum_p \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathbf{A}_{kp}^{-q} \exp(-i\mathcal{H}_0 t) \\ &= \sum_p \mathbf{A}_{kp}^{-q} \exp(-i\omega_p t). \end{aligned} \quad (3.12)$$

²Diese Annahme ist in den meisten Fällen erfüllt. In Flüssigkeiten ist $\tau_{\mathcal{H}}$ in der Größenordnung der Kollisionszeit, also $10^{-14} - 10^{-12}$ Sekunden. t und R_{ij}^{-1} sind typischerweise 10^{-3} Sekunden und länger

Einsetzen von Gleichung (3.6), (3.11) und (3.12) in (3.5) ergibt für die zeitliche Ableitung der Dichtematrix im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma^T(t) &= - \sum_{q,q'} \sum_{p,p'} \exp\{i(-\omega_{p'} + \omega_p)t\} [\mathbf{A}_{kp}^{q'}, [\mathbf{A}_{kp}^q, \sigma^T(t) - \sigma_0]] \\ &\quad \times \int_0^\infty \overline{F_k^{q'}(t) F_k^q(t - \tau) \exp(-i\omega_p \tau)} d\tau. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Der Imaginärteil von Gleichung (3.13) führt zu einer Frequenzverschiebung der Resonanzlinien 2.Ordnung. Man spricht dabei von der dynamischen Frequenzverschiebung. Im folgenden soll jedoch nur der Realteil betrachtet werden.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma^T(t) &= -\frac{1}{2} \sum_q \sum_{p,p'} [\mathbf{A}_{kp}^{-q}, [\mathbf{A}_{kp}^q, \sigma^T(t) - \sigma_0]] j^q(\omega_p) \\ &\quad \times \exp\{-i(-\omega_{p'} + \omega_p)t\}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

mit der spektralen Dichtefunktion $j^q(\omega)$, die gegeben ist durch

$$\begin{aligned} j^q(\omega) &= \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \overline{F_k^{-q}(t) F_k^q(t - \tau) \exp(-i\omega \tau)} d\tau \right\} \\ &= \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \overline{F_k^q(t) F_k^{-q}(t + \tau) \exp(-i\omega \tau)} d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Hierbei wurden die Zufallsprozesse $F_k^q(t)$ und $F_k^{q'}(t)$ als statistisch unabhängig angesehen, abgesehen von dem Fall, daß $q' = -q$ ist. Aufgrund dieser stochastischen Unabhängigkeit verschwindet die Mittelung über das Ensemble in Gleichung (3.13) falls $q' \neq -q$. Terme in Gleichung (3.14), in denen $|\omega_p - \omega_{p'}| \gg 0$ ist, sind *nicht-säkular* im Sinne der Störungsrechnung. Aufgrund des schnell oszillierenden Faktors $\exp\{-i(-\omega_{p'} + \omega_p)t\}$, der sich schneller zu Null mittelt als daß Relaxationseffekte wirksam werden, beeinflussen diese Terme nicht die Langzeitentwicklung von $\sigma^T(t)$. Weiterhin, wenn keine der Eigenfrequenzen entartet ist, sind die Terme in (3.14) *säkular* und ungleich Null, nur dann wenn $p = p'$. Gleichung (3.14) vereinfacht sich zu

$$\frac{d}{dt} \sigma^T(t) = -\frac{1}{2} \sum_q \sum_p [\mathbf{A}_{kp}^{-q}, [\mathbf{A}_{kp}^q, \sigma^T(t) - \sigma_0]] j^q(\omega_p). \quad (3.16)$$

Diese Gleichung läßt sich wieder in das Laborkoordinatensystem zurücktransformieren. Für die Liouville-von Neumann Gleichung gilt dann

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = -i[\mathcal{H}_0, \sigma(t)] - \hat{\Gamma} \{\sigma(t) - \sigma_0\}. \quad (3.17)$$

Der Relaxationssuperoperator ist definiert durch

$$\hat{\Gamma} = \sum_q \sum_p j^q(\omega_p) [\mathbf{A}_{kp}^{-q}, [\mathbf{A}_{kp}^q, \cdot]] \quad (3.18)$$

Zwei Kriterien sind für den stochastischen Hamiltonoperator von Bedeutung, damit er als effizient für die Relaxation in Frage kommt:

1. Der Doppelkommutator $[\mathbf{A}_{kp}^{-q}, [\mathbf{A}_{kp}^q, \sigma(t) - \sigma_0]]$ darf nicht verschwinden.

2. Die spektrale Dichtefunktion, die den zufälligen Prozeß beschreibt der die Spinwechselwirkung moduliert, muß signifikante Komponenten an den Stellen der charakteristischen Frequenzen ω_p des Spinsystems haben.

Der erste Teil der Anforderungen läßt sich als eine Art Auswahlregel der Relaxation betrachten. Je nachdem, ob der Kommutator verschwindet oder nicht, ist der entsprechende Mechanismus effizient oder ineffizient.

Gleichung (3.17) läßt sich ebenfalls durch Produktoperatoren bzw. andere Basisoperatoren und schließlich in Matrixform ausdrücken.

$$\frac{d}{dt}b_r(t) = \sum_s \{-i\Omega_{rs}b_s(t) - \Gamma_{rs}[b_s(t) - b_s^0]\}, \quad (3.19)$$

wobei gilt

$$\Omega_{rs} = \langle \mathbf{B}_r | [\mathcal{H}_0, \mathbf{B}_s] \rangle / \langle \mathbf{B}_r | \mathbf{B}_s \rangle. \quad (3.20)$$

Bei Ω_{rs} handelt sich um eine charakteristische Frequenz. Für Γ_{rs} gilt

$$\Gamma_{rs} = \langle \mathbf{B}_r | \hat{\Gamma} \mathbf{B}_s \rangle / \langle \mathbf{B}_r | \mathbf{B}_s \rangle \quad (3.21)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_q \sum_p \{ \langle \mathbf{B}_r | [\mathbf{A}_{bf}^{-q}, [\mathbf{A}_{kp}^q, \mathbf{B}_s]] \rangle / \langle \mathbf{B}_r | \mathbf{B}_s \rangle \} j^q(\omega_p). \quad (3.22)$$

Γ_{rs} ist dabei die Rate für die Relaxation zwischen Operator \mathbf{B}_r und Operator \mathbf{B}_s , und es gilt für die Komponenten der Dichtematrix

$$b_j(t) = \langle \mathbf{B}_j | \sigma(t) \rangle. \quad (3.23)$$

Die zeitliche Entwicklung der Basisoperatoren eines Spinsystems ist nach Gleichung (3.19) durch einen Satz von gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben. Die Diagonalelemente Γ_{rr} entsprechen der Auto- oder Selbstrelaxation von \mathbf{B}_r , die Nichtdiagonalelemente Γ_{rs} hingegen stehen für Kreuzrelaxation zwischen den Operatoren \mathbf{B}_r und \mathbf{B}_s .

Der Relaxationssuperoperator $\hat{\Gamma}$ kann jedes Matrixelement σ_{tu} der Dichtematrix in ein anderes Matrixelement ω_{rs} transformieren. Die Liouville-von Neumann Gleichung läßt sich demnach auch schreiben als

$$\frac{d}{dt}\sigma_{rs} = -i \sum_k (\mathcal{H}_{rk}\sigma_{ks} - \sigma_{rk}\mathcal{H}_{ks}) - \sum_{tu} \Gamma_{rstu}(\sigma_{tu} - \sigma_{0tu}). \quad (3.24)$$

Durch die Einführung des Liouillesuperoperators $\hat{\mathcal{H}} = [\mathcal{H}, \cdot]$ läßt sich (3.24) weiter vereinfachen zu ³

$$\frac{d}{dt}\sigma_{rs} = -i \sum_{tu} \mathcal{H}_{rstu}\sigma_{tu} - \sum_{tu} \Gamma_{rstu}(\sigma_{tu} - \sigma_{0tu}) \quad \text{mit} \quad (3.25)$$

$$\mathcal{H}_{rstu} = \mathcal{H}_{rt}\delta_{us} - \delta_{rt}\mathcal{H}_{us}. \quad (3.26)$$

Ordnet man die Dichtematrix in Form eines Spaltenvektors an, so folgt

$$\frac{d}{dt}\sigma(t) = -(i\hat{\mathcal{H}} + \hat{\Gamma})\sigma(t). \quad (3.27)$$

Unter der Annahme, daß $\sigma_0 \approx 0$ ist, wird (3.27) gelöst durch

$$\sigma(t) = e^{-\hat{\mathcal{L}}t} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathcal{L}} = i\hat{\mathcal{H}} + \hat{\Gamma}. \quad (3.28)$$

³Der Punkt innerhalb des Kommutators stellt einen Platzhalter für einen Operator dar, auf den der Liouillesuperoperator wirken soll.

Mechanismus	$c_0(t)$
Dipolar	$\sqrt{6}(\mu_0/4\pi)\hbar\gamma_I\gamma_S r_{IS}(t)^{-3}$
CSA	$\sqrt{2/3}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})\gamma_I B_0$
Quadrupolar	$e^2 q Q [4\hbar I(2I - 1)]$

Tabelle 3.1: Raumfunktionen der Relaxationsmechanismen. Der Tensor der chemischen Verschiebung (CSA) wird als axialsymmetrisch angenommen, d.h. $\sigma_{zz} = \sigma_{\parallel}$ und $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp}$. Bei der quadrupolaren Relaxation stellt Q das Kernquadrupolmoment und e die Elektronenladung dar. Der Tensor des elektrischen Feldgradienten wird als axialsymmetrisch angenommen mit den Hauptwerten $V_{zz} = eq$ und $V_{xx} = V_y$.

3.1.3 Die spektrale Dichtefunktion

Die allgemeine Form der spektralen Dichtefunktion ist in Gleichung (3.15) angegeben. Im sogenannten *high-temperature-limit* [32] vereinfacht sich die spektrale Dichtefunktion der Relaxation isotroper Flüssigkeiten zu

$$j^q(\omega) = (-1)^q j^0(\omega) \equiv (-1)^q j(\omega), \quad (3.29)$$

d.h. nur eine einzige autospektrale Dichtefunktion muß berechnet werden. Die ungeordnete Bewegung führt zu einer ständigen, zufälligen Änderung der Raumkoordinaten. Sie wird beschrieben durch

$$F_2^0(t) = c_0(t) Y_2^0[\Omega(t)]. \quad (3.30)$$

Daraus ergibt sich für die spektrale Dichtefunktion

$$j(\omega) = \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \overline{c_0(t) c_0(t+\tau) Y_2^0[\Omega(t)] Y_2^0[\Omega(t+\tau)]} \exp(-i\omega\tau) d\tau \right\} \quad (3.31)$$

$$= \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \right\} \quad (3.32)$$

mit der stochastischen Korrelationsfunktion $C(\tau)$

$$C(\tau) = \overline{c_0(t) c_0(t+\tau) Y_2^0[\Omega(t)] Y_2^0[\Omega(t+\tau)]}. \quad (3.33)$$

Hierbei ist $c_0(t)$ eine Funktion verschiedener physikalischer Konstanten und Raumkoordinaten und abhängig vom jeweiligen Relaxationsmechanismus. Die verschiedenen Funktionen von $c(t)$ sind für dipolare, quadrupolare und CSA-Relaxation aufgrund anisotropischer, chemischer Verschiebung (Chemical Shift Anisotropy) in Tabelle 3.1 angegeben.

Bei $Y_2^0[\Omega(t)]$ handelt es sich um die Kugelflächenfunktionen (siehe Tabelle 3.2). Für $\Omega(t)$ gilt dabei $\Omega(t) = \{\theta(t), \phi(t)\}$. Die Polarwinkel geben die Richtung eines Einheitsvektors an, der in der Hauptrichtung der Wechselwirkung liegt. Beispielsweise entspricht dieser bei der dipolaren Wechselwirkung zweier Kerne dem normierten Verbindungsvektor der Kerne.

q	Y_2^q	$Y_2^{-q} = Y_2^{q*}$
0	$(3 \cos^2 \theta - 1)/2$	$(3 \cos^2 \theta - 1)/2$
1	$\sqrt{3/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$	$\sqrt{3/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
2	$\sqrt{3/8} \sin^2 \theta e^{i2\phi}$	$\sqrt{3/8} \sin^2 \theta e^{i2\phi}$

Tabelle 3.2: Kugelflächenfunktionen

Nimmt man als Näherung an, daß es sich um ein starres, sphärisches Molekül handelt, welches sich nach dem Modell der Brownschen Molekularbewegung verhält, so ist $c_0(t) = c_0$ konstant und die autospektrale Dichtefunktion ergibt sich zu

$$j(\omega) = d_{00}J(\omega). \quad (3.34)$$

mit $d_{00} = c_0^2$ und

$$J(\omega) = \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} C_{00}^2(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \right\}, \quad (3.35)$$

$$C_{00}^2(\tau) = \overline{Y_2^0[\Omega(t)]Y_2^0[\Omega(t+\tau)]}. \quad (3.36)$$

Bei einer isotropen Rotation eines starren Rotators kann sie ausgedrückt werden durch

$$C_{00}^2(\tau) = \frac{1}{5} \exp(-\tau/\tau_c). \quad (3.37)$$

Die Korrelationszeit τ_c ist näherungsweise die Zeit, die ein Molekül braucht, um sich einmal um sich selbst zu drehen. Sie ist abhängig von der Größe des Moleküls R , der Viskosität des Lösungsmittels η und der Temperatur T . In erster Näherung kann sie durch die Debye-Gleichung [30] beschrieben werden

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta R^3}{3k_B T}. \quad (3.38)$$

Typischerweise liegt sie in der Größenordnung von Picosekunden für sehr kleine Moleküle, bis hin zu Nanosekunden für biologische Makromoleküle in wässrigen Lösungen.

Die entsprechende spektrale Dichtefunktion für einen starren Rotator ist

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{(1 + \omega^2\tau_c^2)}. \quad (3.39)$$

Sie hat demnach die Form einer Lorentzlinie. Der typische Verlauf $J(\omega)$ gegen ω aufgetragen ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Für $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ ist $J(\omega)$ konstant und nimmt stark ab, wenn $\omega^2\tau_c^2 \approx 1$ ist. Ist die Eigenrotation des Moleküls schnell genug, so daß $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$, so entspricht dies dem "extreme-narrowing" und $J(\omega) \approx J(0)$. Im Falle von langsamen Eigenrotationen, d.h. $\omega^2\tau_c^2 \gg 1$, ist $J(\omega) \propto \omega^{-2}$. Das System befindet sich im sogenannten Spin-Diffusions-Limit.

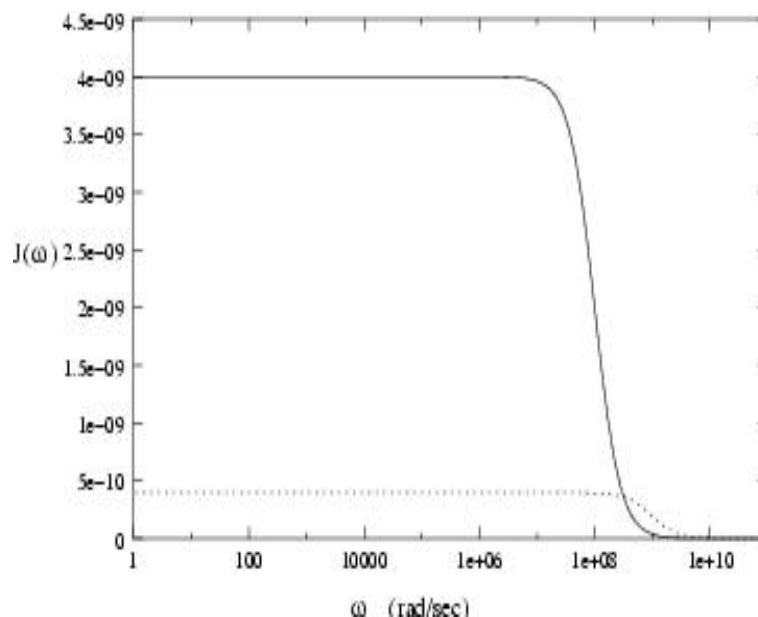


Abbildung 3.1: Spektrale Dichtefunktion eines starren Rotators. Dargestellt sind die Berechnungen für eine Korrelationszeit von $\tau_c = 1.0 \cdot 10^{-9}$ (---) und $\tau_c = 1.0 \cdot 10^{-8}$ (—). Sekunden.

3.1.4 Relaxationsmechanismen

Im folgenden soll eine kurze Beschreibung der verschiedenen Relaxationsmechanismen folgen, wobei lediglich die effizientesten in Betracht gezogen werden: intramolekulare magnetische dipolare Relaxation, Relaxation durch anisotrope chemische Verschiebung (im folgenden als CSA - **C**hemical **S**hift **A**nisotropy abgekürzt) und quadrupolare Relaxation [4, 11, 29, 30, 33]. Sind die Korrelationszeit des Moleküls und seine dreidimensionale geometrische Anordnung bekannt, so lassen sich die Relaxationsraten relativ einfach berechnen.

3.1.5 Intramolekulare dipolare Relaxation

Jeder magnetische Kern eines Moleküls erzeugt ein magnetisches Dipolfeld, welches proportional zum magnetischen Moment dieses Kerns ist. Rotiert nun das Molekül in Lösung, so fluktuiert das magnetische Dipolfeld und stellt einen Relaxationskanal für Spins in der näheren Umgebung dar. Die Effizienz der Dipol-Dipol-Relaxation ist abhängig von den Kernmomenten der beteiligten Kerne und proportional zum Inversen der 6-ten Potenz des Abstands der beiden miteinander wechselwirkenden Kerne. Es ist demnach auch möglich, über die dipolare Relaxation die Entfernung von Kernen zueinander zu bestimmen.

Da Protonen ein starkes gyromagnetisches Moment haben, stellt die Dipol-Dipol-Relaxation den effizientesten Relaxationsmechanismus für Protonen dar. Die Berechnung der Relaxationsraten erfolgt über Gleichung (3.22) unter Anwendung der für die dipolare Relaxation relevanten Tensoroperatoren, die in Tabelle 3.3 aufgeführt sind.

3.1.6 Relaxation durch chemische Verschiebungsanisotropie

Die chemische Verschiebung spiegelt die elektronische Umgebung der verschiedenen Kerne wider. Durch das externe Magnetfeld erzeugte Bewegungen der Elektronen führen wiederum zu

q	p	A_{2p}^q	$A_{qp}^{-q} = A_{2p}^q \dagger$	ω_p
0	0	$(2/\sqrt{6})I_z S_z$	$(2/\sqrt{6})I_z S_z$	0
0	1	$-1/(2/\sqrt{6})I^+ S^-$	$-1/(2/\sqrt{6})I^- S^+$	$\omega_I - \omega_S$
1	0	$-(1/2)I_z S^+$	$(1/2)I_z S^-$	ω_S
1	1	$-(1/2)I^+ S_z$	$(1/2)I^- S_z$	ω_I
2	0	$(1/2)I^+ S^+$	$(1/2)I^- S^-$	ω_I

Tabelle 3.3: Tensoroperatoren der dipolaren Wechselwirkung.

einem sekundären Magnetfeld. Je nachdem führt dieses sekundäre Magnetfeld zu einer Verstärkung oder Abschwächung des externen Magnetfeldes. Man spricht dabei von der Kernabschirmung. Im allgemeinen ist die Ladungsverteilung der Elektronen in einem Molekül nicht isotrop. Jeder Kern erfährt sein eigenes, lokales Magnetfeld. Fluktuationen dieser lokalen Magnetfelder aufgrund der Rotation der Moleküle führen zum sogenannten CSA-Relaxationsmechanismus⁴. Die Abschirmung jedes einzelnen Kerns durch die ihn umgebene Ladungsverteilung der Elektronen wird in Form eines Tensors zweiten Rangs durch eine 3×3 Matrix beschrieben. Im Koordinaten-Hauptachsensystem ist diese Matrix diagonal mit den Hauptwerten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} . Ist das Molekül so angeordnet, daß die k -te Achse parallel zur z -Achse des statischen Magnetfeldes steht, so ergibt sich das "Netto-Magnetfeld" des Kerns zu

$$B = (1 - \sigma_{kk})B_0. \quad (3.40)$$

In isotropen Lösemitteln rotiert das Molekül sehr schnell um sich selbst und damit auch der Abschirmungstensor. Unter diesen Bedingungen entspricht die Resonanzfrequenz eines Kerns einer Mittelung gemäß

$$\omega = \gamma(1 - \sigma)B_0 \quad \text{mit} \quad \sigma = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3. \quad (3.41)$$

Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) ist definiert durch

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})/2. \quad (3.42)$$

Die Relaxationsraten R_1 und R_2 ergeben sich unter der Annahme eines axialsymmetrischen Tensors, d.h. $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$ zu

$$R_1 = (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \omega_I^3 / 3J(\omega_I) \quad (3.43)$$

$$R_2 = (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \omega_I^3 / 18\{4J(0) + 3J(\omega_I)\}, \quad (3.44)$$

mit $\sigma_{\parallel} = \sigma_{zz}$ und $\sigma_{\perp} = \sigma_{xx}$.

⁴Chemical Shift Anisotropy

q	p	A_{2p}^q	$A_{2p}^{-q} = A_{2p}^{q\dagger}$	ω_p
0	0	$(2/\sqrt{6})I_z$	$(2/\sqrt{6})I_z$	0
1	0	$-(1/2)I^+$	$(1/2)I^-$	ω_I

Tabelle 3.4: Tensoroperatoren bei Relaxation durch CSA

q	p	A_{2p}^q	$A_{2p}^{-q} = A_{2p}^{q\dagger}$	ω_p
0	0	$(1/2\sqrt{6})\{4I_z^2 - I^+I^- - I^-I^+\}$	$(1/2\sqrt{6})\{4I_z^2 - I^+I^- - I^-I^+\}$	0
1	0	$-(1/2)\{I_zI^+ + I^+I_z\}$	$-(1/2)\{I_zI^- + I^-I_z\}$	ω_I
2	0	$(1/2)I^+I^+$	$(1/2)I^-I^-$	$2\omega_I$

Tabelle 3.5: Tensoroperatoren der quadrupolaren Relaxation

3.1.7 Quadrupolare Relaxation

Kerne mit einem Kernspin größer 1 besitzen ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Das Kernquadrupolmoment ist abhängig von der Ladungsverteilung der einzelnen Nukleonen des Kerns und entspricht der Abweichung von der sphärischen Ladungsverteilung. Die Wechselwirkung dieses Quadrupolmoments mit einem oszillierenden elektrischen Feldgradienten führt zu Relaxation. Die Quadrupolare Relaxation ist ein sehr effektiver Mechanismus, der sich in hohen Linienbreiten der Spektren von Kernen mit Quadrupolmoment bemerkbar macht. Die Linienbreite liegt dabei im kHz Bereich.

Analog zum CSA-Relaxation wird der elektrische Feldgradient ebenfalls in einem Tensor zweiten Rangs dargestellt.

3.2 Beschreibung eines Reaktionsnetzwerkes in der klassischen Kinetik

Zum leichteren Verständnis der späteren Herleitung der Dichtematrix bei chemisch austauschenden Spezies soll zunächst auf die Beschreibung von Reaktionsnetzwerken in der klassischen Kinetik eingegangen werden.

Angenommen es nehmen J Moleküle der Art A_j nehmen an L Reaktion teil, bei denen sowohl Hin- als auch Rückreaktion berücksichtigt werden. Unter der weiteren Annahme, daß sich das System nicht im chemischen Gleichgewicht befindet, sind Hin- und Rückreaktionen als getrennte Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionskonstanten zu betrachten [34, 35]. Die Hinreaktionen werden mit $l = 1, 2, \dots, L$ und die Rückreaktionen mit $l = L + 1, L + 2, \dots, 2L$ bezeichnet.

Die Stöchiometrie des Reaktionssystems kann dann durch ein System von $2L$ linearen Glei-

chungen beschrieben werden

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{N} = 0, \quad (3.45)$$

mit $\tilde{\mathbf{A}}$ als Zeilenvektor der J Teilchen A_j und der stöchiometrischen Matrix \mathbf{N} der Größe $J \times 2L$. Die Elemente v_{jl} der Matrix \mathbf{N} entsprechen dabei den stöchiometrischen Koeffizienten von A_j in der Reaktion l . Die explizite Schreibweise von Gleichung (3.45) ist

$$\begin{aligned} v_{11}A_1 + v_{21}A_2 + \cdots + v_{J1}A_J &= 0 \\ v_{12}A_1 + v_{22}A_2 + \cdots + v_{J2}A_J &= 0 \\ &\vdots \\ v_{1,2L}A_1 + v_{2,2L}A_2 + \cdots + v_{J,2L}A_J &= 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Das Fortschreiten einer Reaktion l wird durch die Reaktionszahl $\xi_l(t)$ ausgedrückt und in Mol pro Liter angegeben. Mit dem Vektor $\xi(t)$, bestehend aus allen $2L$ Reaktionszahlen, kann die Zeitabhängigkeit der Konzentration, zusammengefaßt im Konzentrationsvektor $[\mathbf{A}](t)$, auf folgende Weise beschrieben werden

$$[\mathbf{A}](t) = [\mathbf{A}](0) + \mathbf{N}\xi(t). \quad (3.47)$$

Die Änderung der Konzentration ist dann durch die zeitliche Ableitung gegeben

$$[\dot{\mathbf{A}}](t) = \mathbf{N}\dot{\xi}(t). \quad (3.48)$$

Jedes Element des Vektors $\dot{\xi}(t)$, also $\dot{\xi}_l(t)$, entspricht dabei der Reaktionsrate der Reaktion l , angegeben in Mol pro Liter pro Sekunde.

In der stöchiometrischen Matrix unterscheidet man Reaktanden und Produkte. Für die Reaktanden sind die stöchiometrischen Koeffizienten v_{jl} negativ, für die der Produkte positiv. Es ist demnach sinnvoll, alle positiven Koeffizienten v_{jl}^+ in einer Matrix \mathbf{N}^+ und den Betrag der negative Koeffizienten $|v_{jl}^-|$ in einer Matrix \mathbf{N}^- anzuordnen. So gilt für die stöchiometrische Matrix

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}^+ - \mathbf{N}^- \quad (3.49)$$

Jede Reaktionsrate $\dot{\xi}_l(t)$ einer Reaktion l hängt in einer charakteristischen Weise von der Konzentration $[A]_j$ ab. Sie läßt sich über das Massenwirkungsgesetz ausdrücken

$$\dot{\xi}_l = k_l \prod_{j=1}^J [A_j]^{v_{jl}^l}. \quad (3.50)$$

k_l ist die Reaktionskonstante der Reaktion l .

Durch Substitution von (3.50) in Gleichung (3.48) erhält man ein System von nichtlinearen Differentialgleichungen für die J Komponenten bzw. für die $2L$ Reaktionszahlen.

Die Lösung dieser Differentialgleichungen ist nicht trivial und läßt sich nur in einfachen Fällen analytisch vollziehen. Bei komplizierteren Systemen ist eine Lösung nur über numerische Integration, oder durch die Annahme von vereinfachten Bedingungen möglich.

Als Beispiel sei hier die Kinetik eines Prozesses erster Ordnung beschrieben. Die Reaktionsrate $\dot{\xi}_{jr}$, die die Spezies A_j in A_r überführt, ist proportional zur Konzentration des Reaktanden $[A_j]$. Für sie gilt $\dot{\xi}_{jr} = k_{jr}[A_j]$. Die Zeitabhängigkeit der Konzentration ist dann gegeben durch

$$\frac{d}{dt}[A_j](t) = - \left(\sum_{r \neq j} k_{jr} \right) [A_j](t) + \sum_{r \neq j} k_{rj}[A_r](t). \quad (3.51)$$

Über die Definition der Matrixelemente

$$\begin{aligned} K_{jr} &= k_{rj}, \quad r \neq j \\ K_{jj} &= -\sum_{r \neq j} k_{jr} \end{aligned} \quad (3.52)$$

der kinetischen Matrix \mathbf{K} der Dimension $J \times J$ kann Gleichung (3.51) geschrieben werden als

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{A}] = \mathbf{K}[\mathbf{A}] \quad (3.53)$$

mit der Lösung

$$[\mathbf{A}](t) = e^{\mathbf{K}t}[\mathbf{A}](0). \quad (3.54)$$

3.3 Klassische Berechnung von NMR-Spektren

Die Effekte chemischen Austauschs bei Spinsystemen ohne eine Spin-Spin-Kopplung können klassisch durch modifizierte Blochsche Gleichungen beschrieben werden. Man spricht hierbei auch von den McConnell Gleichungen [36]. Die prinzipielle Vorgehensweise soll hier für eine Kinetik erster Ordnung unter Berücksichtigung der Relaxation verdeutlicht werden.

Die zeitliche Entwicklung isolierter Spins läßt sich ohne Berücksichtigung von Austauschprozessen über die konventionellen Blochschen Gleichungen beschreiben. Für die Magnetisierung \mathbf{M}_j des j -ten Kerns gilt

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M}_j(t) = \gamma(1 - \sigma_j)\mathbf{M}_j(t) \times \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}_j\{\mathbf{M}_j(t) - \mathbf{M}_{j0}\}. \quad (3.55)$$

Hierbei ist σ_j die Konstante der chemischen Verschiebung des Kerns, \mathbf{B} der Vektor des Magnetfeldes und \mathbf{R}_j die Relaxationsmatrix der entsprechenden Komponente

$$\mathbf{R}_j = \begin{pmatrix} 1/T_{2j} & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_{2j} & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_{1j} \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

mit den transversalen und longitudinalen Relaxationskonstanten T_{2j} und T_{1j} .

Findet in einem System von zwei oder mehreren Kernen ein chemischer Austausch statt, so werden die Differentialgleichungen (3.55) der verschiedenen beteiligten Kerne j , die die einzelnen Magnetisierungen der Kerne beschreiben, miteinander gekoppelt. Es ergibt sich für die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung des Kerne j

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M}_j(t) = \gamma(1 - \sigma_j)\mathbf{M}_j(t) \times \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}_j\{\mathbf{M}_j(t) - \mathbf{M}_{j0}\} + \sum_r K_{jr}\mathbf{M}_r(t). \quad (3.57)$$

Die verschiedenen Werte K_{jr} bilden die kinetische Matrix \mathbf{K} . Ihre Elemente sind gegeben durch (3.52).

Im thermischen Gleichgewicht ist die z -Magnetisierung M_{j0} proportional zur Konzentration $[A_j](t)$

$$M_{j0}(t) = M_0 \frac{[A_j](t)}{\sum_k [A_k]}. \quad (3.58)$$

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der transversalen und longitudinalen Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem, so lassen sich diese beiden Komponenten unabhängig voneinander beschreiben mit

$$\frac{d}{dt}M_j^+ = \left(i\Omega_j - \frac{1}{T_{2j}} \right) M_j^+ + \sum_r K_{jr} M_r^+, \quad (3.59)$$

$$\frac{d}{dt}M_{jz} = -\frac{1}{T_{1j}}(M_{jz} - M_{j0}(t)) + \sum_r K_{jr} M_{rz}, \quad (3.60)$$

mit $M_j^+ = M_{jx} + iM_{jy}$ und der Frequenz der chemischen Verschiebung $\Omega_j = -\gamma(1 - \sigma_j)B_0$. Werden alle beteiligten Kerne berücksichtigt, so werden die einzelnen Magnetisierungskomponenten M_j^+ , M_{jz} und M_{j0} in Form verschiedener Gesamtmagnetisierungsvektoren \mathbf{M}^+ , \mathbf{M}_z und \mathbf{M}_0 zusammengefaßt. In Matrixform gilt dann

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M}^+(t) = \mathbf{L}^+\mathbf{M}^+(t), \quad (3.61)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M}_z(t) = \mathbf{L}\{\mathbf{M}_z(t) - \mathbf{M}_0(t)\} + \mathbf{K}\mathbf{M}_0(t). \quad (3.62)$$

In den Matrizen \mathbf{L}^+ und \mathbf{L} sind Präzession, Relaxation und Kinetik enthalten. Sie sind definiert durch

$$\mathbf{L}^+ = i\mathbf{\Omega} - \mathbf{\Lambda} + \mathbf{K}, \quad (3.63)$$

$$\mathbf{L} = -\{\mathbf{R} + \mathbf{K}\}. \quad (3.64)$$

Die Elemente der Diagonalmatrix $\mathbf{\Omega}$ entsprechen den Frequenzen der chemischen Verschiebungen, $\mathbf{\Lambda}$ stellt die transversale Relaxation mit den Matrixelementen $\lambda_{ij} = \delta_{ij}T_{2j}^{-1}$ und \mathbf{R} die longitudinale Relaxationsmatrix dar.

So wird z.B. die zeitliche Entwicklung der transversalen Magnetisierung dreier Kerne beschrieben durch

$$\begin{pmatrix} \dot{M}_1^+ \\ \dot{M}_2^+ \\ \dot{M}_2^+ \end{pmatrix} = \left\{ i \begin{pmatrix} \Omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} T_{2(1)}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_{2(2)}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_{2(3)}^{-1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -k_{12} - k_{13} & k_{23} & k_{31} \\ k_{12} & -k_{21} - k_{23} & k_{32} \\ k_{13} & k_{23} & -k_{31} - k_{32} \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} M_1^+ \\ M_2^+ \\ M_2^+ \end{pmatrix}. \quad (3.65)$$

Durch Fouriertransformation kann das entsprechende NMR-Spektrum erzeugt werden.

3.4 Quantenmechanische Beschreibung der Kinetik

Existiert zwischen den diversen Kernspins eine skalare Kopplung, so ist die Beschreibung durch die modifizierten Blochschen Gleichungen nicht mehr gültig. Im folgenden soll die Beschreibung austauschender Systeme durch den Dichtematrixformalismus [37] dargelegt werden.

Gegeben seien ein System von J verschiedenen, molekularen Spezies A_j , die durch L chemische Reaktionen miteinander gekoppelt sind. Dann gilt für die Dichtematrix der j -ten Komponente

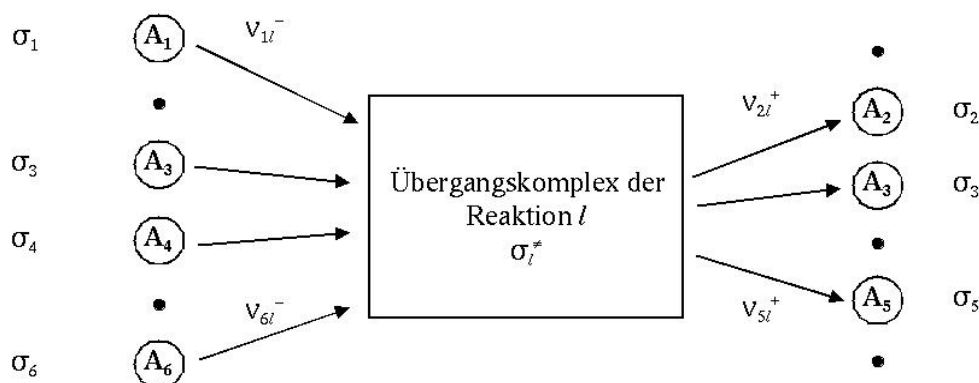


Abbildung 3.2: Schema des Übergangskomplexes

des Systems nach [34]

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_j = & -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j - \sigma_{j0}\} - \frac{\sigma_j}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \dot{\xi}_l \\ & + \frac{1}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \dot{\xi}_l \operatorname{tr}^{(j)} \left\{ R_l \bigotimes_{k=1}^J (\sigma_k)^{\otimes v_{kl}^-} R_l^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Die molekulare Spezies j wird beschrieben durch ihre Dichtematrix σ_j , ihren Hamiltonoperator \mathcal{H}_j und durch den Relaxationssuperoperator $\hat{\Gamma}_j$. Der dritte Term von Gleichung (3.66) beschreibt den Verlust der Dichtematrix σ_j aufgrund von chemischen Reaktionen, an denen das Molekül A_j als ein Reaktand beteiligt ist. Da es sich bei σ_j um normierte Operatoren handelt ($\operatorname{tr} \sigma_j = 1$), müssen die Reaktionsraten $\dot{\xi}_l$ durch die Konzentration $[A_j]$ dividiert werden, um die Änderung von σ_j zu erhalten (Desweiteren erscheint im dritten Term v_{jl}^+ anstelle von v_{jl}^-).

Der letzte Term der Gleichung (3.66) beschreibt die Zunahme von σ_j aufgrund der chemischen Reaktionen, die das Molekül A_j erzeugen. Dabei repräsentiert

$$\bigotimes_{k=1}^J (\sigma_k)^{\otimes v_{kl}^-} = \sigma_l^{\neq}, \quad (3.67)$$

die Dichtematrix des Übergangskomplexes von Reaktion l im Liouville Wechselwirkungsraum, der über das direkte Produkt des Liouville-Raumes aller beteiligten Systeme k , die an der Reaktion als Reaktanden teilnehmen, gebildet wird. Eine schematische Darstellung des Übergangskomplexes zeigt Abbildung 3.2. $v_{kl}^- = \frac{1}{2}\{|\nu_{kl}| - \nu_{kl}\}$ ist hierbei nur für Reaktanden ungleich Null, d.h. nur für die Spezies mit einem negativen stöchiometrischen Koeffizienten.

R_l ist der Anordnungsoperator, der die Dichtematrix der Reaktanden von Reaktion l in den entsprechende Dichtematrix des Produktes transformiert [38]. Um den Beitrag an σ_j zu erhalten, wird die Spur der transformierten Matrix über alle Unterräume ermittelt mit Ausnahme des Raumes des Moleküls A_j . Wie auch beim dritten Term der Gleichung (3.66) geht auch hier die Multiplikation von $v_{jl}^+ \dot{\xi}_l$ und die Division durch die Konzentration $[A_j]$ ein.

Die nichtlineare Gleichung (3.66) des Dichteoperators ist allgemein gültig und beinhaltet keine Näherungen. Bei Raumtemperatur ist die Abweichung von der Einheitsmatrix, d.h. von der

Gleichverteilung der Energieniveaus, sehr gering. Gleichung (3.66) kann dann durch die Definition der Abweichung $\sigma'_k(t)$ von der Einheitsmatrix linearisiert werden [39, 40]

$$\sigma_k(t) = \frac{\mathbf{E}_k}{\text{tr}\{\mathbf{E}_k\}} + \sigma'_k(t) \quad (3.68)$$

Eingesetzt in Gleichung (3.66) und unter Vernachlässigung aller Terme höherer Ordnung folgt

$$\dot{\sigma}'_j = -i[\mathcal{H}_j, \sigma'_j] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma'_j - \sigma'_{j0}\} - \frac{\sigma'_j}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \dot{\xi}_l(t) \quad (3.69)$$

$$+ \frac{1}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \dot{\xi}_l(t) \text{tr}^{(j)} \left\{ R_l \bigoplus_{k=1}^J \sigma'_k(t) \bigoplus^{v_{kl}} R_l^{-1} \right\} \quad (3.70)$$

Im folgenden wird ' bei der Bezeichnung der Dichtematrix weggelassen.

Unter der Annahme, daß die Spinfunktionen der verschiedenen Moleküle nicht miteinander korrelieren, können die einzelnen Systeme getrennt voneinander betrachtet werden. Das Gesamtsystem der J individuellen Dichtematrizen σ_j wird in über die direkte Summe in Form eines zusammengesetzten "composite" Dichteoperators σ^c kombiniert.

$$\sigma^c(t) = \bigoplus_{j=1}^J \sigma_j(t). \quad (3.71)$$

σ^c stellt dabei einen Vektor im "composite" Liouville-Raum \mathcal{L}^c dar, der über die direkte Summe der Liouville-Räume der einzelnen Moleküle definiert ist

$$\mathcal{L}^c = \bigoplus_{j=1}^J \mathcal{L}_j. \quad (3.72)$$

Die Dimension des Liouville-Composite-Raumes ist $d^c = \sum_{j=1}^J d_j$.

Der "composite" Liouville-Raum ist gegenüber dem Liouville-Raum des direkten Produktes \mathcal{L} dimensional stark verringert, was für die Lösung der Master-Gleichung von entscheidender Bedeutung ist [41].

Die konventionelle Darstellung der Master-Gleichung erfolgt in Form von Matrizen der Operatoren bzw. Superoperatoren. Die composite-Dichtematrix σ^c wird in Form eines Spaltenvektors angeordnet, wie z.B. in Abbildung 2.5 zu sehen ist. Die Master-Gleichung kann dann geschrieben werden als

$$\frac{d}{dt} \sigma^c = \{-i \hat{\mathcal{H}}_0^c - \hat{\Gamma}^c + \hat{\Xi}^c\} \sigma^c + \hat{\Gamma}^c \sigma_0^c. \quad (3.73)$$

Die Struktur der Master-Gleichung ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Hamilton-Superoperatormatrix, sowie die Matrix des Relaxationssuperoperators setzen sich über die direkte Addition der Matrizen der Superoperatoren der einzelnen Komponenten zusammen. Der Austauschsuperoperator $\hat{\Xi}^c$ hingegen hat keine Blockstruktur. Er "vermittelt" zwischen den verschiedenen Dichtematrizen σ_j .

Die Master-Gleichung für die einzelnen Komponenten des Systems hat die Form

$$\dot{\sigma}_j(t) = -i \hat{\mathcal{H}}_j \sigma_j(t) - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j(t) - \sigma_{j0}\} + \hat{\Xi}_j(t) \sigma^c(t), \quad (3.74)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \sigma^c = -i \left(\begin{matrix} \text{Block} & & \\ & \text{Block} & \\ & & \text{Block} \end{matrix} - \begin{matrix} \text{Block} & & \\ & \text{Block} & \\ & & \text{Block} \end{matrix} + \begin{matrix} \Xi_1 & & \\ & \Xi_2 & \\ & & \Xi_3 \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \sigma^c + \begin{pmatrix} \text{Block} & & \\ & \text{Block} & \\ & & \text{Block} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \sigma_0^c$$

Abbildung 3.3: Bildliche Darstellung der Master-Gleichung. Die Dichtematrix ist in Form eines Spaltenvektors angeordnet. Hamilton- und Relaxationssuperoperator haben eine diagonale Blockform, sie wirken nur auf die Dichtematrix ihres "eigenen" Moleküls. Die Austauschmatrix hat sowohl Diagonal- als auch Nichtdiagonalelemente

wobei für den Austauschsuperoperator des j -ten Systems gilt

$$\begin{aligned} \hat{\Xi}_j(t) \sigma^c(t) &= -\frac{1}{[A_j](t)} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \dot{\xi}_l(t) \sigma_j(t) \\ &+ \frac{1}{[A_j](t)} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \dot{\xi}_l(t) \text{tr}^{(j)} \left\{ R_l \bigoplus_{k=1}^J \sigma_k(t) \oplus^{v_{kl}} R_l^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Der vollständige Austauschsuperoperator $\hat{\Xi}^c$ ergibt sich dann aus der Aufsummierung der Austauschsuperoperatoren der einzelnen Systeme

$$\hat{\Xi}^c = \sum_{j=1}^J \hat{\Xi}_j. \quad (3.76)$$

Befindet sich das System nicht im chemischen Gleichgewicht, ist der Austauschsuperoperator zeitabhängig $\hat{\Xi}^c(t)$.

3.4.1 Austauschsuperoperator für Reaktionen 1.Ordnung

Für Reaktionen erster Ordnung bzw. pseudo erster Ordnung läßt sich eine vereinfachte Form des Austauschsuperoperators aufstellen. Entsprechend Gleichung (3.52) kann das System über die konstanten Raten k_{jr} beschrieben werden. Für die von der Konzentration unabhängige Dichtematrix folgt

$$\dot{\sigma}_j = -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j] - \hat{\Gamma}_j \{ \sigma_j - \sigma_{j0} \} + \sum_{r \neq j} \frac{[A_r](t)}{[A_j](t)} k_{rj} \{ R_{rj} \sigma_r R_{rj}^{-1} - \sigma_j \}. \quad (3.77)$$

Die einzelnen Komponenten des Austauschsuperoperators sind folglich definiert durch

$$\begin{aligned} \Xi(t)_{j\alpha\alpha', s\beta\beta'} &= (1 - \delta_{js}) k_{sj} \frac{[A_s](t)}{[A_j](t)} (R_{sj})_{\alpha\beta} (R_{sj}^{-1})_{\beta'\alpha'} \\ &- \delta_{js} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha'\beta'} \left(\sum_{r \neq j} k_{rj} \frac{[A_r](t)}{[A_j](t)} \right). \end{aligned} \quad (3.78)$$

Für Reaktionen erster Ordnung bleibt der Austauschsuperoperator zeitunabhängig. Im chemischen Gleichgewicht läßt sich Gleichung (3.77) weiter vereinfachen. Unter Verwendung der Bedingung des chemischen Gleichgewichts $[A_r]k_{rj} = [A_j]k_{jr}$ ist

$$\dot{\sigma}_j = -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j - \sigma_{j0}\} + \sum_{r \neq j} k_{jr}\{R_{rj}\sigma_r R_{rj}^{-1} - \sigma_j\}. \quad (3.79)$$

Für Reaktionen, die nicht im chemischen Gleichgewicht stattfinden, läßt sich ebenfalls ein zeitunabhängiger Austauschsuperoperator erstellen. Dies geschieht über die Definition eines konzentrationsabhängigen Dichteoperators

$$\sigma_j^\square = [A_j]\sigma_j. \quad (3.80)$$

Die zeitliche Entwicklung von σ_j und σ_j^\square ist unterschiedlich. Betrachtet man ihre zeitlichen Ableitungen, so gilt

$$\dot{\sigma}_j^\square = [A_j]\dot{\sigma}_j + [\dot{A}_j]\sigma_j. \quad (3.81)$$

Mit dieser Definition der konzentrationsabhängigen Dichtematrix findet man

$$\dot{\sigma}_j^\square = -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j^\square] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j^\square - \sigma_{j0}^\square\} + \sum_{r \neq j} \{k_{rj}R_{rj}\sigma_r^\square R_{rj}^{-1} - k_{jr}\sigma_j^\square\} \quad (3.82)$$

für die Beschreibung von Reaktionen erster Ordnung. Sie läßt sich im Gegensatz zu Gleichung (3.77) ohne Probleme integrieren und ist analog zu den modifizierten Blochschen Gleichungen aus Kapitel 3.3.

Kapitel 4

Simulationsprogramm Dypas2

Zur Untersuchung von NMR-Spektren ist es wünschenswert, experimentell aufgenommene NMR-Spektren mit theoretisch erwarteten vergleichen zu können. Zudem ist es auch von Vorteil zu wissen, wie einzelne Signalintensitäten des Systems sich mit der Zeit entwickeln. Auf diese Weise ist es auch möglich, Vorhersagen über die zeitliche Entwicklung des untersuchten Systems zu machen und Experimente bzgl. verschiedener Parameter zu optimieren.

Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit das Simulationsprogramm Dypas2 entwickelt. Dypas2 stellt eine Weiterentwicklung des Simulationsprogrammes Dypas von Timo Reiss [42] dar und wurde unter der C++-Klassenbibliothek GAMMA von Scott A. Smith erstellt [7].

Dypas2 bietet eine Vielzahl von Simulationsarten und erlaubt die Berechnung von Polarisationsmustern bzw. zeitlichen Intensitätsverläufen von Spektren, aufgenommen während der Hydrierung entweder mit Parawasserstoff oder mit Orthodeuterium. Zudem können verschiedene Randbedingungen der Hydrierung mit in Betracht gezogen werden, z.B. die Abhängigkeit der Polarisationsmuster von der Feldstärke, in der die Hydrierung stattfindet, sprich unter PASADENA- oder ALTADENA-Bedingungen.

Die Kinetik der zu untersuchenden Reaktionen kann in Dypas2 mit Hilfe eines Austauschsuperoperators [43] in die Berechnung mit einbezogen werden, wobei vorausgesetzt wird, daß es sich dabei um eine Reaktion erster oder pseudo erster Ordnung handelt. Dypas2 ist dabei nicht auf eine einzige Hydrieroute beschränkt, sondern bietet die Möglichkeit, konkurrierende Hydrieroute, z.B. cis- oder trans-Hydrierung sowie Folgereaktionen zu berücksichtigen. Wenn gewünscht, können auch Relaxationseffekte oder der NOE [4] in die Berechnungen mit einbezogen werden.

Der Polarisationstransfer von Parawasserstoff auf einen beliebigen Heterokern läßt sich ebenfalls mit Dypas2 simulieren. Zum einen ist es möglich, das Polarisationsmuster des resultierenden Spektrums zu berechnen, zum anderen bietet Dypas2 die Möglichkeit, Intensitäten in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern der Pulsfolgen berechnen zu lassen. Die richtige Wahl der verschiedenen Delays ist bei der Durchführung von Pulsfolgen, die zum Polarisationstransfer dienen, ein kritischer Faktor. Ist sie in einfachen System noch anhand einfacher Formeln zu berechnen, ist dies in Spinsystemen mit mehrerer Kernen nicht mehr trivial. Als Pulsfolgen stehen unter anderem PH-INEPT, INEPT+, INEPT+ $\pi/4$ und PH-INADEQUATE zur Verfügung [22].

4.1 Funktionsweise

Das Simulationsprogramm Dypas2 basiert auf dem Spindichtematrixformalismus, d.h. jeder für die Berechnung der NMR-Spektren relevante Operator wird in Form einer Matrix dargestellt, wie in in Kapitel 2 und 3 beschrieben. Die Berechnung von NMR-Spektren erfolgt dann nach dem in Abbildung 4.1 dargestellten Schema:

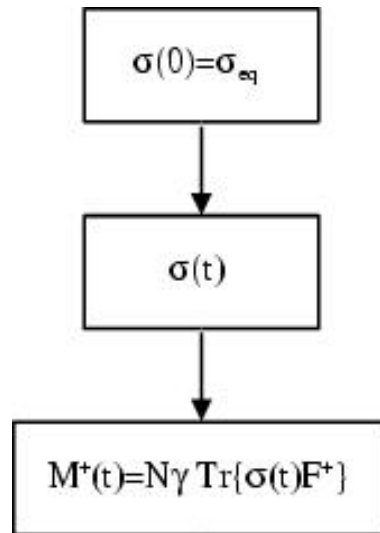


Abbildung 4.1: Prinzipieller Ablauf einer Simulation: Aufstellen der Dichtematrix $\sigma(0)$, Berechnung der zeitlichen Entwicklung, Berechnung der Magnetisierung in xy -Ebene.

Zunächst erfolgt die Aufstellung der Startdichtematrix $\sigma(0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$. In ihr spiegeln sich die verschiedenen Anfangsbedingungen des NMR-Experimentes wider, d.h. ob die Energieniveaus z.B. nach der Boltzmann-Verteilung besetzt sind oder gemäß den Bedingungen eines PASADENA oder ALTADENA Experimentes wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben.

Ausgehend von dieser Startdichtematrix wird die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix $\sigma(t)$ mit Hilfe der Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung (2.84) berechnet. Dazu erfolgt eine Unterteilung dieser Berechnung in verschiedene Segmente. Jedes Segment ist dabei bestimmt durch seine Dauer τ und den während dieser Zeit τ wirkenden Hamiltonoperator. Die unterschiedlichen Segmente stehen dabei für die unterschiedlichen Phasen eines NMR-Experimentes wie z.B. Pulse oder Entwicklungszeiten. Zusammengefaßt entsprechen sie einem vollständigem NMR-Experiment bzw. einer Pulsfolge.

Hier sei beispielhaft die Entwicklung der Dichtematrix während eines y -Pulses der Dauer τ_1 und der Stärke ω und einer anschließenden Entwicklung des Offsets Ω für die Zeit τ_2 angeführt. Als Startdichtematrix wurde $\sigma(0) = I_z$ gewählt

$$\begin{aligned}
 \sigma(0) &\xrightarrow{\omega\tau_1 I_y} I_x \cos \omega\tau_1 + I_y \sin \omega\tau_1 = \sigma(\tau_1) \\
 \sigma(\tau_1) &\xrightarrow{\Omega\tau_2 I_z} I_x \cos \omega\tau_1 \cos \Omega\tau_2 + I_y \cos \omega\tau_1 \sin \Omega\tau_2 + \\
 &\quad I_y \sin \omega\tau_1 \cos \Omega\tau_2 - I_x \sin \omega\tau_1 \sin \Omega\tau_2 \\
 &= \sigma(\tau_1 + \tau_2).
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Jede Pulssequenz eines NMR-Experimentes schließt in der Regel mit der Aufnahme des FID (Free Induction Decay). Dazu wird mit Hilfe einer Induktionsspule die sich zeitlich ändernde

Magnetisierung in der xy -Ebene detektiert. Zur Simulation eines NMR-Spektrums geht man analog vor. Nach der Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix während der Pulssequenz erfolgt die Berechnung der Magnetisierung in der xy -Ebene mit Hilfe des Erwartungswertes zum Operator $F^+ = \sum_{j=1}^N I_{jx} + iI_{jy}$. Für die makroskopische Magnetisierung $M^+(t)$ gilt dann mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ und der Zahl der Spins pro Einheitsvolumen N

$$M^+(t) = N\gamma \text{Tr}\{\sigma(t)F^+\}. \quad (4.2)$$

Sie entspricht dem experimentell detektierten FID. Die Fourier-Transformation von $M^+(t)$ ergibt das zu berechnende NMR-Spektrum.

Bei der Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix lassen sich zwei Fälle unterscheiden, die für die Umsetzung in ein Computerprogramm von essentieller Bedeutung sind:

1. Es wird keine Kinetik oder Relaxation berücksichtigt.
2. Kinetik und oder Relaxation werden über Superoperatoren in die Berechnung mit einbezogen.

Im ersten Fall ist die allgemeine Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung gegeben durch

$$\sigma(\tau) = \exp(-i\mathcal{H}\tau)\sigma(0)\exp(i\mathcal{H}\tau). \quad (4.3)$$

Die Berechnung findet ausschließlich mit Operatoren des Liouville-Raumes statt.

Im zweiten Fall erfolgt die Berücksichtigung von Relaxation und/oder Kinetik mit Hilfe von Superoperatoren wie in Kapitel 3 beschrieben. Allgemein hat die Liouville-von Neumann Gleichung dann die Form

$$\frac{d}{dt}\sigma(t) = (-i\hat{\mathcal{H}} - \hat{\Gamma} + \hat{\Xi})\sigma(0), \quad (4.4)$$

wobei $\hat{\mathcal{H}}$ der Hamiltonsuperoperator, $\hat{\Gamma}$ der Relaxationssuperoperator und $\hat{\Xi}$ der Austauschsuperoperator ist. Die Lösung dieser allgemeinen Liouville-von Neumann Gleichung erfolgt mit Hilfe der Integration

$$\sigma(t) = \exp(-\hat{L}t)\sigma(0) \quad \text{mit} \quad \hat{L} = (i\hat{\mathcal{H}} + \hat{\Gamma} - \hat{\Xi}). \quad (4.5)$$

Die Matrixelemente der Superoperatoren sind in Kapitel 3.22 und 3.75 beschrieben. Zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix wird die Matrix des Dichteoperators $\sigma(0)$ in Form eines Spaltenvektors angeordnet und die zeitliche Entwicklung gemäß Gleichung 4.5 berechnet.

Der elementare Unterschied zu Berechnungen von Spektren ohne Relaxation und/oder Kinetik liegt bei der Verwendung von Superoperatoren in der Größe ihrer Matrizen. Hat die Dichtematrix die Dimension $2^n \times 2^n$ so haben die Matrizen der Superoperatoren eine Größe von $2^{2n} \times 2^{2n}$. Dies ist ein entscheidendes Kriterium für die Durchführbarkeit von Simulationen. Eine ausführlichere Diskussion der dadurch gesteckten Grenzen von Dypas2 folgt in Kapitel 4.3.

Exp. Nummer	Pulsfolge
0	DYPAS
1	Single Shot
2	ALTADENA
3	ROCHESTER
4	INEPT
5	INEPT+
6	PH-INEPT
7	PH-INEPT+
8	INEPT+ $\pi/4$
9	PH-INADEQUATE

Tabelle 4.1: Experimentnummern der verschiedenen in Dypas2 implementierten Pulsfolgen.

4.2 Anwendung von Dypas2

Zur Berechnung von NMR-Spektren benötigt Dypas2 eine Vielzahl von Parametern bezüglich des Spinsystems, der Relaxation, der Kinetik sowie Parameter der “Meßmethodik”, wie z.B. den Detektionskanal, Zahl der Datenpunkte, künstliche Linienbreite etc. Diese Parameter werden Dypas2 in Form verschiedener Dateien übergeben: Der Spinsystemdatei, der Parameterdatei und einer zweiten Parameterdatei, der Multisystemdatei¹. Beispiele für die verschiedenen Dateien sowie deren Parameter finden sich in Anhang A. Sie beinhalten eine Vielzahl von für die einzelnen Simulationstypen spezifischen Parametern. Eine ausführlichere Erklärung aller Parameter befindet sich im KDEDypas2 Benutzerhandbuch in Anhang B. Im folgenden soll lediglich auf die wesentlichen Inhalte der einzelnen Dateien und deren Bedeutung für Dypas2 eingegangen werden.

In der Spinsystemdatei sind sämtliche Informationen zu speichern, die das zu simulierende Spinsystem betreffen, wie Zahl der Kerne, aus denen das Spinsystem besteht, deren Isotopentyp, chemische Verschiebung und skalare Kopplungen zu anderen Kernen. Desweiteren werden in dieser Datei Informationen gespeichert, die für die Relaxation relevant sind. Dies betrifft die Atomkoordinaten, die Korrelationszeit des Moleküls und welche Relaxationsmechanismen mit in die Berechnung eingehen sollen. Spinsystemdateien sind für alle Simulationstypen verwendbar.

Parameterdateien beinhalten zum einen allgemeine Informationen der jeweiligen “Meßmethode”, d.h. in welchem ppm-Bereich soll das Spektrum simuliert werden, aus wievielen Datenpunkten soll es bestehen, soll ein Spektrum im Protonenkanal oder für einen Heterokern erzeugt werden usw..

Zum anderen beinhaltet jede Parameterdatei simulationsspezifische Parameter. Abbildung 4.2 zeigt die in Dypas2 implementierten Pulsfolgen. Je nachdem, zu welcher Pulsfolge ein Spektrum simuliert werden soll, sind unterschiedliche Parameter erforderlich. Die Wahl einer bestimmten Pulsfolge erfolgt ebenfalls über einen Parameter in der Parameterdatei, die sogenannte Experimentnummer. Tabelle 4.1 zeigt die verschiedenen, in Dypas2 implementierten Pulsfolgen mit der entsprechenden Experimentnummer.

Eine ausführliche Beschreibung der Pulsfolgen zum Polarisationstransfer findet man in [22].

¹Um diese verschiedenen Dateien übersichtlich zu trennen, sollten sie mit den Endungen *.dsys*, *.exp* und *.msys* versehen werden, wie es auch bei der Erstellung dieser Dateien mit KDEDypas2 erfolgt

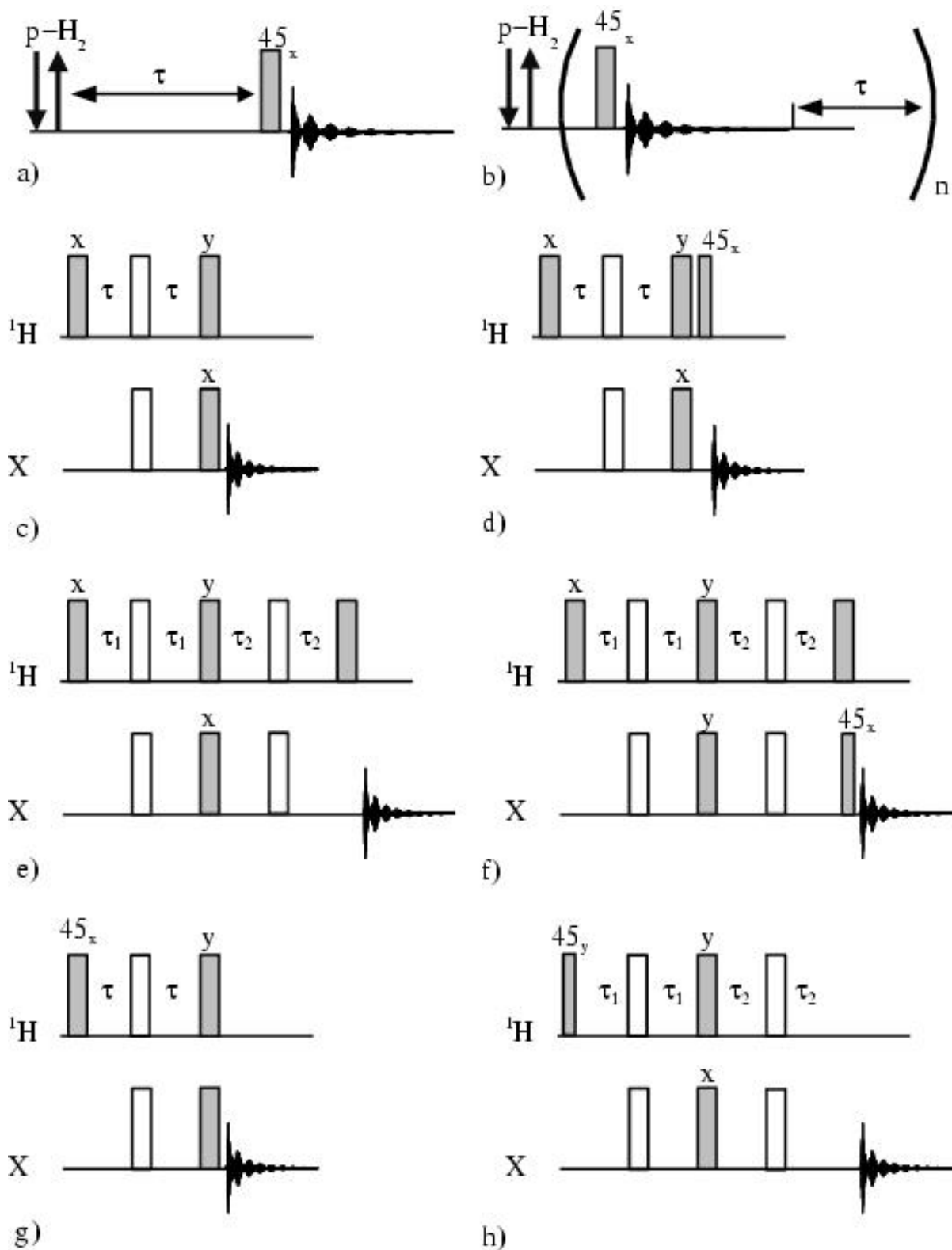


Abbildung 4.2: In Dypas2 implementierte Pulsfolgen: a) DYPAS b) ROCHESTER c) INEPT d) INEPT+ $\pi/4$ e) INEPT+ f) PH-INADEQUATE g) PH-INEPT h) PH-INEPT+. Die gefüllten Balken entsprechen 90°- die leeren 180°-Pulsen, falls nicht anders angegeben.

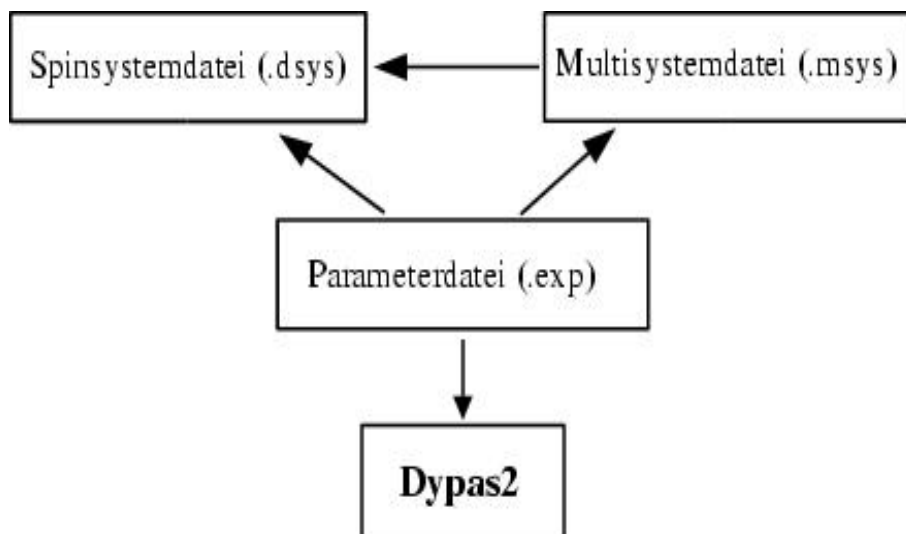


Abbildung 4.3: Vernetzung der verschiedenen Parameterdateien bezüglich Dypas2.

Eine weitere Parameterdatei ist die sogenannte Multisystemdatei. In ihr befinden sich alle für die Kinetik relevanten Informationen: welche Spinsysteme werden berücksichtigt, bei welchen Spinpositionen findet zwischen diesen Systemen ein Austausch statt und mit welcher Austauschrate.

Wie die einzelnen Dateien miteinander in Beziehung stehen zeigt, Abbildung 4.3. Die Parameterdatei stellt die Basisdatei zur Simulation dar. Sie wird direkt beim Programmaufruf übergeben. Je nach zu simulierendem Experiment verweist sie entweder direkt auf die Spinsystemdatei oder indirekt über die Multisystemdatei. Spinsystemdateien sind unabhängig vom jeweiligen simulierten Experiment. In ihnen sind keine Simulationsparameter gespeichert, d.h. mit ein und derselben Spinsystemdatei können z.B. verschiedene Pulsfolgen simuliert werden. Der Aufruf von Dypas2 erfolgt schließlich innerhalb einer UNIX-Shell mit dem Kommandoaufruf "dypas2 *Parameterdatei*". Hier erfolgen auch die Kontrollausgaben.

4.3 Grenzen von Dypas2

Die Durchführung von Simulationen mit Dypas2 ist hauptsächlich durch zwei Komponenten begrenzt: durch die Prozessorleistung und den verfügbaren Arbeitsspeicher des Rechners. Hierbei ist die Prozessorleistung lediglich für die Geschwindigkeit, mit der die Berechnungen durchgeführt werden, maßgebend. Ob Simulationen diverser Spinsysteme überhaupt zu realisieren sind, hängt vom Arbeitsspeicher des Rechners ab.

Im einfachsten Fall erfolgen die Berechnungen ohne Relaxation und oder Kinetik, d.h. die Berechnungen finden ausschließlich im Liouville-Raumes statt. Für den Fall, daß das Spinsystem aus n Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen besteht, sind die Matrizen des Dichteoperators und des Hamiltonoperators von der Größe $2^n \times 2^n$, sie bestehen also aus je 2^{2n} Matrixelementen. Jedes Matrixelement besteht in GAMMA aus einem Real- und einem Imaginärteil, der jeweils einen Arbeitsspeicher von 8 Byte belegt. Folglich benötigt die Matrix eines Operators einen Arbeitsspeicher von $2^{2n}/2^{16}$ MByte.

Zahl der Spins	Arbeitsspeicher
4	1 kByte
5	16 kByte
6	64 kByte
7	256 kByte
8	1 MByte
9	4 MByte
10	16 MByte
11	64 MByte
12	256 MByte

Tabelle 4.2: Größe des benötigten Arbeitsspeichers in Abhängigkeit von der Zahl der Spins im zu simulierenden System. Hierbei wurden alle Spins als Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen angenommen.

Allgemein gilt für die Zahl der Matrixelemente m eines beliebigen Spinsystems

$$m = \prod_I (2I + 1)^{n_I} \times (2I + 1)^{n_I} = \prod_I (2I + 1)^{2n_I}, \quad (4.6)$$

wobei I die Quantenzahl des Kernspins ist und n_I die Zahl der Kerne mit Kernspin I des Spinsystems. Der benötigte Arbeitsspeicher einer Matrix ergibt sich dann zu $m/2^{16}$ MByte.

Der Arbeitsspeicher, den die Matrix eines Operators für ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen benötigt, ist in Tabelle 4.2 in Abhängigkeit von der Zahl n der Spins dargestellt.

Hierbei handelt es sich ausschließlich um den benötigten Arbeitsspeicher eines einzelnen Operators. Da mehrere Operatoren (Dichtematrix, Hamiltonoperator, Detektionsoperator) sowie diverse Variablen im Programm definiert werden und das Betriebssystem selbst einen nicht unwesentlichen Teil des Arbeitsspeichers benötigt, kann man für Simulationen dieser Art eine Obergrenze bei einem Rechner mit 256 MByte Arbeitsspeicher von $n = 10$ Kernspins annehmen. Dies gilt, wie bereits erwähnt, nur für ein System bestehend aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen. Handelt es sich bei dem Spinsystem nicht um ein homonukleares System, so ist es sinnvoll, den benötigten Arbeitsspeicher mit Hilfe von Gleichung (4.6) abzuschätzen.

Anders ist die Situation, wenn dynamische Prozesse wie Kinetik und oder Relaxation berücksichtigt werden sollen. In diesem Fall erfolgt die Berechnung wie oben erwähnt über Superoperatoren im Composite-Raum. Ein Superoperator für ein System aus n Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen hat die Dimension $2^{2n} \times 2^{2n}$, also 2^{4n} Matrixelemente und belegt somit einen Arbeitsspeicher von $2^{4n}/2^{16}$ MByte. In Tabelle 4.3 ist die Größe des benötigten Arbeitsspeichers in Abhängigkeit von der Zahl der Spins aufgelistet (auch hier wieder nur für ein System aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen).

Hier ist wieder zu beachten, daß es sich bei den Werten lediglich um den benötigten Arbeitsspeicher einer einzelnen Superoperatormatrix handelt. Eine realistische Grenze ist aufgrund der heutigen Rechnerarchitektur bei 5 Spins zu ziehen.

Da bei Simulationen unter Berücksichtigung von Kinetik (z.B. Simulation einer Hydrierung mit Parawasserstoff) zwei oder mehr Spinsysteme beteiligt sind, nämlich das des Parawasserstoffs und das des Produktes, findet die Berechnung im Composite-Raum statt. Hier werden die verschiedenen Superoperatoren in einem Blockoperator zusammengesetzt (siehe Abbildung 3.3). Die Zahl der Matrixelemente d dieses Superoperators im Composite-Raum berechnet sich wie

Zahl der Spins	Arbeitsspeicher
4	1 MByte
5	16 MByte
6	256 MByte
7	4096 MByte
8	64 GByte
9	1024 GByte
10	16384 GByte

Tabelle 4.3: Größe des benötigten Arbeitsspeichers in Abhängigkeit von der Zahl der Spins im zu simulierenden System unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten in Form von Superoperatoren. Hierbei wurden alle Spins als Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen angenommen.

folgt

$$d = \left(\sum_j \prod_{I_j} (2I_j + 1)^{n_{I_j}} \right)^2. \quad (4.7)$$

Hierbei ist j der Index der verschiedenen Spinsysteme und n_{I_j} die Zahl der Kerne des Spinsystems j mit Kernspin I_j . Der benötigte Arbeitsspeicher einer Matrix beträgt demnach $d/2^{16}$ MByte.

4.4 DYPAS-Simulation

Im folgenden soll die Arbeitsweise von Dypas2 anhand der Simulation eines DYPAS-Experimentes demonstriert werden. Der Ablauf eines DYPAS-Experimentes [17] ist in Abbildung 4.2 a) zu sehen. Nach der Einleitung des Parawasserstoffs in die Reaktionslösung wird eine bestimmte Zeit τ gewartet, in der dynamische Prozesse wie Bildung des Produktes sowie Relaxationseffekte auftreten. Darauf erfolgt ein 45° -Detektionspuls in x -Richtung mit anschließender Aufnahme des FID. Durch Variation von τ ergeben sich Spektren mit Polarisationsmustern unterschiedlicher Intensität.

Die Intensität der Produktsignale des Spektrums sind zum einen von der Relaxation und zum anderen von der Konzentration des Produktes abhängig. Unter der Annahme, daß das Edukt während der gesamten Reaktion im Überschuß vorhanden ist, entspricht der Konzentrationsverlauf des Hydrierproduktes dem einer Reaktion pseudo erster Ordnung [44]. In diesem Fall läßt sich die Kinetik bei der quantenmechanischen Beschreibung des Systems über einen Austauschsuperoperator nach Gleichung (3.78) berücksichtigen. Abbildung 4.4 zeigt den mit Dypas2 berechneten Konzentrationsverlauf eines fiktiven AX-Produktsystems in Abhängigkeit von der Posthydrierzeit und den entsprechenden Verlauf der PHIP-Intensitäten.

Als Beispiel einer Simulation der Spektren eines DYPAS-Experimentes soll hier die Hydrierung von Phosphonsäureester mit $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in Chloroform- d_1 angeführt werden (Abbildung 4.5). Für die Simulation der Polarisationsmuster müssen die Kopplungen der ^1H -Kerne sowohl zum Phosphor als auch zum Proton der NH-Gruppe in Betracht gezogen werden. Die entsprechenden Werte finden sich in Tabelle 4.4. Desweiteren sollen Relaxationseffekte in die Simulation mit einbezogen werden. Die hierfür benötigten Koordinaten wurden durch

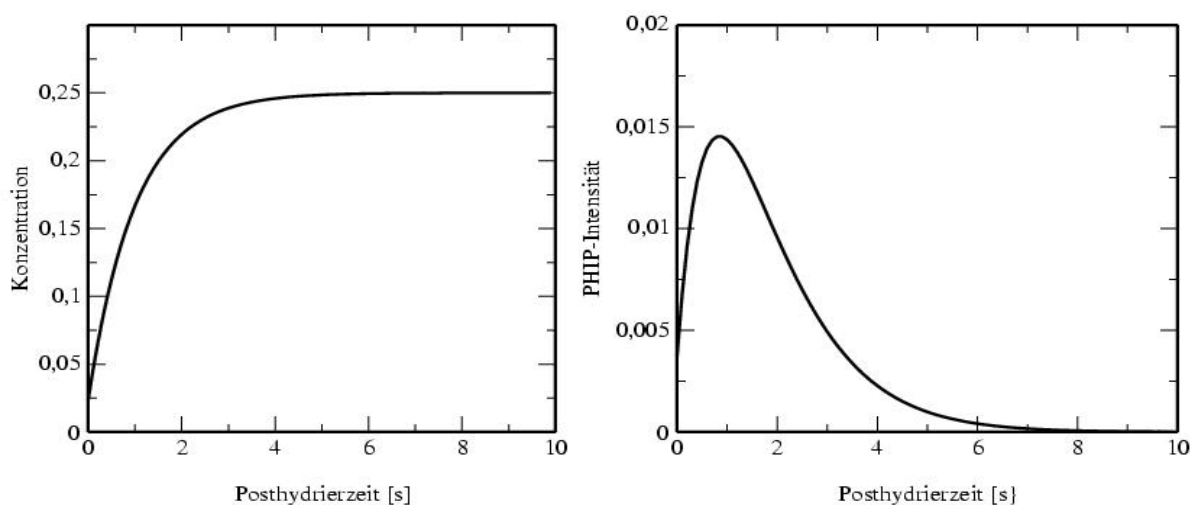


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf der Konzentration des Produktsystems und der Intensitäten der PHIP-Signale in Abhängigkeit von der Posthydrierzeit.

Spin Nr.	1	2	3	P	NH
δ [ppm]	4.98	3.27	3.05	-	-
J [Hz]		$J_{1,2} = 4.9$	$J_{1,3} = 10.3$ $J_{2,3} = 14.4$	$J_{1,P} = 16.4$ $J_{2,P} = 9.3$ $J_{3,P} = 10.3$	$J_{1,N} = 10.3$

Tabelle 4.4: Chemische Verschiebungen und Kopplungen der für die Simulation relevanten Kerne. Die Bezeichnung der Kerne erfolgt gemäß Abbildung 4.5.

HyperChem ermittelt und sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Wie Untersuchungen bereits ergeben haben, spielt der Phosphorkern keine Rolle bei Relaxationseffekten [45]. Aus diesem Grund wurde auf die Angabe der Atomkoordinaten verzichtet. Die Korrelationszeit berechnet sich bei Raumtemperatur in Chloroform nach Gleichung (3.38) zu $\tau_c = 0.12$ ns.

Abbildung 4.6 zeigt einen Ausschnitt der relevanten Signale des Produktspektrums. Wie im Spektrum eindeutig zu erkennen ist, erfolgt der Transfer der beiden Parawasserstoffkerne in die Positionen 1 und 2 des Produktmoleküls (Abbildung 4.5) und zeigt typische PHIP-Signale bei 4.98 ppm und 3.27 ppm. Zusätzlich erfolgt ein Polarisationstransfer auf Kern 3 der Verbindung bei 3.05 ppm.

Abbildung 4.7 zeigt die entsprechende Simulation der Polarisationsmuster der beteiligten Protonen unter Verwendung der oben aufgeführten spektroskopischen Daten und Berücksichtigung von Relaxationseffekten und Kinetik. Weiterhin wurde angenommen, daß die Hydrierung ausschließlich in die Positionen 1 und 2 erfolgt. Wie zu sehen ist, stimmen die berechneten Polarisationsmuster mit denen der Messung überein. Sowohl die Kopplungen zum NH-Proton, als auch die Kopplungen zum Phosphoratom der Phosphonsäuregruppe werden in Betracht gezo-

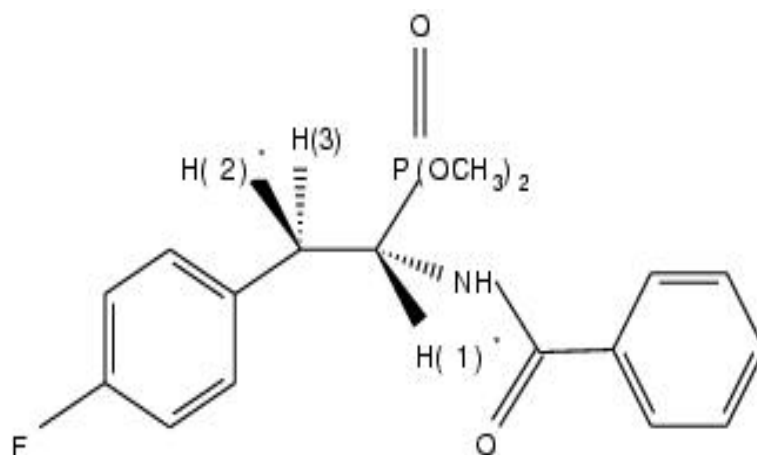


Abbildung 4.5: Struktur des Phosphonsäureesters. Die Kerne des Parawasserstoffs werden bei der Hydrierung in die Positionen 1 und 2 übertragen.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Kern 1	-1.31327	1.54629	-2.19111
Kern 2	-0.940217	-0.640673	-1.79174
Kern 3	0.737728	-0.100405	-1.84735
NH	-1.08055	1.54151	0.749341

Tabelle 4.5: Atomkoordinaten der für die Simulation relevanten Kerne des Phosphonsäureesters. Die Berechnung der Koordinaten erfolgte über die Geometrieoptimierung AM1 des Computerprogrammes HyperChem. Die Numerierung der Kerne erfolgt gemäß Abbildung 4.5.

gen.

Obwohl der Transfer der Parawasserstoffkerne ausschließlich in die Positionen 1 und 2 des Produktmoleküls erfolgt, ist im Spektrum ein Polarisationsignal des dritten ^1H -Kerns zu beobachten. Dieses Signal kommt zum einen durch einen NOE zustande, da die Kerne 2 und 3 sich räumlich nahe sind. Zu erkennen ist dies an dem für einen NOE typischen Polarisationsmuster Emission/Emission/Absorption/Absorption². Zudem stellen die ^1H -Kerne 2 und 3 ein partiell stark koppelndes Spinsystem dar. Es erfolgt demnach zusätzlich zum NOE ein Polarisationstransfer auf Kern 3 aufgrund der starken Kopplung zwischen diesen beiden Kernen. Dies lässt sich durch eine Simulation verifizieren, in der der NOE, also allgemein Relaxationseffekte, vernachlässigt werden. In diesem Fall hat das Signal des dritten Kerns das Muster Absorption/Emission/Emission/Absorption.

Wählt man in der entsprechenden Simulation eines DYPAS-Experimentes die Posthydrierzeit zu $\tau = 0$ und vernachlässigt Relaxationseffekte, so lässt sich auf diese Weise der Anteil des Polarisationstransfers auf Kern 3 bestimmen, der allein auf der skalaren Kopplung beruht. Dies ist z.B. dann von Nutzen, wenn man aus DYPAS-Meßreihen, also Spektren zu unterschiedlichen Posthydrierzeiten τ , über den Verlauf der Intensitäten die kinetischen Konstanten bestimmen will [46].

²Je nach Kopplung kann das Polarisationsmuster auch E/E/A/A sein.

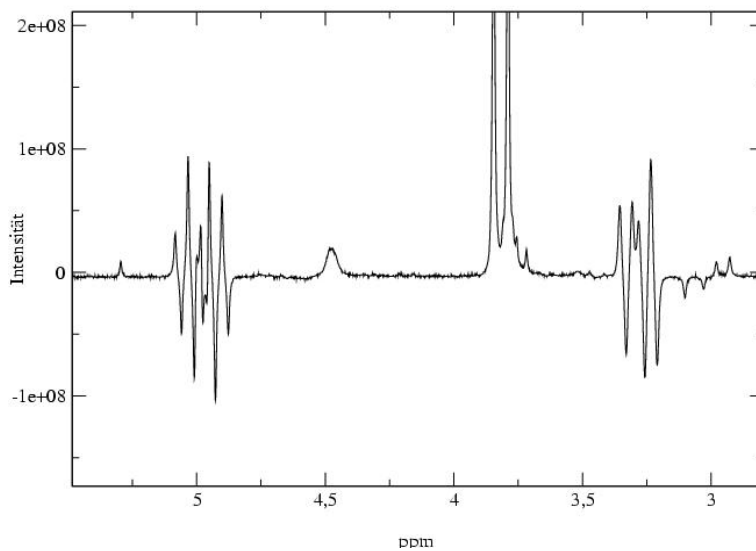


Abbildung 4.6: ¹H-Spektrum der Hydrierung des Phosphonsäureesters mit [Rh(dppb)(COD)]BF₄ in Chloroform-d₁.

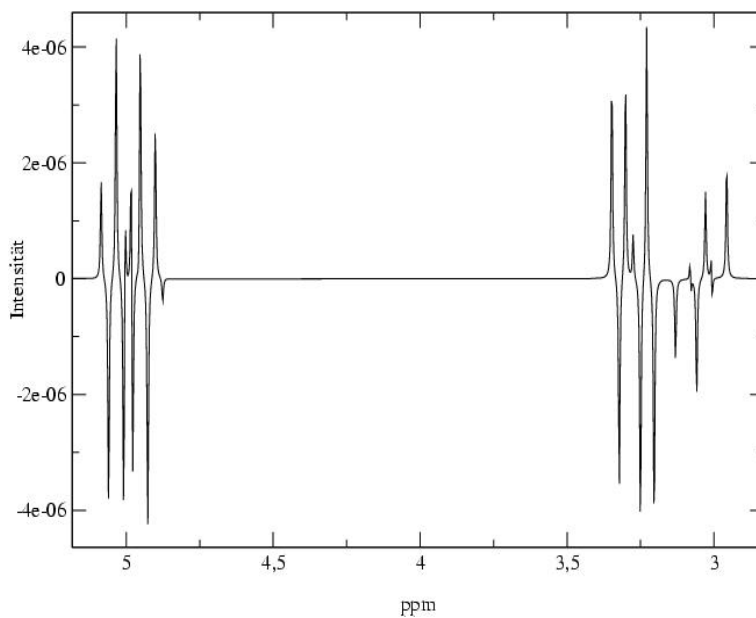


Abbildung 4.7: Simuliertes ¹H-Spektrum der Hydrierung des Phosphonsäureesters mit [Rh(dppb)(COD)]BF₄ in Chloroform-d₁ unter Berücksichtigung der Relaxation und Kinetik.

4.5 Polarisationstransfer am Beispiel von Acrylsäureethylester

Zusätzlich zu Simulationen konventioneller ^1H -PHIP-NMR Spektren ist es mit Dypas2 möglich, Experimente, bei denen die Polarisation der Parawasserstoffkerne auf einen Heterokern transferiert wird [47], zu simulieren. Dies soll am Beispiel der Hydrierung von Propiolsäure zu Acrylsäureethylester mit Parawasserstoff unter ALTADENA Bedingungen demonstriert werden. Die entsprechende Struktur des Hydrierproduktes ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

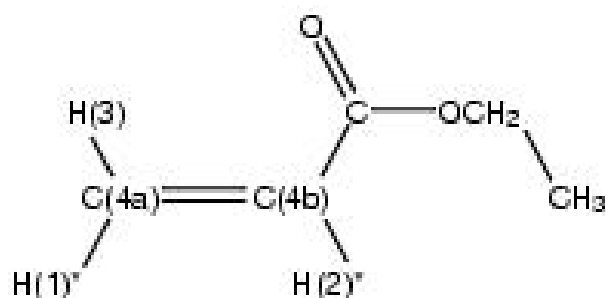


Abbildung 4.8: Struktur des Acrylsäureethylesters. Die für den Polarisationstransfer relevanten Kerne, die in den Simulationen berücksichtigt werden, sind in Klammern durchnummeriert.

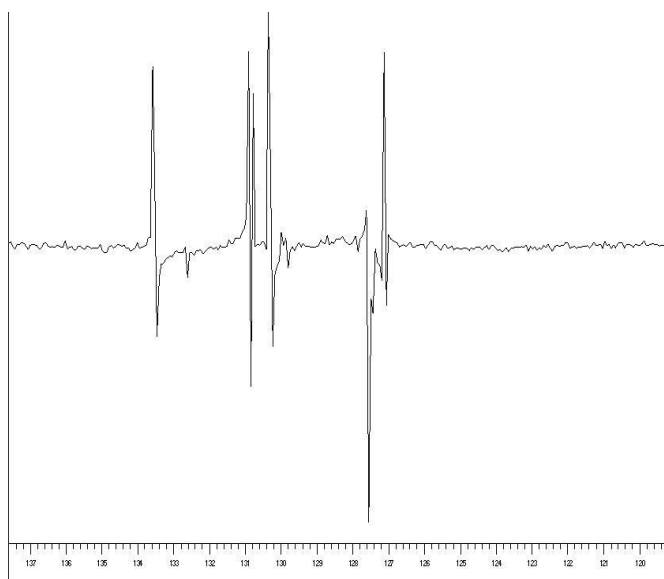


Abbildung 4.9: Ausschnitt des ^{13}C -Spektrum des Acrylsäureethylesters aufgenommen unter ALTADENA-Bedingungen in Aceton- d_6 .

Abbildung 4.9 zeigt den Ausschnitt der relevanten Signale eines ^{13}C -Spektrum des Acrylsäureethylesters, aufgenommen in Aceton- d_6 unter ALTADENA Bedingungen. Hierzu wurde die Propiolsäure außerhalb des Spektrometers mit Parawasserstoff hydriert, in das Spektrometer überführt und anschließend ein Spektrum mit einem 45° Detektionspuls aufgenommen. Die Parawasserstoffkerne wurden dabei in die Positionen 1 und 2 übertragen. Im ^{13}C -Spektrum ist der Polarisationstransfer auf die beiden ^{13}C -Kerne zu erkennen, deren Polarisationsmuster durch eine entsprechende Simulation bestätigt werden kann.

Spin Nr.	1	2	3	4a	4b
δ [ppm]	5.75	6.10	6.40	130.6	128.3
J [Hz.]		$J_{1,2} = 8$	$J_{1,3} = 2$ $J_{2,3} = 13$	$J_{1,4a} = 165$ $J_{2,4a} = 6.8$ $J_{3,4a} = 163$	$J_{1,4b} = 7.1$ $J_{2,4b} = 177$ $J_{3,4b} = -8.3$

Tabelle 4.6: Chemische Verschiebungen und Kopplungen der einzelnen Kerne zueinander. Die Numerierung der Kerne erfolgt gemäß Abbildung 4.8.

	x	y	z
Kern 1	2.16203	-2.25597	-1.55739
Kern 2	2.30257	0.250242	-1.30727
Kern 3	0.30378	-2.15953	3.54522
Kern 4a	1.26378	-1.62287	-4.94309
Kern 4b	1.34226	-0.293034	-4.0868

Tabelle 4.7: Atomkoordinaten des Produktmoleküls. Die Berechnung der Koordinaten erfolgte mit Hilfe der Geometrieoptimierung AM1 des Computerprogrammes HyperChem. Die Numerierung der Spins ist gemäß Abbildung 4.8.

Hierzu sind einige Vorüberlegungen bezüglich des Spinsystems und des Mechanismus des Polarisationsstransfers vorzunehmen. Da es sich bei dem Edukt nicht um ein isotopenmarkiertes Molekül handelt, sind die Positionen der Kohlenstoffe 4a und 4b entsprechend der natürlichen Häufigkeit mit ^{13}C -Kernen besetzt. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich entweder an Position 4a oder an Position 4b ein ^{13}C -Kern befindet 1.11%. Die Besetzung beider Positionen mit ^{13}C Kernen liegt demnach nur bei weniger als 0.01% der Moleküle vor, ist also um zwei Größenordnungen geringer.

Die Berechnung der NMR-Spektren erfolgt demnach für zwei unterschiedliche Molekülarten: mit Polarisationsstransfer auf ^{13}C in Position 4a und mit Polarisationsstransfer auf ^{13}C in Position 4b. Die simulierten Spektren beider Arten wurden im Verhältnis 1:1 addiert. Dies hat den Vorteil, daß für die Simulationen nur die relevanten Kerne in Betracht gezogen werden und die Matrizen der Operatoren nicht "zu groß" werden, was sich in kürzeren Simulationszeiten widerspiegelt³. Die verschiedenen Parameter des Spinsystems befinden sich in den Tabellen 4.6 und 4.7. Die Numerierung erfolgte gemäß der Bezeichnung der Kerne in Abbildung 4.8. In den folgenden Simulationen wird die Ethylestergruppe des Produktmoleküls vernachlässigt. Sie hat keinen entscheidenden Einfluß auf die zu untersuchenden Kerne.

Im Fall von Acrylsäureethylester stellen die beiden ehemaligen Parawasserstoffkerne ein stark koppelndes AB-Spinsystem dar. Aus diesem Grund wird für die Dichtematrix des Produktmoleküls der isotrope Dichteoperator des Parawasserstoffs angesetzt

$$\sigma = I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y} + I_{1z}I_{2z}. \quad (4.8)$$

Die entsprechende Simulation wurde in 2 Phasen unterteilt: Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix im Erdmagnetfeld ($\omega_0 = 2.1\text{kHz}$) für die Dauer τ_1 und Entwicklung im Magnetfeld des Spektrometers $\omega_0 = 200\text{MHz}$ für die Dauer τ_2 . Hierbei ist zu beachten, daß sich

³Die Simulation eines 4-Spinsystems benötigt bei der Benutzung eines Intel-Pentium III mit 385 MByte RAM ca. 4 Minuten, die eines 5-Spinsystems ca. 1 Stunde.

τ_2 auf die Zeit im Spektrometer vor der Akquisition des Spektrums bezieht. Auch wenn $\tau_2 = 0$ ist, findet während der Akquisition eine zeitliche Entwicklung im Magnetfeld des Spektrometers statt. Somit können auch für $\tau_2 = 0$ Spektren simuliert werden.

Zur Aufklärung des Mechanismus des Polarisationstransfers wurden zunächst Simulationen für den Kern 4b unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt:

1. Berücksichtigung der Relaxation, Kopplungen zu den ^{13}C -Kernen wurde vernachlässigt,
2. Berücksichtigung aller Kopplungen zu den ^{13}C -Kernen, Relaxation wird vernachlässigt.

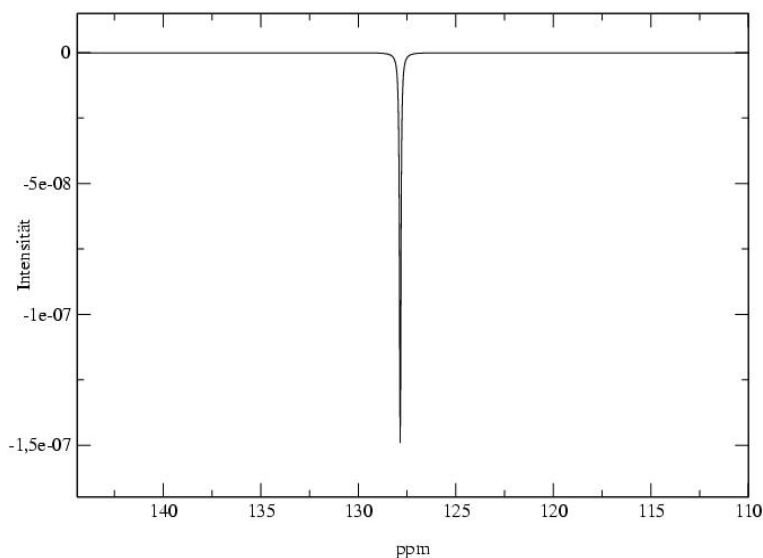


Abbildung 4.10: Simuliertes Spektrum unter Berücksichtigung der Relaxation und Vernachlässigung der skalaren Kopplungen zum Heterokern mit $\tau_1 = 5$ Sekunden und $\tau_2 = 0$ Sekunden.

Abbildung 4.10 zeigt die Simulation unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten und unter Vernachlässigung der skalaren Kopplungen der Protonen zum Kohlenstoff. Wie zu erkennen ist, erfolgt über Relaxation ein Polarisationstransfer auf den ^{13}C -Kern. Die durch die Relaxation des Parawasserstoffs abgegebene Energie wird von dem ^{13}C -Kern absorbiert, der daraufhin in das höhere Energieniveau angeregt wird. Hieraus resultiert das simulierte Emissionssignal.

Werden hingegen Relaxationseffekte vernachlässigt und die skalaren Kopplungen der Protonen zum Kohlenstoffkern mit in die Simulation einbezogen, so erfolgt ebenfalls ein Polarisationstransfer auf den Heterokern, wie im simulierten Spektrum in Abbildung 4.11 zu erkennen ist.

Bei beiden Simulationen wurde die Verweildauer im Erdmagnetfeld zu $\tau_1 = 5$ Sekunden und innerhalb des Spektrometers zu $\tau_2 = 0$ Sekunden gewählt. Vergleicht man die Intensitäten der beiden Signale, so ist zu erkennen, daß der letztere Fall ein um den Faktor 400 stärkeres Polarisationsignal aufweist.

Zum Vergleich wurde eine Simulation mit $\tau_1 = 0$ und $\tau_2 = 5$ Sekunden erstellt, welche in Abbildung 4.12 zu sehen ist, wobei nur Relaxationseffekte und keine skalare Kopplung zwischen Protonen und ^{13}C -Kern berücksichtigt wurden. Auch in diesem Fall zeigt das Signal des Heterokerns eine stärkere Intensität, als in der ersten Simulation. Dies läßt sich auf folgende Weise erklären: Außerhalb des Magnetfeldes stellen die beiden Parawasserstoffkerne ein stark kopplendes Spinsystem dar und können durch einen nahezu isotropen Dichteoperator beschrieben

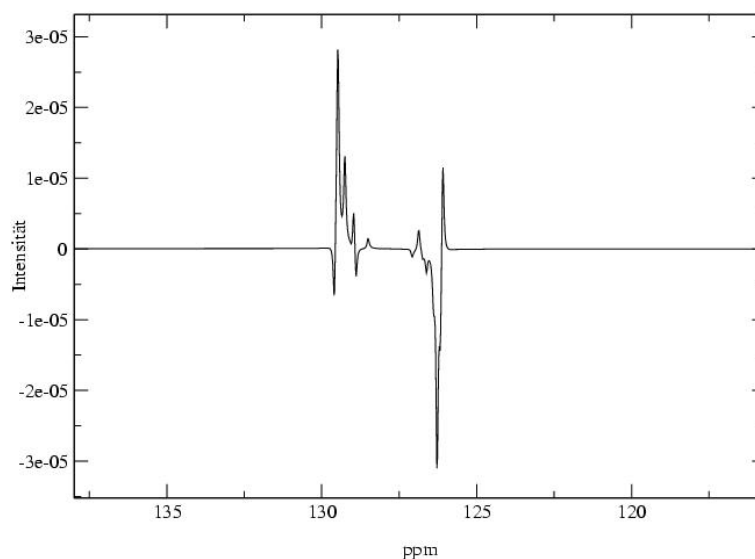


Abbildung 4.11: Simuliertes Spektrum unter Vernachlässigung der Relaxation und Berücksichtigung der skalaren Kopplungen mit $\tau_1 = 5$ Sekunden und $\tau_2 = 0$ Sekunden.

werden. Während der reine Parawasserstoff symmetrisch ist und nicht relaxiert, erfolgt im Produktmolekül ein Symmetriebruch, durch den Relaxationsprozesse erfolgen können. Dieser ist aufgrund des stark koppelnden Charakters der beiden Kerne sehr gering. Innerhalb des Spektrometers hingegen ist der Unterschied der beiden Präzessionsfrequenzen der Parawasserstoffkerne groß im Gegensatz zum Frequenzunterschied im Erdmagnetfeld. Es kommt zu einem “starken” Symmetriebruch, die beiden Kerne können besser relaxieren und die abgegebene Energie in Form von Kreuzrelaxationsprozessen an den Heterokern übergeben. Desweiteren sind die Relaxationsraten des Parawasserstoffs größer als die des Heterokerns, weshalb sich ein Polarisationstransfer auf den Heterokern ergibt. Trotzdem ist auch dieser Anteil des Polarisationsübertrags gering gegenüber dem, der aufgrund der Kopplung erfolgt.

Daß es aufgrund der skalaren Kopplung zu einem Polarisationstransfer kommt, liegt im AB-Charakter der beiden Parawasserstoffkerne. Der Hamiltonoperator der skalaren Kopplung wird in diesem Fall nicht mehr durch $\mathcal{H} = \pi J 2I_{1z}I_{2z}$ beschrieben, sondern durch

$$\mathcal{H}_{J12} = \pi J (2I_{1x}I_{2x} + 2I_{1y}I_{2y} + 2I_{1z}I_{2z}), \quad (4.9)$$

welcher nicht mehr mit dem isotropen Dichteoperator des Parawasserstoffs vertauscht. Demnach ist die Stärke des Polarisationstransfers bzw. die Tatsache, ob überhaupt ein solcher Transfer stattfindet, abhängig von der Kopplung und den Verschiebungen der beiden Parawasserstoffkerne.

In der Realität jedoch lassen sich Kopplungen und Relaxation nicht beliebig “ein- und ausschalten”, so daß eine umfassende Aussage über den Mechanismus des Polarisationstransfers nicht getroffen werden kann. Die generelle Aussage, daß der Polarisationstransfer auf einen Heterokern besser oder überhaupt nur durch Hydrierung unter ALTADENA-Bedingungen gelingt [18], läßt sich nach obigen Simulationsergebnissen auf die höheren Umsatzraten bzw. den höheren Druck, mit dem der Parawasserstoff in die Probe eingeleitet wird, zurückführen.

Abbildung 4.13 zeigt ein simuliertes ^{13}C -Spektrum unter Berücksichtigung von Relaxation und den skalaren Kopplungen zwischen Protonen und Kohlenstoffkernen für $\tau_1 = 5.0$ Sekunden

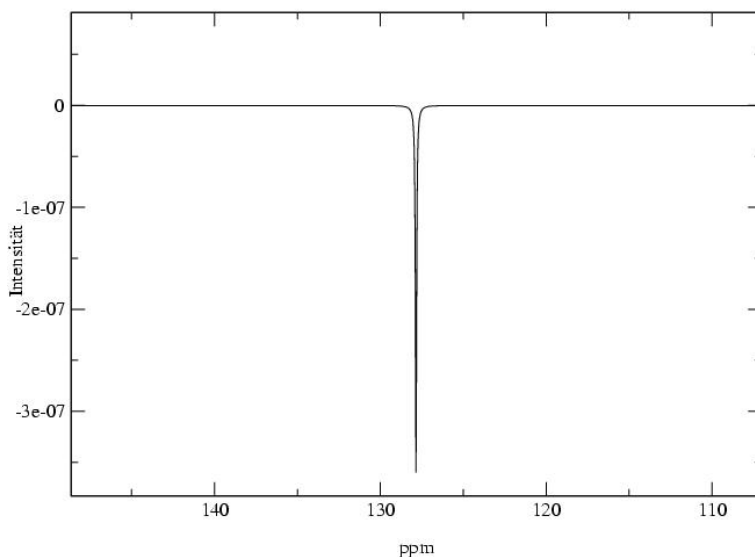


Abbildung 4.12: Simuliertes Spektrum unter Berücksichtigung der Relaxation und Vernachlässigung der skalaren Kopplungen zum Heterokern mit $\tau_1 = 0$ Sekunden und $\tau_2 = 5$ Sekunden.

und $\tau_2 = 2.0$ Sekunden. Die Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungen (Tabelle 4.6) wurden teilweise aus dem experimentellen Spektrum gewonnen, teilweise anhand von vergleichbaren Strukturen ermittelt, die für die Relaxation relevanten Koordinaten (Tabelle 4.7) mit HyperChem bestimmt. Die Korrelationszeit wurde gemäß der Debye-Gleichung (3.38) zu $\tau_c = 0.14$ Nanosekunden berechnet. Aus oben genannten Gründen wurde zunächst ein Spektrum mit einem ^{13}C -Kern in der Position 4a und anschließend mit einem ^{13}C -Kern in der Position 4b durchgeführt und diese beiden Spektren addiert.

Die Abweichungen zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum lassen sich zum einen zurückführen auf die nicht genau bekannten Kopplungskonstanten, zum anderen auf den unbekanntem Startpunkt der Hydrierung sowie das nicht genau ermittelbare Delay $\tau_1 + \tau_2$. Dennoch zeigt die Simulation eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

4.6 INEPT+ $\pi/4$

Wie im letztem Kapitel beschrieben, beruht der Transfer der Polarisation des Parawasserstoffs auf Heterokerne hauptsächlich auf einer skalaren Kopplung. Um diesen Polarisationstransfer bei der Verwendung von Parawasserstoff zu optimieren, wurden diverse Pulssequenzen entwickelt [48, 49, 50].

Je nach Pulssequenz und Heterokern (Spin halb- oder ganzzahlig), haben die Polarisationsmuster des Heterokerns unterschiedliche Formen. Zudem ist die Intensität des Signals des Heterokerns empfindlich abhängig von den in den Pulssequenzen auftretenden Delays. Dypas2 ist in der Lage, sowohl Spektren des Heterokerns unter Anwendung dieser Pulssequenzen zu berechnen als auch die Polarisationsintensität in Abhängigkeit von den diversen Delays.

Dies soll hier beispielhaft anhand der Hydrierung von 1,4-Diphenylbutadiin mit Parawasserstoff zu 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in (Abbildung 4.14) unter Verwendung der Pulssequenz INEPT+ $\pi/4$ demonstriert werden. Die für diese Berechnungen relevanten spektroskopischen Daten sind in

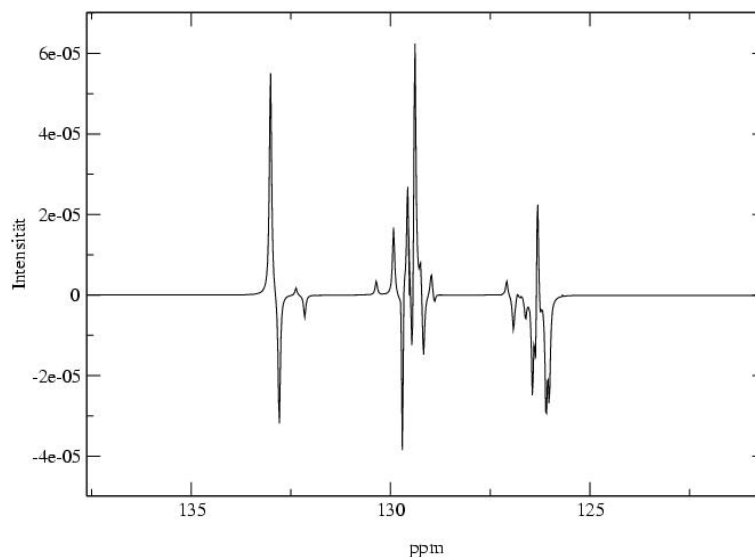


Abbildung 4.13: Simuliertes ^{13}C -Spektrum des Acrylsäureethylesters für $\tau_1 = 6.0$ und $\tau_2 = 1.0$ Sekunden unter Berücksichtigung der Relaxation und skalaren Kopplungen zu den ^{13}C -Kernen.

Tabelle 4.8 aufgeführt.

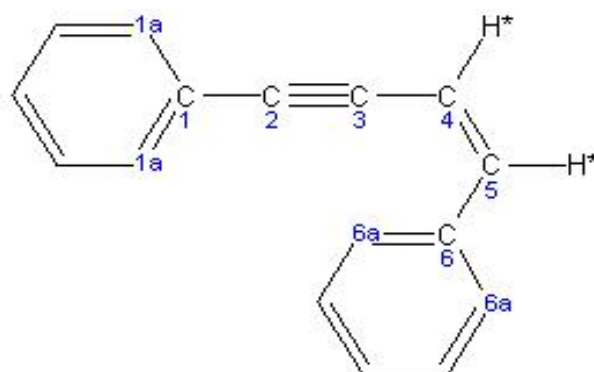


Abbildung 4.14: Struktur des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in.

Die Größe des Polarisationstransfer auf die ^{13}C -Kerne ist, wie bereits erwähnt, entscheidend abhängig von der optimalen Wahl des Delays τ der Pulssequenz, welches wiederum abhängig ist von den diversen Kopplungen der Heterokerne.

Hierzu wurden zunächst die Intensitätsverläufe der verschiedenen Signale der ^{13}C -Kerne in Abhängigkeit von τ berechnet (siehe Abbildung 4.15). Die Numerierung folgt dabei Abbildung 4.14. Aufgrund dieser Berechnungen wurde für die experimentelle Durchführung ein Delay von $\tau = 0.021$ Sekunden gewählt.

Abbildung 4.16 zeigt das entsprechende ^{13}C -Spektrum, aufgenommen nach einer Hydrierzeit von 7.5 Sekunden und bei einer ^1H -Resonanzfrequenz von 200MHz. Wie zu erkennen ist, weisen die ^{13}C -Kerne 6, 3 und 5 die stärkste Polarisation auf, gefolgt von den Kernen 2, 1 und 4. Die leichte Abweichung von den berechneten Intensitätsverhältnissen liegt zum einen darin,

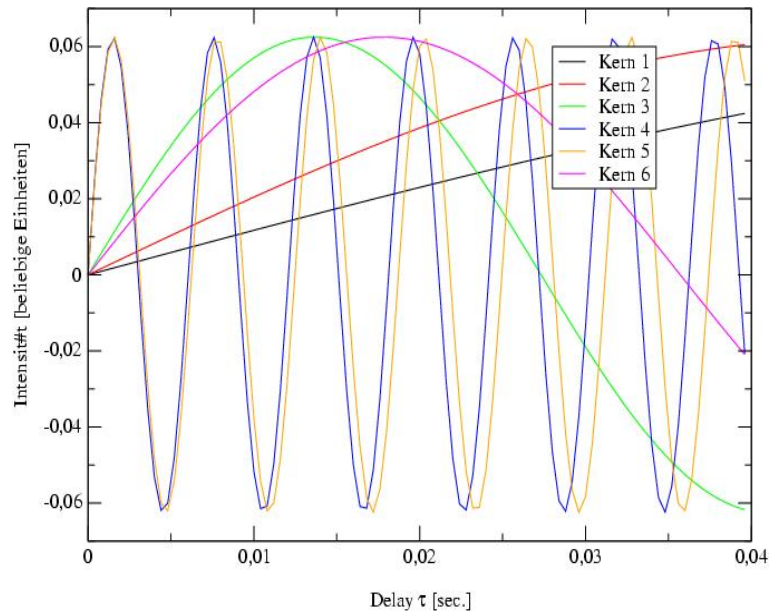


Abbildung 4.15: Intensitätsverlauf der Signale der ^{13}C -Kerne in Abhängigkeit vom Delay τ . Für die Durchführung des Experimentes wurde ein Delay von $\tau = 0.021$ Sekunden gewählt.

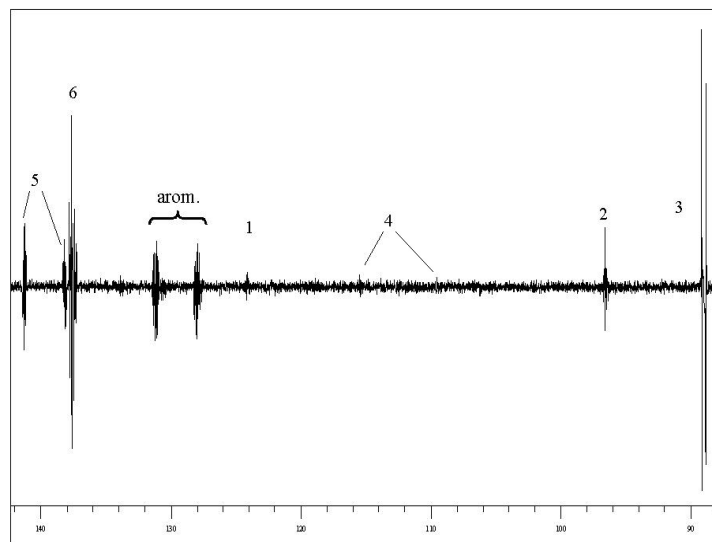


Abbildung 4.16: ^{13}C -Spektrum des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in unter Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz. Als Delay der Pulssequenz wurde $\tau = 0.021$ Sekunden gewählt.

	δ [ppm]	Kopplung	
Kern 1	123.5	2J zu 1H an 1a	-3.4Hz
		3J zu 1H an Aromaten	7.6Hz
		4J zu 1H an Aromaten	-1.2Hz
Kern 2	95.9	3J zu 1H an 4	5.3Hz
		3J zu 1H an 1a	9.9Hz
Kern 3	88.3	2J zu 1H an 4	2.0Hz
		3J zu 1H an 5	15.1Hz
Kern 4	107.3	2J zu 1H an 5	-0.3Hz
		1J zu 1H an 4	165.8Hz
Kern 5	139.1	1J zu 1H	159.1Hz
		3J zu 1H an 6a	4.8Hz
Kern 6	136.9	2J zu 1H an 5	2.2Hz
		3J zu 1H an 4	11.8Hz
		3J zu 1H an Aromaten	7.2Hz

Tabelle 4.8: Chemische Verschiebung und Kopplungen der einzelnen ^{13}C -Kerne zu den jeweiligen 1H -Kernen. Die Kopplungen der ^{13}C -Kerne untereinander wurden aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit nicht in Betracht gezogen. Die Numerierung erfolgte gemäß Abbildung 4.14.

daß der Startpunkt der Hydrierung nicht genau bekannt ist, zum anderen können sich die in den Berechnungen verwendeten Kopplungen von den tatsächlichen Kopplungen leicht unterscheiden. Desweiteren mußten Relaxationsprozesse vernachlässigt werden, da zuviele Spins mit in die Berechnungen einbezogen werden mußten (siehe Kapitel 4.3).

Eine genauere Simulation der verschiedenen Polarisationsmuster ist nur für die intensitätsstärksten ^{13}C -Kerne, also Kern 2, 3, 5 und 6 möglich. Die Polarisationsmuster der anderen Kerne sind aufgrund des schlechten Signal-Rauschverhältnisses nicht aufzuklären. Die Simulationen wurden dabei für jeweils einen der zu betrachtenden ^{13}C -Kerne durchgeführt, da diese zu jeweils anderen Protonen koppeln und ansonsten das Gesamtspinsystem "zu groß" für eine Berechnung werden würde (siehe 4.3).

Abbildung 4.17 zeigt den Ausschnitt des Spektrums der Kerne 5 und 6 und Abbildung 4.18 die dazugehörige Simulation. Wie zu erkennen ist, zeigen die berechneten Signalmuster und die experimentell bestimmten eine gute Übereinstimmung.

Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 zeigen den Spektrenausschnitt von Kern 2 und 3 und die entsprechende Simulation. Die berechneten Signalmuster beider Kerne entsprechen in etwa dem Signalmuster des experimentellen Spektrums.

4.7 Folgereaktionen und konkurrierende Reaktionen

Dypas2 ist desweiteren in der Lage, Folgereaktionen und konkurrierende Reaktionen mit in die Simulation eines NMR-Experimentes einzubeziehen und deren Auswirkung auf die entsprechenden NMR-Spektren zu berechnen.

Als Beispiel sei hier die Hydrierung eines Substrats *A* mit Parawasserstoff zum einen direkt zu einem Produkt *C* in Form eines stark koppelnden Spinsystems und zum anderen über ein nicht detektierbares Intermediat *B* in Form eines schwach koppelnden Spinsystems gegeben

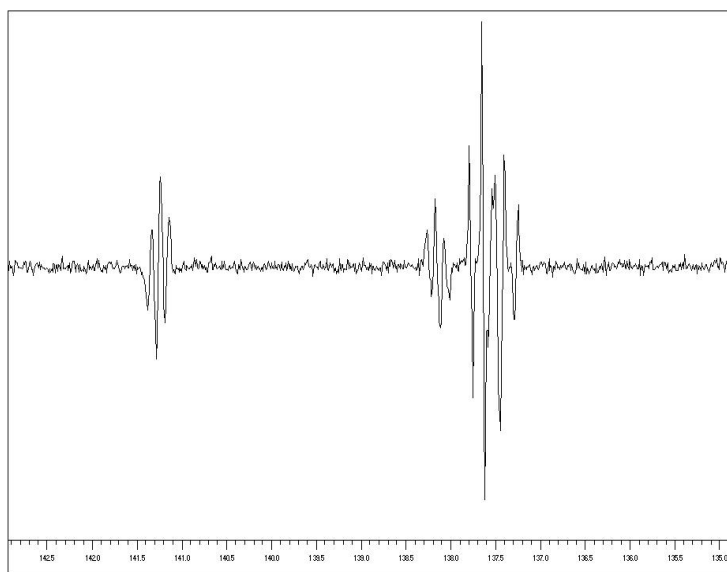


Abbildung 4.17: Ausschnitt des ^{13}C -Spektrums des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-ol unter Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz. Dargestellt sind die Signale der ^{13}C -Kerne 5 und 6.

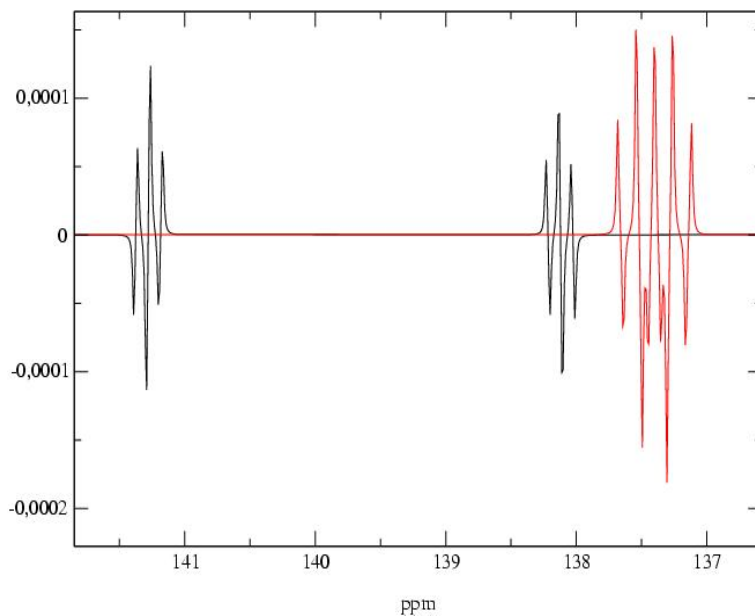


Abbildung 4.18: Dypas2-Simulation der Signalformen der ^{13}C -Kerne 5 und 6.

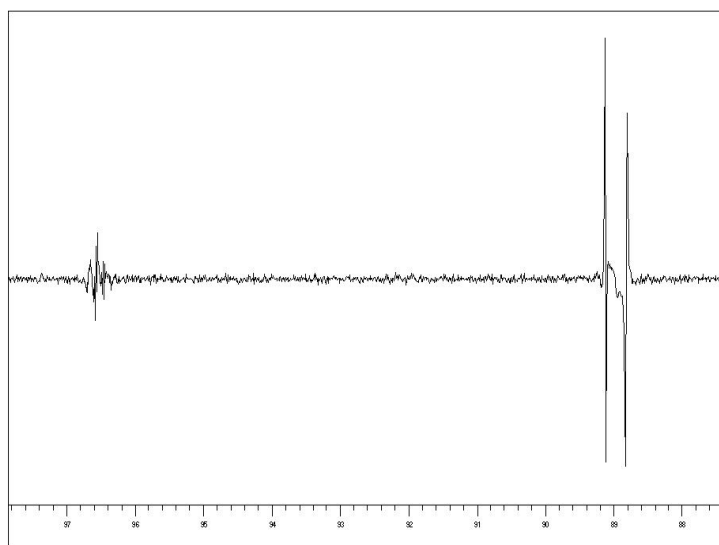


Abbildung 4.19: Ausschnitt des ¹³C-Spektrums des Hydrierproduktes 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in unter Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz. Dargestellt sind die Signale der ¹³C-Kerne 2 und 3.

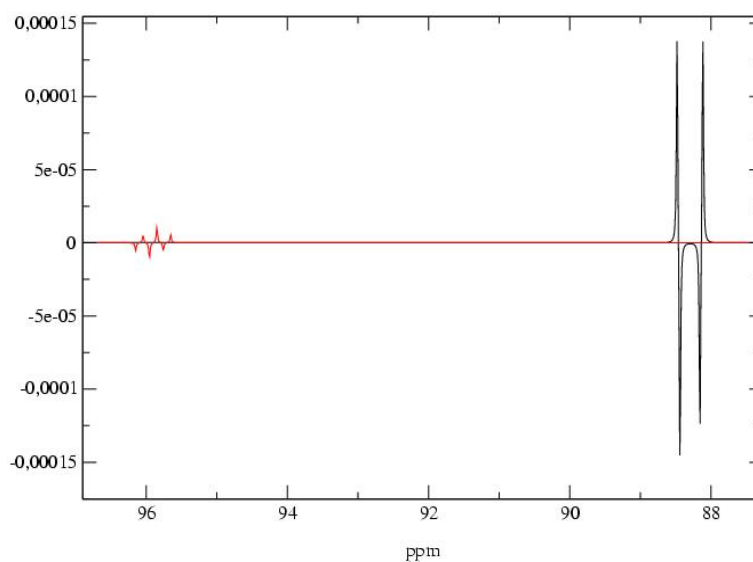
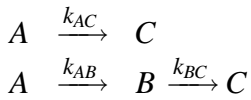


Abbildung 4.20: Dypas2-Simulation der Signalformen der ¹³C-Kerne 2 und 3.



Die Bedingung, daß B nicht detektierbar ist, wird erfüllt, wenn $k_{BC} \gg k_{AB}$.

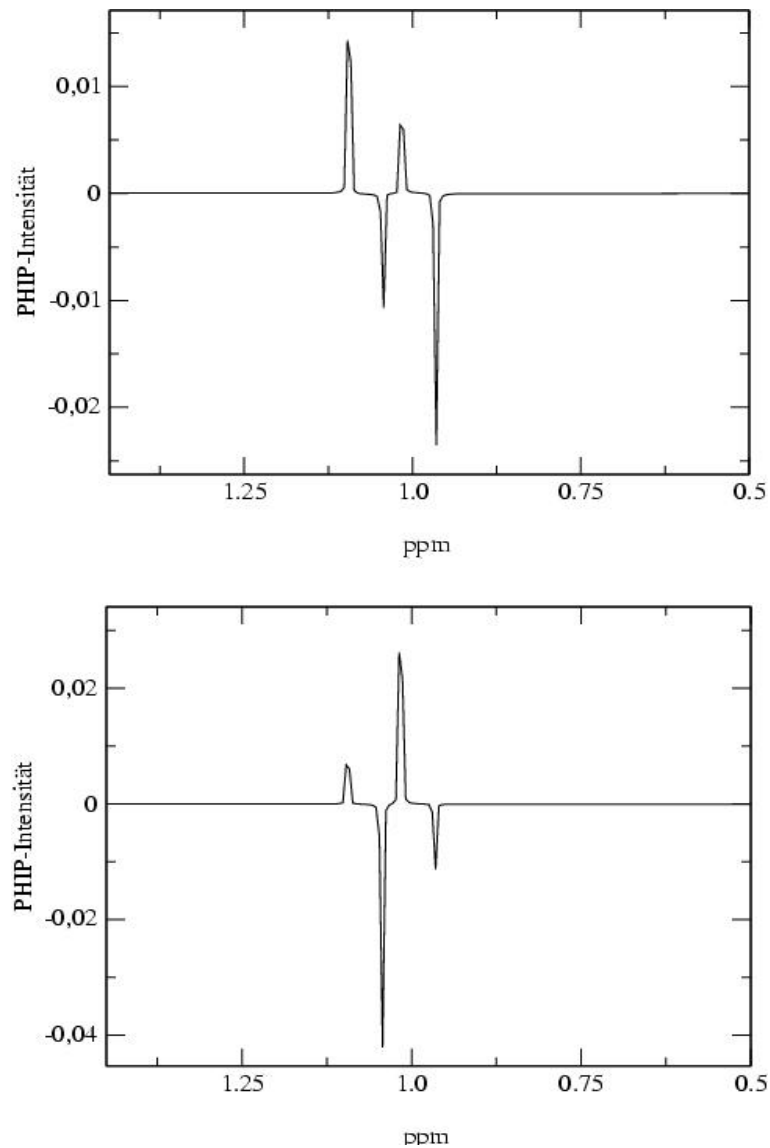


Abbildung 4.21: Simulierte PASADENA-Spektren eines stark koppelnden Produktspinsystems ohne Entwicklung (oben) und mit Entwicklung (unten) am Intermediat B .

Abbildung 4.21 zeigt die simulierten PASADENA-Spektren ohne und mit einer Entwicklung der Dichtematrix am Intermediat B . Für das stark koppelnde System wurde als chemische Verschiebung 1.0 und 1.06 ppm und eine Kopplung von 10.0 Hz angenommen, für das schwach koppelnde System 2.0 und 5.0 ppm sowie eine Kopplung von 10.0 Hz. Wie zu erkennen ist, weichen die beiden Signalmuster stark voneinander ab. Es ist somit möglich, die Auswirkungen eines nicht detektierbaren Intermediates auf das endgültige Produktspektrum zu bestimmen.

Mit Dypas2 lassen sich auch diverse andere Reaktionsnetzwerke simulieren. Als Beispiel sei hier der Konzentrationsverlauf bei der Reaktion des Substrates über ein schwach koppelndes Intermediat zum stark koppelnden Produkt hin (Abbildung 4.22) aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden im Verhältnis $k_{AB} : k_{BC} = 2 : 1$ gewählt.

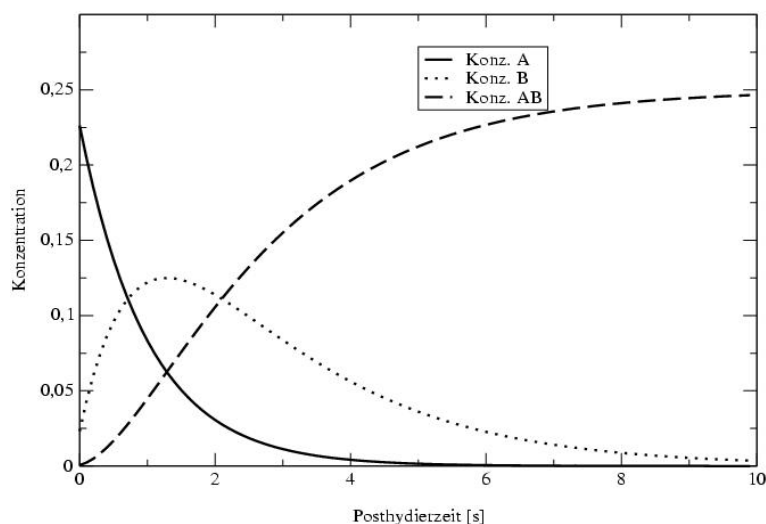


Abbildung 4.22: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Spinsysteme. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beträgt $k_{AB} : k_{BC} = 2 : 1$.

Anstelle von Folgereaktion lassen sich auch konkurrierende Reaktionsmechanismen betrachten. Abbildung 4.23 zeigt den Intensitätsverlauf zweier konkurrierender Reaktionen in Abhängigkeit von der Zeit. Hier wurden beispielhaft $k_{AB} = 1.0\text{s}^{-1}$ und $k_{AC} = 0.5\text{s}^{-1}$ als Reaktionskonstanten gewählt.

Auf diese Weise lassen sich ganze Reaktionsnetzwerke mit diversen Reaktionsrouten aufstellen und deren NMR-Spektren berechnen. Jedoch ist die Zahl und Größe der beteiligten Spinsysteme stark durch den verwendeten Arbeitsspeicher des Rechners eingeschränkt (siehe Kapitel 4.3). Zudem ist es nach Kapitel 3.4 nur möglich, Reaktionen (pseudo) erster Ordnung zu simulieren.

4.8 KDEDypas2

Zur Erleichterung der Erzeugung der verschiedenen für Dypas2 benötigten Parameterdateien wurde die Benutzeroberfläche KDEDypas2 entwickelt. Sie stellt eine Art Kontrollzentrum für Simulationen mit Dypas2 dar. Mit Hilfe von KDEDypas2 können Spinsystemdateien und die verschiedenen Parameterdateien über diverse Masken eingegeben und geändert werden. Auf diese Weise muß der Benutzer sich nicht um eine korrekte Syntax der Parameterdateien bemühen.

Desweiteren ist es möglich, Dypas2 mit der Hilfe von KDEDypas2 aufzurufen. Hier kann optional das Simulationsprogramm als Hintergrundprozeß gestartet werden, was sich vor allem für länger andauernde Simulationen anbietet. Der Benutzer wird von der Beendigung der Berechnung per E-Mail informiert. Abbildung 4.24 zeigt eine Momentaufnahme einer typischen Eingabemaske. Eine ausführliche Beschreibung von KDEDypas2 erfolgt in dem KDEDypas2-Benutzerhandbuch in Anhang B.

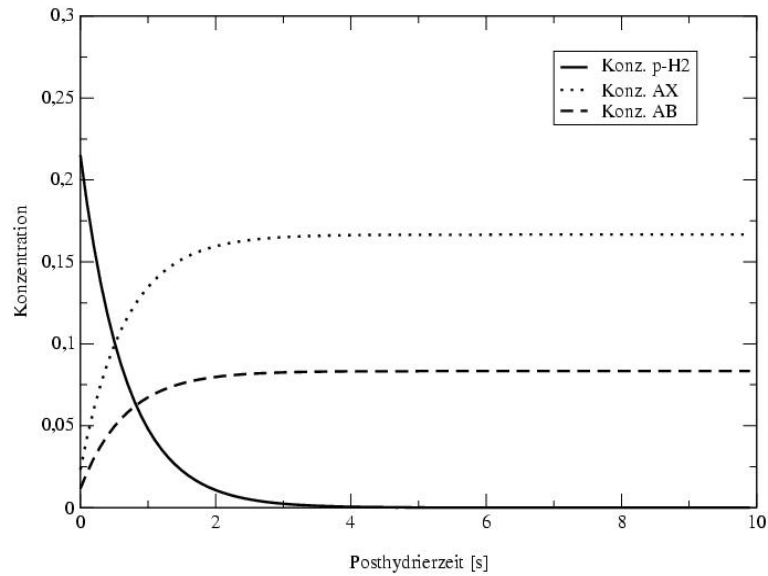


Abbildung 4.23: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Spinsysteme bei konkurrierenden Reaktionsmechanismen. Die Reaktionskonstanten betragen $k_{AB} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ und $k_{AC} = 0.5 \text{ s}^{-1}$.

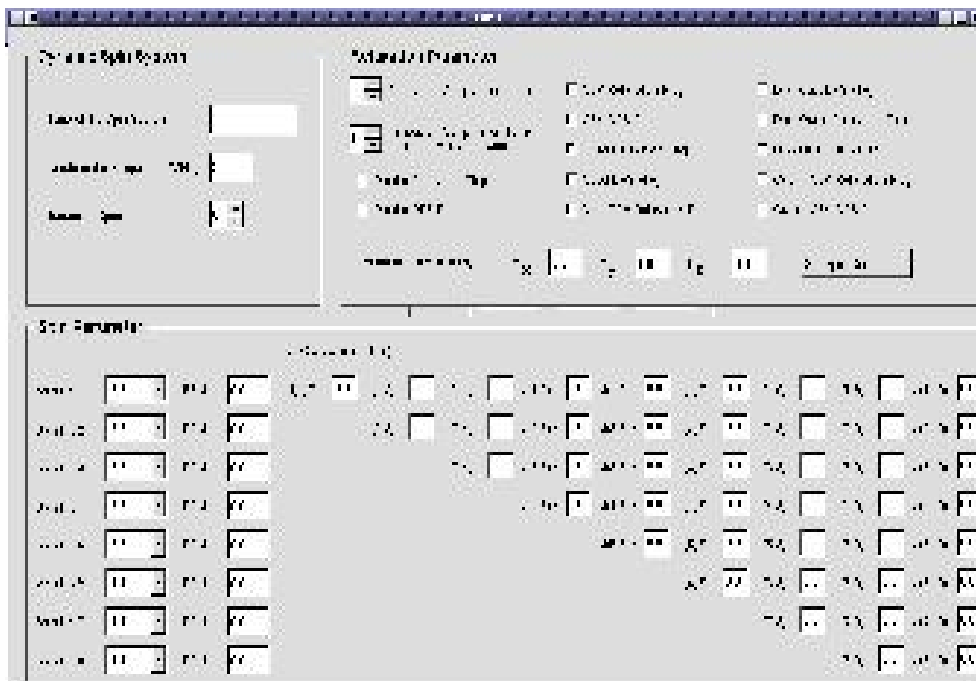


Abbildung 4.24: Screenshot der Eingabemaske eines Spinsystems unter KDEDypas2.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Computerprogrammes, Dypas2, zur Simulation von Spektren von Experimenten der dynamischen PHIP-NMR Spektroskopie. Nach einer Einführung in die Grundlagen der Quantenmechanik und deren Anwendung in der NMR-Spektroskopie wird die Theorie des Dichtematrixformalismus vorgestellt, die es ermöglicht, die zeitliche Entwicklung eines Quantensystems aus N -Teilchen zu beschreiben. Durch sie ist ebenfalls eine quantenmechanisch korrekte Beschreibung der PHIP-NMR-Theorie möglich, die die Grundlage für weitere Berechnungen bildet. Ebenfalls wird die theoretische Beschreibung im Falle der Hydrierung mit Orthodeuterium angeführt.

Mit der Einführung der Superoperatoren wird ein weiteres, grundlegendes theoretisches Konzept zur Simulation dynamischer Prozesse vorgestellt. Sowohl Relaxation als auch kinetische Prozesse lassen sich mit Hilfe der Verwendung von Relaxations- und Austauschsuperoperatoren gleichzeitig in die Berechnung der zeitlichen Entwicklungen eines System einschließen. Hierzu wird eine Übersicht über die relevanten Relaxationsprozesse und deren Beschreibung durch einen Superoperator sowie die Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung bei Verwendung eines Austauschsuperoperators gegeben.

Diese theoretischen Konzepte werden im Computerprogramm Dypas2 umgesetzt, welches auf der C++ Klassenbibliothek GAMMA basiert und eine numerische Beschreibung der PHIP-NMR-Spektroskopie ermöglicht, die sowohl quantendynamische Relaxationseffekte als auch reaktionsdynamische Prozesse umfaßt.

Im Gegensatz zum Simulationsprogramm Dypas [42] kommt Dypas2 ohne die Einschränkung aus, Relaxation und Kinetik getrennt voneinander betrachten zu müssen. Die Kinetik für Reaktionen (pseudo) erster Ordnung wird in Form eines Austauschsuperoperators eingeschlossen. Dies hat zum Vorteil, daß die Berechnung eines Spektrums zum Zeitpunkt τ in "einem Schritt" erfolgen kann und die Konzentration des Produktes nicht durch viele Schritte über eine Stufenfunktion angenähert werden muß.

Dieser Austauschsuperoperator erlaubt es zudem Folgereaktion wie z.B. beim Phänomen der Produktanbindung oder konkurrierende Hydrierreaktionen (z.B. geminale-, cis- oder trans- Hydrierung) über ein Multispinsystem auf einfache Weise einzubinden.

Ein Nachteil bei der Verwendung von Superoperatoren stellt jedoch die hohe Anforderung des Programms an den verfügbaren Arbeitsspeicher des Rechners dar. Wie in Kapitel 4.3 näher erläutert wird, benötigt das Programm, selbst unter Vernachlässigung von Relaxation und Kinetik, für die Simulation eines Spektrums eines Spinsystems bestehend aus 11 Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen einen Arbeitsspeicher von 16MByte pro verwendetem Operator. Sollen jedoch Relaxation und Kinetik in der Simulation berücksichtigt werden, so benötigen allein der Relaxationssuperoperator

und der Austauschsuperoperator bei einem Spinsystem aus 5 Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen einen Arbeitsspeicher von je 5 MByte. Spinsysteme mit mehr als 5 Kernen müssen deshalb bei der Berücksichtigung von Relaxation und Kinetik in kleinere, voneinander unabhängige Untersysteme aufgeteilt werden und separat durchgeführt werden. Somit wird auch eine Simulation von Spektren größerer Spinsysteme möglich.

Die Praxistauglichkeit von Dypas2 wird anhand diverser Anwendungen demonstriert.

Als Beispiel für die Simulation des Spektrums eines DYPAS-Experimentes wird in Kapitel 4.4 die Hydrierung eines Phosphonsäureesters angeführt. Dazu werden von Dypas2 die Dichtematrizen der Spinsysteme des Parawasserstoffs und des Produktmoleküls in einer gemeinsamen Dichtematrix im Composite-Space angeordnet. Nach Erzeugen der Matrizen des Relaxations- und des Austauschsuperoperators, durch den die Kinetik der Hydrierung in die Simulation eingebettet wird, erfolgt die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix mit Hilfe der Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung und schließlich die Berechnung des Spektrums, wobei eine gute Übereinstimmung der theoretischen Voraussage mit den experimentellen Daten erreicht wird.

Weiterhin wird gezeigt, daß es möglich ist, den Transfer der Polarisation der Parawasserstoffkerne auf einen Heterokern mit Dypas2 zu verifizieren. Hierzu wird in Kapitel 4.5 die Hydrierung von Propiolsäure mit Parawasserstoff zu Acrylsäureethylester unter ALTADENA-Bedingungen untersucht. Um ALTADENA-Bedingungen in der Simulation zu realisieren, wird die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix zum einen in einem Magnetfeld mit einer Protonen-Resonanzfrequenz von $\omega_0 = 2.1 \text{ kHz}$, was der Stärke des lokalen Erdmagnetfeldes entspricht, vorgenommen und zum anderen in einem Magnetfeld mit der Protonen-Resonanzfrequenz von 200 MHz. Die gemessenen ^{13}C Spektren zeigen dabei eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum. Abweichungen kommen dadurch zustande, daß aus dem gemessenen Spektrum nicht alle CH-Kopplungen korrekt ermittelt werden können, die für Dypas2 benötigt werden. Desweiteren können durch gezieltes "Ein- und Ausschalten" der skalaren Kopplungen zwischen Protonen und den Kohlenstoffkernen und der Relaxation bei den Simulationen der ^{13}C -Spektren Informationen über den Mechanismus des Polarisationstransfers gewonnen werden. Die Simulationsergebnisse legen nahe, daß der Hauptteil der Polarisation aufgrund der skalaren Kopplung zustande kommt und nicht, wie bisher vermutet, durch Relaxationseffekte im Erdmagnetfeld. Demnach sollte es auch möglich sein, Polarisationstransfer durch Hydrierung unter PASADENA-Bedingungen zu erzielen. Diese Möglichkeit wird zur Zeit untersucht.

Ein weitere Anwendung von Dypas2 bei der Untersuchung des Polarisationstransfers auf einen Heterokern wird in Kapitel 4.6 beschrieben. Hierzu wurde 1,4-Diphenylbutadiin mit Parawasserstoff unter PASADENA-Bedingungen zu 1,4-Diphenyl-1-en-3in hydriert und die Polarisation mit Hilfe der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz auf ^{13}C -Kerne übertragen. Im Vorfeld der Messungen werden mit Dypas2 Intensitätsverläufe der relevanten Signale der ^{13}C -Kerne in Abhängigkeit vom variablen Delay der Pulssequenz berechnet und auf diese Weise das optimale Delay der Pulssequenz bestimmt. Die Signalintensitäten der ^{13}C -Kerne der gemessenen Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Intensitäten. Zudem ist es möglich, die mit Dypas2 berechneten Polarisationsmuster der ^{13}C -Kerne durch den Vergleich mit den experimentell gewonnen Spektren zu bestätigen.

Als abschließendes Beispiel wird in Kapitel 4.7 noch einmal die Berechnung der Kinetik einer Hydrierung untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß es mit Dypas2 unter Verwendung des Austauschsuperoperators möglich ist, Auswirkungen eines nicht detektierbaren Intermediates auf das endgültige Produktspektrum zu berechnen. Weiterhin wird die korrekte Berechnung

der Konzentrationsverläufe durch den Austauschsuperoperator anhand einer Folgereaktion und einer konkurrierenden Hydrierreaktion verifiziert.

Wie vorhergehende Beispiele gezeigt haben, ermöglicht Dypas2 die Anwendung von Simulationen auf eine Vielzahl verschiedener Experimente der PHIP-NMR-Spektroskopie. Zum einen ist es möglich, die Spektrenformen von DYPAS-Experimenten durch eine entsprechende Simulation zu bestätigen bzw. zu erklären, wobei dies nicht allein auf DYPAS Experimente oder die Hydrierung unter ALTADENA Bedingungen beschränkt ist, wie das Beispiel der Anwendung der INEPT+ $\pi/4$ Pulssequenz und die Simulationen zum Acrylsäureethylester gezeigt haben.

Zum anderen ist es auch möglich, durch die Berechnung von Intensitätsverläufen im Vorfeld der Messung verschiedene Parameter des Experimentes, wie z.B. Pulswinkel oder die Dauer verschiedener Delays der verwendeten Pulssequenzen, zu optimieren. Zusätzlich wäre es denkbar, durch die künstliche Variation verschiedener Parameter eines Spinsystems in Simulationen die entsprechenden Auswirkungen auf die Messung zu ermitteln. So liessen sich z.B. über unterschiedliche Kopplungen und Verschiebungen Aussagen über den Polarisationstransfer in einem ALTADENA-Experiment treffen oder durch Variation der Korrelationszeit τ_c eines Spinsystems die Auswirkung von Größe des Moleküls, Viskosität des Lösemittels und Temperatur auf die Messung einschätzen und diese Erkenntnisse bei der Wahl eines geeigneten Spinsystems und der Durchführung des NMR-Experimentes anwenden.

Um die Handhabung von Dypas2 für den Anwender zu vereinfachen, wurde zudem die Benutzeroberfläche KDEDypas2 entwickelt. Mit ihr ist es möglich, sämtliche Simulationsparameter in Form diverser Masken einzugeben und Simulationen auf "Knopfdruck" zu starten. Dies kann zum einen interaktiv geschehen, zum anderen, besonders für zeitlich aufwendige Simulationen, als Prozeß im Hintergrund. KDEDypas2 bietet zudem die Möglichkeit, simulierte Spektren im XWinNMR Format zu exportieren oder gemessene Spektren im XWinNMR Format zu importieren, um einen direkten Vergleich zwischen experimentell gewonnenem Spektrum und simuliertem Spektrum vornehmen zu können.

Die Programmstruktur von Dypas2 erlaubt eine Erweiterung der bisherigen Simulationsarten um beliebige Pulssequenzen, die nicht allein auf die PHIP-NMR Spektroskopie begrenzt sein müssen. Es lassen sich auch neu zu entwickelnde Pulssequenzen ergänzen, um deren Wirkungsweise bei der Verwendung von Parawasserstoff zu testen. Da Dypas2 objektorientiert implementiert wurde, beschränkt sich diese Ergänzung lediglich auf eine Erweiterung des Programmes um eine entsprechende Klasse, die das jeweilige Pulsprogramm enthält. Bereits bestehende Methoden, wie Spektrenerzeugung, Aufstellen der Startdichtematrix oder das Erzeugen von Intensitätsverläufen können dabei genutzt oder durch individuell angepaßte Methoden ersetzt werden.

Hierzu zählt z.B. die Erweiterung des Programmes um Relaxationsprozesse zwischen verschiedenen Spinsystemen in Abhängigkeit vom Abstand. So wird es ermöglicht, Polarisationstransfer von spinpolarisierten Molekülen auf ein Gastmolekül zu simulieren.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Natterer und J. Bargon *Prog. NMR Spectrosc.*, **31**, pp. 293–315 (1997).
- [2] R. Eisenberg *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, pp. 471–481 (1995).
- [3] J. Duckett und C. Sleight *Prog. NMR Spectrosc.*, **34**, pp. 71–92 (1999).
- [4] D. Neuhaus und M. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*. VCH Publishers, New York, 1989.
- [5] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, und R. R. Ernst *Prog. NMR Spectrosc.*, **16**, pp. 163–192 (1983).
- [6] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [7] S. A. Smith, T. O. Levante, B. H. Meier, und R. R. Ernst *J. Magn. Reson. A*, **106**, pp. 75–106 (1994).
- [8] F. Bloch *Phys. Rev.*, **70**, pp. 460–474 (1946).
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, und F. Laloe, *Quantenmechanik Teil 1 und Teil 2*. de Gruyter, 1999.
- [10] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, New York, 1967.
- [11] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, und A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford Science Publications, 1987.
- [12] M. Munowitz, *Coherence and NMR*. Wiley Interscience, New York, 1988.
- [13] C. N. Bannwell und H. Primas *Mol. Phys.*, **6**, pp. 225–256 (1963).
- [14] J. Jeener *Adv. Mag. Reson.*, **10**, pp. 1–51 (1982).
- [15] K. Woelk und J. Bargon *Z. Phys. Chem.*, **182**, pp. 155–165 (1993).
- [16] A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke, und J. Bargon *Angew. Chemie*, **109**, pp. 1155–1156 (1997).
- [17] P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, und J. Bargon *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, pp. 5311–5318 (1999).
- [18] J. Barkemeyer, M. Haake, und J. Bargon *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, pp. 2927–2928 (1995).

- [19] C. R. Bowers und D. P. Weitekamp *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, pp. 5541–5542 (1987).
- [20] M. G. Pravica und D. P. Weitekamp *Chem. Phys. Lett.*, **145**, pp. 255–258 (1988).
- [21] H. Primas und U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1990.
- [22] J. Natterer, *NMR with Spin Polarized Molecules - Theory and Application*. Dissertation, Universität Bonn, 1997.
- [23] J. Bargon, J. Kandels, und K. Woelk *Angew. Chem.*, **102**, pp. 70–71 (1990).
- [24] T. Greve, *Berechnung und Nachweis von Kernspinpolarisation durch Symmetriebruch von Parawasserstoff und Orthodeuterium*. Dissertation, Universität Bonn, 1996.
- [25] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [26] C. R. Bowers, D. H. Jones, N. D. Kurur, J. A. Labinger, M. G. Pravica, und D. P. Weitekamp *Magn. Res.*, **14**, pp. 269–291 (1990).
- [27] R. K. Wangsness und F. Bloch *Phys. Rev.*, **89**, pp. 728–739 (1953).
- [28] A. G. Redfield *Adv. Magn. Reson.*, **1**, pp. 1–32 (1967).
- [29] J. McConnell, *The Theory of Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [30] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [31] N. Pyper *Mol. Phys.*, **22**, pp. 433–458 (1971).
- [32] P. S. Hubbard *Phys. Rev.*, **180**, pp. 319–326 (1969).
- [33] J. Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, und N. J. Skelton, *Protein NMR Spectroscopy - Principles and Practice*. Academic Press, London, 1996.
- [34] R. O. Kühne, T. Schaffhauser, A. Wokaun, und R. R. Ernst *J. Magn. Reson.*, **35**, pp. 39–67 (1979).
- [35] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [36] H. M. McConnell *J. Chem. Phys.*, **28**, pp. 430–431 (1958).
- [37] K. V. Vasavada, J. I. Kaplan, und B. D. Nageswara Rao *J. Mag. Reson.*, **41**, pp. 467–482 (1980).
- [38] J. I. Kaplan und G. Fraenkel *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9, pp. 2907–2912 (1972).
- [39] S. Alexander *J. Chem. Phys.*, **37**, 5, pp. 967–974 (1962).
- [40] R. R. Ernst *J. Chem. Phys.*, **59**, p. 989 (1973).
- [41] G. Binsch *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6, pp. 1304–1309 (1969).

- [42] T. O. Reiss, *DYPAS - Ein Computerprogramm zur Simulation dynamischer PASADENA NMR Spektroskopie auf Basis des Dichtematrixformalismus*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1999.
- [43] G. Buntkowsky, J. Bargon, und H.-H. Limbach *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, pp. 8677–8683 (1996).
- [44] J. Halpern, D. P. Riley, und A. S. C. Chan *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, pp. 8055–8057 (1977).
- [45] U. Bommerich, *Untersuchungen zur homogen katalysierten, stereoselektiven Hydrierung von Dehydroamino-Phosphon- und Phosphinsäurederivaten*. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2002.
- [46] P. Hübler, *Quantitative PASADENA-NMR-Spektroskopie: Kinetik, Relaxationsphänomene und Quantenrechnen mit Parawasserstoff*. Dissertation, Universität Bonn, 2000.
- [47] M. Stephan, O. Kohlmann, H. G. Niessen, A. Eichhorn, und J. Bargon *Magn. Res. Chem.*, **40**, pp. 157–160 (2002).
- [48] S. B. Duckett, C. L. Newell, und R. Eisenberg *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, pp. 1156–1157 (1993).
- [49] M. Haake, J. Natterer, und J. Bargon *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, pp. 8688–8691 (1996).
- [50] J. Natterer, J. Barkemeyer, und J. Bargon *J. Magn. Res. A*, **123**, pp. 253–256 (1996).

Anhang A

Dypas2 Parameterdateien

Die für eine Simulation benötigten Parameter werden Dypas2 in diversen Dateien übergeben. Diese Dateien können in drei Klassen unterteilt werden: Spinsystemdateien, Parameterdateien und Multisystemdateien. Während die Spinsystemdateien für alle Simulationstypen identisch sind, unterscheiden sich Parameterdateien und Multisystemdateien jeweils nach dem durchzuführenden Simulationstyp.

Abgesehen von den verschiedenen, von Dypas2 benötigten Parametern ist die Syntax der Parameterdateien identisch:

```
Parameter(Index) (Typ) : Wert - Kommentar  
iso(0)           (2)  : 1H   - Kern1 Wasserstoff
```

Parameter ist der von Dypas2 benötigte Name des Parameters, z.B. SysName für den Namen der Datei des Spinsystems. *Index* ist nur für Parameter relevant, die sich auf einen bestimmten Kern beziehen, wie z.B. die chemische Verschiebung PPM(0) oder die Art des Kerns. Die Numerierung der einzelnen Kerne und auch die von mehreren Austauschprozessen beginnt in den Parameterdateien stets bei 0. Die verschiedenen *Werte* der Parameter unterscheiden sich in ihrem Datentyp. Durch GAMMA ist folgende Klassifizierung des *Typ* vorgegeben:

```
0 Integer  Ganzzahliger Wert  
1 Double  Fließkommawert  
2 String  Zeichenkette  
3 Vektor  Zeilenvektor
```

A.1 Spinsystem

Die Spinsystemdatei enthält alle relevanten Informationen des zu simulierenden Spinsystems. Unter anderem sind hier auch die verschiedenen Relaxationsmechanismen ein- und ausschaltbar. Spinsystemdateien werden durch die Endung “.dsys” gekennzeichnet.

Generell sind alle NMR-aktiven Kerne für die Simulation verfügbar. Die komplette Liste ist in der Dokumentation von GAMMA verfügbar (<http://gamma.magnet.fsu.edu>).

Im folgenden ist ein Beispiel einer Spinsystemdatei dargestellt.

```
SysName (2) : Acrylsäureethylester   - Name des Spinsystems  
Omega   (1) : 200.0                 - Protonenfrequenz (MHz)  
NSpins  (0) : 4                     - Zahl der Spins im System
```

Iso(0)	(2)	:	1H	- Isotop Kern 0
Iso(1)	(2)	:	1H	- Isotop Kern 1
Iso(2)	(2)	:	1H	- Isotop Kern 2
Iso(3)	(2)	:	1H	- Isotop Kern 3
PPM(0)	(1)	:	5.75	- chem. Verschiebung Kern 0
PPM(1)	(1)	:	6.10	- chem. Verschiebung Kern 1
PPM(2)	(1)	:	6.40	- chem. Verschiebung Kern 2
PPM(3)	(1)	:	130.6	- chem. Verschiebung Kern 3
J(0,1)	(1)	:	8.0	- Kopplung Kern 0 und 1 in Hz
J(0,2)	(1)	:	2.0	- Kopplung Kern 0 und 2 in Hz
J(0,3)	(1)	:	162.56	- Kopplung Kern 0 und 3 in Hz
J(1,2)	(1)	:	13.0	- Kopplung Kern 1 und 2 in Hz
J(1,3)	(1)	:	4.6	- Kopplung Kern 1 und 3 in Hz
J(2,3)	(1)	:	162.56	- Kopplung Kern 2 und 3 in Hz
Coord(0)	(3)	:	(2.162, -2.255, -1.557)	- Koordinaten Kern 0
Coord(1)	(3)	:	(2.302, 0.2502, -1.307)	- Koordinaten Kern 1
Coord(2)	(3)	:	(0.3037, -2.159, 3.545)	- Koordinaten Kern 2
Coord(3)	(3)	:	(1.263, -1.622, -4.9433)	- Koordinaten Kern 3
Taus	(3)	:	(0.01406, 0.01406, 0.01406)	- Korr. Zeit in nsek.
Rlevel	(0)	:	4	- Rel. Comp. Level
Rtype	(0)	:	0	- Rel. Comp. Type
				- (cr. corr: 0=on 1=of)
RDD	(0)	:	1	- Dipolar Rel. Flag
RDDdfs	(0)	:	0	- Dipolar DFS Flag
RCC	(0)	:	0	- CSA Rel. Flag
RCCdfs	(0)	:	0	- CSA DFS Flag
RQQ	(0)	:	0	- Quad Rel. Flag
RQQdfs	(0)	:	0	- Quad DFS Flag
RDQ	(0)	:	0	- Dip-Quad Rel. Flag
RDQdfs	(0)	:	0- Quad DFS Flag	
RDC	(0)	:	0	- Dip-CSA Rel. Flag
RDCdfs	(0)	:	0	- Dip-CSA DFS Flag
RQC	(0)	:	0	- Quad-CSA Rel. Flag
RQCdfs	(0)	:	0	- Quad-CSA DFS Flag

A.2 Parameterdateien

In den Experimentdateien sind spezifische Parameter für die diversen Simulationen gespeichert. Unter anderem beinhalten sie die Namen der verwendeten Spinsystemdateien, die Zahl der Punkte des FID bzw. des Spektrums, die spektrale Breite, den Detektionskanal und vieles mehr. Experimentdateien werden durch die Endung “.exp” gekennzeichnet.

Im folgenden sind die Experimentdateien der verschiedenen Simulationen und deren relevanten Parameter aufgelistet. Die angegebenen Werte stellen nur Beispiele dar und sind bei jeweiliger Simulation den speziellen Anwendungen anzupassen. Zudem sind viele Parameter der verschie-

denen Experimentdateien identisch, werden aber der Vollständigkeit halber immer angegeben. Eine genauere Erläuterung der Bedeutung der einzelnen Parameter sowie eine Beschreibung der Simulationsarten kann im KDEDypas2 Benutzerhandbuch in Anhang B nachgelesen werden. Die Erläuterungen zu den verschiedenen Dateien beziehen sich deshalb ausschließlich auf korrekte Syntax in den jeweiligen Parameterdateien.

A.2.1 Singleshot-Experiment

ExperimentType	(0)	:	1	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1)	:	1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1)	:	1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1)	:	-2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1)	:	2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0)	:	4096	- Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel	(2)	:	1H	- Detektionskanal
OutputFname	(2)	:	default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0)	:	1	- Ausgabebetyp
OutASCII	(0)	:	0	- Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU	(0)	:	1	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0)	:	1	- Ausgabe im XWinNMR-Format
SpinSystemFile	(2)	:	AX.dsys	- Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
FlipAngle	(1)	:	45.0	- Pulswinkel des Detektionspulses
TotalEvolTime	(1)	:	5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0)	:	1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0)	:	1	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0)	:	0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicoD2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0)	:	0	- Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd	(0)	:	1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)	(1)	:	1.0	- Hydrierpositionen Kerne 0 und 1

1. *CutOffLevel* ist ein interner Parameter für Dypas2, der nicht geändert werden sollte.
2. *OutputFname* legt den Basisnamen für die Ausgabedateien fest. Er wird, je nach Zahl der Spektren und nach Ausgabeformat, um diverse Indizes bzw. Endungen erweitert. Dabei steht die Endung “-gnu” für GNUPLOT-Dateien und “.asc” für ASCII-Dateien.
3. *OutputType* regelt, ob Spektren (Parameterwert 1) oder Intensitätsverläufe (Parameterwert 0) ausgegeben werden sollen. Da das Singleshot Experiment keine Kinetik oder Relaxation berücksichtigt, werden ausschließlich Spektren erzeugt.
4. *OUTASCII*, speichert das erzeugte Spektrum in einer Datei, die lediglich x- und y-Koordinaten der einzelnen Punkte enthält.
5. *OUTXWinNMR* erzeugt Spektren im XWinNMR-Format. Ist diese Option angewählt,

sind zusätzlich der Name des Datensatzes sowie die gewünschte Experimentnummer anzugeben.

6. Sämtliche Ausgabeformate können parallel gewählt werden, d.h. simulierte Spektren können gleichzeitig als GNUPLOT-Datei, ASCII-Datei und im XWinNMR Format gespeichert werden
7. *SpinSystemFile* sollte die absolute Pfadangabe der verwendeten Spinsystemdatei beinhalten. Ansonsten müssen sich die Experiment-Datei und die Spinsystemdatei im selben Verzeichnis befinden, und Dypas2 muß aus diesem Verzeichnis heraus aufgerufen werden.
8. *TotalEvolTime* und *NumOfSpecs* dienen der Erzeugung von mehreren, zeitabhängigen Spektren. Dypas2 erzeugt alle (*TotalEvolTime/NumOfSpecs*) Sekunden ein Spektrum.
9. Mit Parameterwert 1 wird eine der möglichen Startdichtematrizen ausgewählt. Alle anderen müssen dann den Parameterwert 0 haben.
10. *NumOfHyd* und *Nuclei(0,1)* geben die Zahl der unterschiedlichen Hydrierungen sowie deren Positionen an. Hierdurch können z.B. cis- und trans-Hydrierung gleichzeitig berücksichtigt werden. Dabei gibt der Parameter *Nuclei(0,1)* an, mit welchem Anteil die entsprechende Hydrierung berücksichtigt werden soll. Sollen z.B. die Hydrierungen in die Positionen 0 und 1 sowie 0 und 2 im Verhältnis 70% zu 30% erfolgen, so ist *NumOfHyd* als Parameterwert 2 zu wählen und *Nuclei(0,1)* zu 0.7 und *Nuclei(0,2)* mit dem Wert 0.3 der Parameterdatei hinzuzufügen.

A.2.2 Dypas-Experiment

Im Dypas-Experiment wird zum einen die Hydrierung in Form einer Kinetik erster Ordnung zum anderen Relaxationseffekte bei der Simulation berücksichtigt. Die Relaxationseffekte lassen sich dabei über die entsprechenden Parameter der Spinsystemdatei ein- und ausschalten (siehe A.1. Die Kinetik wird bei Dypas2 über sogenannte Multispinsysteme implementiert, deren Parameter in einer entsprechenden Multispinsystemdatei gespeichert werden (siehe Anhang A.3).

Zudem ist es bei dem Dypas-Experiment möglich, sich sowohl Spektren als auch Intensitätsverläufe berechnen zu lassen. Das folgende Beispiel steht dabei für letzteres.

ExperimentType	(0) : 0	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1) : 1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1) : 1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1) : -2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1) : 2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0) : 4096	- Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel	(2) : 1H	- Detektionskanal
OutputFname	(2) : default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0) : 0	- Ausgabetyyp Intensitäten
OutASCII	(0) : 1	- Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU	(0) : 0	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0) : 1	- Ausgabe im XWinNMR-Format

MultispinFile	(2)	:	Dypas.msys	- Pfad der Multispinsystemdatei
IntOutSys	(0)	:	1	- Intensitäten Ausgabe für Spinsystem 1
FlipAngle	(1)	:	45.0	- Pulswinkel des Detektionspulses
TotalEvolTime	(1)	:	5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0)	:	1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0)	:	0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0)	:	1	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicD2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0)	:	0	- Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd	(0)	:	1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen

1. *IntOutSys* bestimmt im Falle der Berechnung von Intensitätsverläufen, für welches Spinsystem diese berechnet werden sollen. Falls Dypas2 Spektren erzeugen soll, so wird dieser Parameter ignoriert.
2. Die Angabe der Hydrierposition mit Hilfe des Parameters *Nuclei(0,1)* entfällt beim Dypas-Experiment.
3. *TotalEvolTime* bestimmt den Zeitraum in Sekunden, über den die Intensitätsverläufe, beginnend mit dem Start der Hydrierung, berechnet werden sollen.
4. *NumOfSpecs* ist nur bei der Berechnung von Spektren relevant. Bei der Erzeugung von Intensitätsverläufen wird dieser Parameter ignoriert. Falls Spektren ausgegeben werden sollen, gibt der Quotient aus *TotalEvolTime* und *NumOfSpec* an, alle wieviele Sekunden ein Spektrum erzeugt werden soll. Die berechneten Spektren werden dann im Dateinamen mit entsprechenden Indizes versehen bzw. bei der Ausgabe im XWinNMR-Format unter verschiedenen Experimentnummern gespeichert.
5. Der Parameter *NumOfHyd* muß der Zahl der in der Multispinsystemdatei aufgeführten Austauschprozesse entsprechen.

A.2.3 ROCHESTER-Experiment

Das ROCHESTER-Experiment entspricht in den benötigten Parametern der Experimentdatei des Dypas-Experimentes. Die Simulationen dieser beiden Experimente unterscheiden sich lediglich in der verwendeten Pulsfolge (siehe Anhang B und Abbildung 4.2).

ExperimentType	(0)	:	3	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1)	:	1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1)	:	1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1)	:	-2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1)	:	2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0)	:	4096	- Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel	(2)	:	1H	- Detektionskanal
OutputFname	(2)	:	default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0)	:	0	- Ausgabetyyp Intensitäten
OutASCII	(0)	:	1	- Ausgabe als ASCII-Datei

OutGNU	(0) : 0	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0) : 1	- Ausgabe im XWinNMR-Format
MultispinFile	(2) : Rochester.msys	- Pfad der Multispinsystemdatei
IntOutSys	(0) : 1	- Intensitäten Ausgabe für Spinsystem 1
FlipAngle	(1) : 45.0	- Pulswinkel des Detektionspulses
TotalEvolTime	(1) : 5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0) : 1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0) : 0	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0) : 0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0) : 1	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicoD2	(0) : 0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0) : 0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0) : 0	- Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd	(0) : 1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen

A.2.4 INEPT-Experiment

Die folgende Parameterdatei erzeugt Spektren unter Anwendung der INEPT-Pulssequenz.

ExperimentType	(0) : 4	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1) : 1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1) : 1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1) : -2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1) : 2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0) : 4096	- Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel	(2) : 13C	- Detektionskanal
OutputFname	(2) : default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0) : 1	- Ausgabebetyp Spektren
OutASCII	(0) : 1	- Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU	(0) : 0	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0) : 1	- Ausgabe im XWinNMR-Format
SysFName	(2) : AX.msys	- Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
HeteroNuc	(2) : 13C	- Isotop des Heterokerns
PhaseCycle	(0) : 1	- Phase Cycling ein (1)/ aus (0)
Delay	(1) : 0.2	- Delay der Pulsfolge
TotalEvolTime	(1) : 5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0) : 1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0) : 0	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0) : 0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0) : 0	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicoD2	(0) : 0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0) : 1	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0) : 0	- Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd	(0) : 1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)	(1) : 1.0	- Hydrierpositionen Kerne 0 und 1

1. *HeteroNuc* bestimmt den Isotopentyp, auf den die Polarisation durch die Pulsfolge übertragen werden soll.
2. Über *PhaseCycle* läßt sich das Phase Cycling der Pulsfolge ein- und ausschalten.
3. *Delay* gibt das in der INEPT-Pulssequenz verwendete Delay an.

Bei der Simulation eines INEPT-Experimentes liefert die Berechnung der Intensitätsverläufe die Intensität der Signale des Heterokerns in Abhängigkeit vom gewählten Delay der Pulsfolge. In diesem Fall ist die Zeile des Delay-Parameters *Delay* überflüssig. An seiner Stelle sind folgende Zeilen in die Parameterdatei einzufügen:

```
TauMin          (1) : 0.0  - unteres Delay
TauMax          (1) : 0.5  - oberes Delay
NumOfIntervalls (0) : 100  - Zahl der Intervalle
```

TauMin und *TauMax* geben hierbei die obere und untere Grenze an, innerhalb welcher das Delay bei der Pulssequenz variiert werden soll. Die Auflösung der Berechnung wird durch die Zahl der Intervalle *NumOfIntervalls* bestimmt. Dypas2 berechnet die übertragene Polarisation des Heterokerns für die Zahl der Intervalle entsprechenden, verschiedenen Delays beginnend bei *TauMin* und im Abstand von $(TauMax - TauMin / NumOfIntervalls)$.

A.2.5 INEPT+-Experiment

Bei der Verwendung der INEPT+-Pulssequenz ist im Gegensatz zur INEPT-Pulssequenz die Angabe von zwei Delays erforderlich. Abgesehen davon ist die Bedeutung der verschiedenen Parameter identisch.

```
ExperimentType (0) : 5          - Experiment Nummer
CutOffLevel    (1) : 1.0e-8    - interner Parameter
LineBroadening (1) : 1.0      - künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency   (1) : -2000.0   - untere Frequenzgrenze
HighFrequency  (1) : 2000.0    - obere Frequenzgrenze
NumberPoints   (0) : 4096     - Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel (2) : 13C     - Detektionskanal
OutputFname    (2) : default_  - Name Ausgabedatei
OutputType     (0) : 1        - Ausgabotyp Spektren
OutASCII      (0) : 1        - Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU        (0) : 0        - Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR    (0) : 1        - Ausgabe im XWinNMR-Format
SysFName      (2) : AX.msyst   - Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
HeteroNuc     (2) : 13C       - Isotop des Heterokerns
Delay1        (1) : 0.2       - Delay1 der Pulsfolge
Delay2        (1) : 0.2       - Delay2 der Pulsfolge
TotalEvolTime (1) : 5.0       - Delay vor Puls
NumOfSpecs    (0) : 1        - Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2         (0) : 1        - Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2         (0) : 0        - Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2  (0) : 0        - isotrope Startdichtematrix pH2
```


IsotropicoD2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0)	:	0	- Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd	(0)	:	1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)	(1)	:	1.0	- Hydrierpositionen Kerne 0 und 1

Für die Berechnung der Intensitätsverläufe in Abhängigkeit von den Delays sind die Zeilen der Parameter *Delay1* und *Delay2* durch folgende Zeilen zu ersetzen:

Tau1Min	(1)	:	0.0	- unteres Delay1
Tau1Max	(1)	:	0.5	- oberes Delay1
Tau2Min	(1)	:	0.0	- unteres Delay2
Tau2Max	(1)	:	0.5	- oberes Delay2
NumOfIntervalls	(0)	:	100	- Zahl der Intervalle

Die Zahl der Intervalle ist für beide Delays identisch.

A.2.6 PHINEPT-Experiment

Die Parameter des PHINEPT-Experimentes entsprechen denen des INEPT-Experimentes. Für die Berechnung der Intensitäten gilt dasselbe, wie für das INEPT-Experiment.

ExperimentType	(0)	:	6	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1)	:	1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1)	:	1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1)	:	-2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1)	:	2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0)	:	4096	- Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel	(2)	:	13C	- Detektionskanal
OutputFname	(2)	:	default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0)	:	1	- Ausgabetyt Spektren
OutASCII	(0)	:	1	- Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU	(0)	:	0	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0)	:	1	- Ausgabe im XWinNMR-Format
SysFName	(2)	:	AX.msyp	- Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
HeteroNuc	(2)	:	13C	- Isotop des Heterokerns
Delay	(1)	:	0.2	- Delay der Pulsfolge
TotalEvolTime	(1)	:	5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0)	:	1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0)	:	1	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0)	:	0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicoD2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0)	:	0	- Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd	(0)	:	1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)	(1)	:	1.0	- Hydrierpositionen Kerne 0 und 1

Für die Berechnung der Intensitätsverläufe in Abhängigkeit vom Delay ist die Zeile des Parameters *Delay* zu ersetzen durch:

```
TauMin          (1) : 0.0 - unteres Delay
TauMax          (1) : 0.5 - oberes Delay
NumOfIntervalls (0) : 100 - Zahl der Intervalle
```

A.2.7 PHINEPT+-Experiment

Beim PHINEPT+-Experiment gelten dieselben Parameter wie für das INEPT+-Experiment.

```
ExperimentType (0) : 7          - Experiment Nummer
CutOffLevel    (1) : 1.0e-8     - interner Parameter
LineBroadening (1) : 1.0       - künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency   (1) : -2000.0    - untere Frequenzgrenze
HighFrequency  (1) : 2000.0     - obere Frequenzgrenze
NumberPoints   (0) : 4096      - Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel (2) : 13C      - Detektionskanal
OutputFname    (2) : default_   - Name Ausgabedatei
OutputType     (0) : 1         - Ausgabebetyp Spektren
OutASCII       (0) : 1         - Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU         (0) : 0         - Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR     (0) : 1         - Ausgabe im XWinNMR-Format
SysFName       (2) : AX.msyst   - Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
HeteroNuc      (2) : 13C       - Isotop des Heterokerns
Delay1         (1) : 0.2       - Delay1 der Pulsfolge
Delay2         (1) : 0.2       - Delay2 der Pulsfolge
TotalEvolTime  (1) : 5.0       - Delay vor Puls
NumOfSpecs    (0) : 1         - Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2         (0) : 1         - Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2         (0) : 0         - Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2   (0) : 0         - isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicoD2   (0) : 0         - isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2      (0) : 0         - Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena       (0) : 0         - Startdichtematrix ALTADENA
NumOfHyd       (0) : 1         - Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)    (1) : 1.0       - Hydrierpositionen Kerne 0 und 1
```

Für die Berechnung der Intensitätsverläufe in Abhängigkeit von den Delays sind die Zeilen der Parameter *Delay1* und *Delay2* durch folgende Zeilen zu ersetzen:

```
Tau1Min        (1) : 0.0 - unteres Delay1
Tau1Max        (1) : 0.5 - oberes Delay1
Tau2Min        (1) : 0.0 - unteres Delay2
Tau2Max        (1) : 0.5 - oberes Delay2
NumOfIntervalls (0) : 100 - Zahl der Intervalle
```

Die Zahl der Intervalle ist für beide Delays identisch.

A.2.8 INEPT+ $\pi/4$ -Experiment

Die Parameter des INEPT+ $\pi/4$ -Experimentes sind identisch zu denen des INEPT-Experimentes. Die beiden Simulation unterscheiden sich lediglich in der verwendeten Pulssequenz.

ExperimentType	(0)	:	8	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1)	:	1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1)	:	1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1)	:	-2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1)	:	2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0)	:	4096	- Zahl der Punkte des Spektrums
DetectionChannel	(2)	:	13C	- Detektionskanal
OutputFname	(2)	:	default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0)	:	1	- Ausgabotyp Spektren
OutASCII	(0)	:	1	- Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU	(0)	:	0	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0)	:	1	- Ausgabe im XWinNMR-Format
SysFName	(2)	:	AX.msyst	- Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
HeteroNuc	(2)	:	13C	- Isotop des Heterokerns
Delay	(1)	:	0.2	- Delay der Pulsfolge
TotalEvolTime	(1)	:	5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0)	:	1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0)	:	1	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0)	:	0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotropicoD2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0)	:	0	- Startdichtematrix ALTADENA Experiment
NumOfHyd	(0)	:	1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)	(1)	:	1.0	- Hydrierpositionen Kerne 0 und 1

Die Änderungen für die Berechnung der Intensitätsverläufe erfolgen analog zu denen der INEPT-Experimentdatei.

TauMin	(1)	:	0.0	- unteres Delay
TauMax	(1)	:	0.5	- oberes Delay
NumOfIntervalls	(0)	:	100	- Zahl der Intervalle

A.2.9 PH-INADEQUATE-Experiment

Beim PHINADEQUATE-Experiment gelten dieselben Parameter wie für das INEPT+-Experiment.

ExperimentType	(0)	:	9	- Experiment Nummer
CutOffLevel	(1)	:	1.0e-8	- interner Parameter
LineBroadening	(1)	:	1.0	- künstliche Linienbreite in Hz
LowFrequency	(1)	:	-2000.0	- untere Frequenzgrenze
HighFrequency	(1)	:	2000.0	- obere Frequenzgrenze
NumberPoints	(0)	:	4096	- Zahl der Punkte des Spektrums

DetectionChannel	(2)	:	13C	- Detektionskanal
OutputFname	(2)	:	default_	- Name Ausgabedatei
OutputType	(0)	:	1	- Ausgabebetyp Spektren
OutASCII	(0)	:	1	- Ausgabe als ASCII-Datei
OutGNU	(0)	:	0	- Ausgabe als GNUPLOT-Datei
OutXWinNMR	(0)	:	1	- Ausgabe im XWinNMR-Format
SysFName	(2)	:	AX.msyp	- Pfad der verwendeten Spinsystemdatei
HeteroNuc	(2)	:	13C	- Isotop des Heterokerns
Delay1	(1)	:	0.2	- Delay1 der Pulsfolge
Delay2	(1)	:	0.2	- Delay2 der Pulsfolge
TotalEvolTime	(1)	:	5.0	- Delay vor Puls
NumOfSpecs	(0)	:	1	- Zahl der erzeugten Spektren
AXpH2	(0)	:	1	- Startdichtematrix pH2 im AX-Spinsystem
AXoD2	(0)	:	0	- Startdichtematrix oD2 im AX-Spinsystem
IsotropicpH2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix pH2
IsotopicOD2	(0)	:	0	- isotrope Startdichtematrix oD2
thermalH2	(0)	:	0	- Startdichtematrix im therm. Gleichgewicht
Altadena	(0)	:	0	- Startdichtematrix ALTADENA Experiment
NumOfHyd	(0)	:	1	- Anzahl der unterschiedlichen Hydrierungen
Nuclei(0,1)	(1)	:	1.0	- Hydrierpositionen Kerne 0 und 1

Für die Berechnung der Intensitätsverläufe in Abhängigkeit von den Delays sind die Zeilen der Parameter *Delay1* und *Delay2* durch folgende Zeilen zu ersetzen:

Tau1Min	(1)	:	0.0	- unteres Delay1
Tau1Max	(1)	:	0.5	- oberes Delay1
Tau2Min	(1)	:	0.0	- unteres Delay2
Tau2Max	(1)	:	0.5	- oberes Delay2
NumOfIntervalls	(0)	:	100	- Zahl der Intervalle

Die Zahl der Intervalle ist für beide Delays identisch.

A.3 Multisystemdateien

In den Multispinsystemdateien wird die Kinetik diverser Experimente konfiguriert. Hier wird festgelegt, welche Systeme an Austauschprozessen teilnehmen und welche Spins der einzelnen Spinsysteme miteinander austauschen. Sie werden durch die Endung “.msys” gekennzeichnet. Die Anwendung der Multispinsystemdateien soll anhand der folgenden Parameterdatei eines Dypas-Experimentes verdeutlicht werden.

Exch(0)	(2)	:	(0<=>1)	- Austauschprozess
MSysName	(2)	:	Dypas	- Name der Multispinsystemdatei
Kex_nm(0)	(1)	:	1.0	- Austauschrate Prozess 0
NComp	(0)	:	2	- Zahl der Spinsysteme
Fname(0)	(2)	:	A2.dsys	- Pfad Spinsystem 1
Fname(1)	(2)	:	AX.dsys	- Pfad Spinsystem 2
Popul(0)	(1)	:	1.0	- Population Spinsystem 0

Popul(1)	(1)	:	1.0e22	- Population Spinsystem 1
Smapping(0,0)	(2)	:	(0)0(1)0	- Spin mapping
Smapping(0,1)	(2)	:	(0)1(1)1	- Spin mapping
p_H2(0)	(0)	:	1	- Parawasserstoffdichtematrix
p_H2(1)	(0)	:	0	- Parawasserstoffdichtematrix
Concentration(0)	(1)	:	1.0	- Startkonzentration Spinsystem 0
Concentration(1)	(1)	:	0.0	- Startkonzentration Spinsystem 0

Über $Exch(0)$ wird der Austauschprozess zwischen den Spinsystemen 0 und 1 definiert. Um welche Spinsysteme es sich dabei handelt und wo die entsprechenden Dateien zu finden sind, geben die Parameter $Fname(0)$ und $Fname(1)$ an. Dabei muß die Zahl der in Betracht gezogenen Spinsysteme der Zahl der Komponenten des Multispinsystems $NComp$ entsprechen. Die Zahl der Spinsysteme läßt sich dabei, unter Berücksichtigung der durch die Rechnerarchitektur gesteckten Grenzen (siehe 4.3), erhöhen.

Die Definition der Austauschraten erfolgt über die Parameter $Kex_{nm}(0)$ und $Popul(0)$ bzw. $Popul(1)$.

$$\text{Spinsystem}(0) \xrightleftharpoons[k_2]{Kex_{nm}} \text{Spinsystem}(1)$$

Dabei errechnet sich die Geschwindigkeit der Rückreaktion k_2 zu

$$k_2 = \frac{Kex_{nm}(0) \cdot Popul(0)}{Popul(1)}$$

Um eine Kinetik 1.Ordnung zu erhalten, wurde ein Wert von $Popul(1) \gg Popul(0)$ gewählt. Welche Spins der beiden Systeme miteinander austauschen, wird durch das sogenannte Spin-Mapping geregelt. Dabei bedeuten die Zeilen der Multispinsystemdatei

Smapping(0,0)	(2)	:	(0)0(1)0	- Spin mapping
Smapping(0,1)	(2)	:	(0)1(1)1	- Spin mapping,

daß der 0-te Spin des ersten Systems mit dem 0-ten Spin des zweiten Systems austauscht und der erste Spin des ersten Systems mit dem ersten Spin des zweiten Systems. Soll noch ein weiterer Austausch stattfinden, z.B. zwischen dem dritten Spin des ersten Systems und dem zweiten Spin des zweiten Systems, so würde folgende Zeile zur Parameterdatei hinzugefügt:

Smapping(0,2)	(2)	:	(0)2(1)1	- Spin mapping
---------------	-----	---	----------	----------------

Handelt es sich bei einem der Systeme um Parawasserstoff, so muß von Dypas2 die Dichtematrix entsprechend initialisiert werden. Dies geschieht über die Parameter $p_H2(0)$ bzw. $p_H2(1)$. Des weiteren sind in der Multispinsystemdatei die "Startkonzentrationen" der einzelnen Spinsysteme festzulegen. Im obigen Beispiel stellt das Spinsystem 0 den Parawasserstoff dar und das Spinsystem 1 das gebildete Produktspinsystem. Da letzteres zu Beginn der Hydrierung nicht vorhanden ist, wurde für $Concentration(1)$ der Wert 0.0 gewählt.

Wie weitere Austauschprozesse in der Multispinsystemdatei zu definieren sind, soll anhand einer Erweiterung der obigen Datei demonstriert werden. Dazu wird angenommen, daß das Produktspinsystem der Hydrierung, also Spinsystem 1, zu einem weiteren Produkt reagiert. In diesem Fall sind folgende Zeilen der Parameterdatei hinzuzufügen:

Exch(1)	(2)	:	(1<=>2)	- Austauschprozess
Kex_nm(1)	(1)	:	0.5	- Austauschrate Prozess 0
Fname(2)	(2)	:	AX2.dsys	- Pfad Spinsystem 1
Popul(2)	(1)	:	1.0e40	- Population Spinsystem 1
Smap(1,0)	(2)	:	(1)0(2)0	- Spin mapping
Smap(1,1)	(2)	:	(1)1(2)1	- Spin mapping
p_H2(2)	(0)	:	0	- Parawasserstoffdichtematrix
Concentration(2)	(1)	:	0.0	- Startkonzentration Spinsystem 0

Zusätzlich ist für die Zahl der Spinsystem *NComp* der Wert in 3 zu ändern.

Soll statt einer Folgereaktion eine parallele Hydrierung z.B. in cis- statt in trans-Position erfolgen (gleichbedeutend mit den Position 0 und 2), so ist lediglich ein zweiter Austauschprozeß zwischen den System 0 und 1 zu ergänzen:

Exch(1)	(2)	:	(0<=>1)	- Austauschprozess
Kex_nm(1)	(1)	:	0.5	- Austauschrate Prozess 0
Smap(1,0)	(2)	:	(0)0(2)0	- Spin mapping
Smap(1,1)	(2)	:	(0)1(2)2	- Spin mapping
p_H2(2)	(0)	:	0	- Parawasserstoffdichtematrix
Concentration(2)	(1)	:	0.0	- Startkonzentration Spinsystem 0.

Anhang B

KDEDypas2 - Benutzerhandbuch

In diesem Anhang befindet sich das komplette Handbuch zur Benutzeroberfläche KDEDypas2. KDEDypas2 wurde für KDE Version 2.1 unter der Entwicklungsumgebung KDevelop Version 1.4 und Qt Free Edition erstellt. Die Lauffähigkeit unter neueren KDE Versionen wurde bisher nicht geprüft.

KDEDypas2 steht unter der GNU Library General Public License und der Open Source License QPL und darf nicht für kommerzielle Zwecke verwendet werden.

Weitere Informationen zu KDE, KDevelop und zur Qt Free Edition sowie deren Lizenzen sind über www.kde.org, www.kdevelop.org und www.trolltech.com erhältlich.

Das KDEDypas2 Handbuch

Thorsten Schmidt

`thorsten@thch.uni-bonn.de`

Das KDEDypas2 Handbuch

von Thorsten Schmidt

Copyright © 2002, 2003 von Thorsten Schmidt

Das KDEDypas2 Handbuch beschreibt die Handhabung von KDEDypas2, einer Benutzeroberfläche für das PHIP-NMR Simulationsprogramm Dypas2. KDEDypas2 soll dem Benutzer den Umgang mit den verschiedenen Simulationstypen und Parameterdateien erleichtern, die für die Durchführung einer Simulation mit Dypas2 benötigt werden.

In diesem Handbuch befinden sich Beschreibungen der verschiedenen Simulationstypen, externer Programme sowie die Funktionsweise von Dypas2, nicht jedoch dessen theoretischer Hintergrund. Desweiteren beinhaltet es eine kurze Beschreibung für eine Erweiterung von KDEDypas2 und Dypas2 um zusätzliche Simulationsarten.

Es ist erlaubt, dieses Dokument zu kopieren, zu vertreiben und/oder zu ändern gemäß den Bedingungen der GNU Free Documentation Licence, Version 1.1 oder irgend einer späteren Version, wie sie von der Free Software Foundation veröffentlicht wurde; ohne die invarianten Abschnitte, ohne Texte auf der vorderen Umschlagseite, und ohne Texte auf der hinteren Umschlagseite. Eine Kopie der Lizenz findet sich im Abschnitt "GNU Free Documentation License".

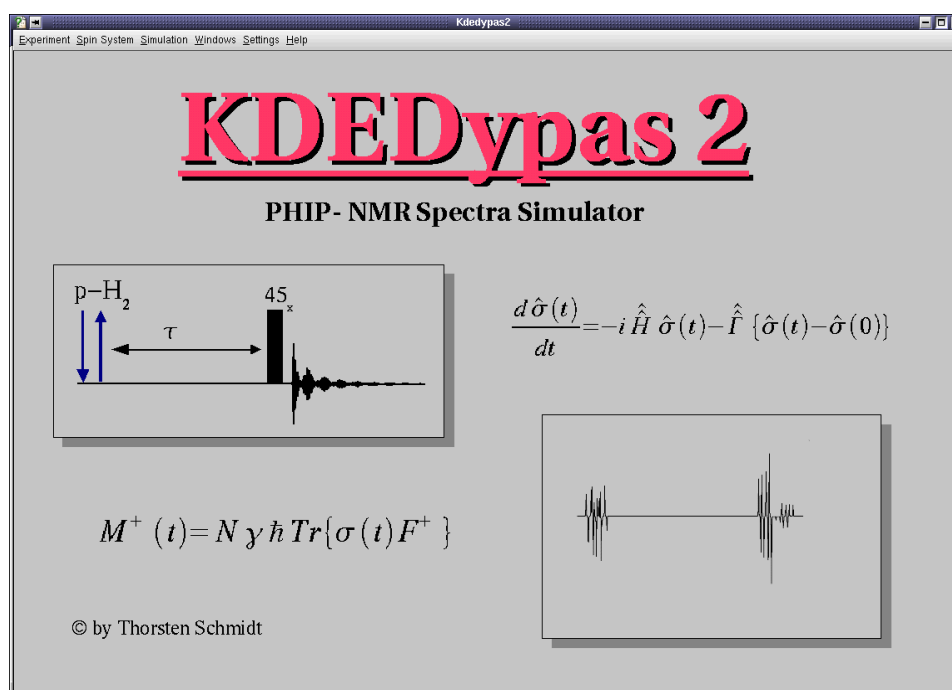
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Anwendung von KDEDypas2	2
2.1. Experimente/Simulationsparameter	2
2.1.1. Basis-Parameter	2
2.1.2. Startdichtematrix	5
2.1.3. SingleShot-Experiment.....	5
2.1.4. DYPAS-Experiment.....	7
2.1.5. ROCHESTER-Experiment	8
2.1.6. INEPT-Experiment	10
2.1.7. PH-INEPT Experiment.....	12
2.1.8. INEPT+Pi/4 Experiment	14
2.1.9. PH-INEPT+-Experiment	15
2.1.10. PH-INADEQUATE-Experiment	17
2.1.11. INEPT+-Experiment.....	18
2.1.12. PH-HOHAHA-Experiment	19
2.1.13. PH-HOHAHA + ZQ Filter-Experiment	21
2.2. Spinsysteme	24
2.2.1. Relaxation.....	25
2.3. Simulationen	25
2.3.1. Interaktive Simulationen.....	26
2.3.2. Simulationen als Hintergrundprozesse	26
2.3.3. Öffnen der Spektren bzw. Intensitätskurven.....	27
2.3.4. Öffnen von 3D-Plots.....	28
2.3.5. Importieren von XWinNMR-Spektren	30
2.3.6. Externe Programme	30
3. Dypas2	31
3.1. Funktionsweise von Dypas2	31
3.2. Grenzen von Dypas2	31
3.3. Dypas2 Fehlermeldungen	32
4. Menu-Übersicht	33
4.1. Experiment-Menu	33
4.2. Spinsystem-Menu.....	33
4.3. Simulation-Menu	34
4.4. Windows-Menu	34
5. Fragen und Antworten	35
6. Credits und Lizenz	36

Kapitel 1. Einleitung

PHIP-NMR Spektren lassen sich nur schwer vorraussagen, vor allem, wenn komplizierte Pulssequenzen verwendet werden, Relaxationseffekte auftreten und konkurrierende Hydierrouten existieren. Um dennoch einen Vergleich zwischen theoretisch erwarteten und experimentellen Spektren ziehen zu können, wurde das PHIP-NMR Simulationsprogramm Dypas2 entwickelt.

Dypas2 basiert auf dem Spindichtematrixformalismus und wurde unter der C++ Klassenbibliothek GAMMA von Scott A. Smith (<http://gamma.magnet.fsu.edu>) implementiert. Mit seiner Hilfe lassen sich PHIP-NMR Spektren oder auch Intensitätsverläufe auf einfache Weise simulieren (genauer gesagt, werden die Spektren berechnet; es fließt keine Näherung oder Fitprozedur in die Simulation mit ein). Leider ist die Handhabung von Dypas2 sehr unkomfortabel. Aus diesem Grund wurde KDE-Dypas2 entwickelt. KDE-Dypas2 ist eine Benutzeroberfläche, die den Umgang mit Dypas2 erleichtern soll. Mit seiner Hilfe können die für Dypas2 benötigten Dateien erstellt, Simulationen ausgeführt und externe Programme zur weiteren Verarbeitung gestartet werden.



Kapitel 2. Anwendung von KDEDypas2

Die von Dypas2 benötigten Parameter lassen sich grob in zwei Klassen unterteilen: Spinsystemparameter und Simulationsparameter. Ein Spinsystem beinhaltet alle notwendigen Informationen des zu simulierenden Systems wie z.B. Zahl der Spins, Isotoptyp, chemische Verschiebung, Kopplungen zu anderen Spins und Koordinaten der Kerne im Molekül. Die Erzeugung von Spinsystemen erfolgt über das Spin-System-Menü.

Simulationsparameter sind, abgesehen von einigen Basisinformationen, abhängig von der Art der Simulation. Ein Satz von Simulationsparametern wird im folgenden als Experiment bezeichnet. Experimente können im Experiment-Menü erstellt und bearbeitet werden.

Grundsätzlich ist es immer nur möglich, ein Spinsystem und ein Experiment gleichzeitig zu bearbeiten. Zwischen diesen beiden Eingabemasken kann über das Windows-Menü gewechselt werden. Sind sowohl Experiment als auch ein Spinsystem erzeugt und als Parameterdateien gespeichert worden, ist es möglich, die Simulation über das Simulations-Menü zu starten. Ob man besser eine interaktive Simulation oder eine Simulation im Hintergrund startet, hängt zum einen vom Simulationstyp und zum anderen von der Zahl der beteiligten Spins ab. Simulationen mit 4 oder mehr Kernen sollten als Hintergrundprozess gestartet werden. Die Berechnung durch Dypas2 wird dann auch nach dem Beenden von KDEDypas2 und Abmelden des Benutzers fortgesetzt. Ist die Berechnung von Dypas2 beendet, wird der Benutzer per Mail davon in Kenntnis gesetzt. Es ist auch möglich, mehrere Simulationen parallel im Hintergrund zu starten, falls der Arbeitsspeicher des Rechners dies zuläßt.

Im folgenden wird auf die Bedeutung der einzelnen Parameter der verschiedenen Experiment- und Spinsystemmasken eingegangen. Menüpunkte und Parameter sind in diesem Benutzerhandbuch durch die *kursive* Schrift zu erkennen.

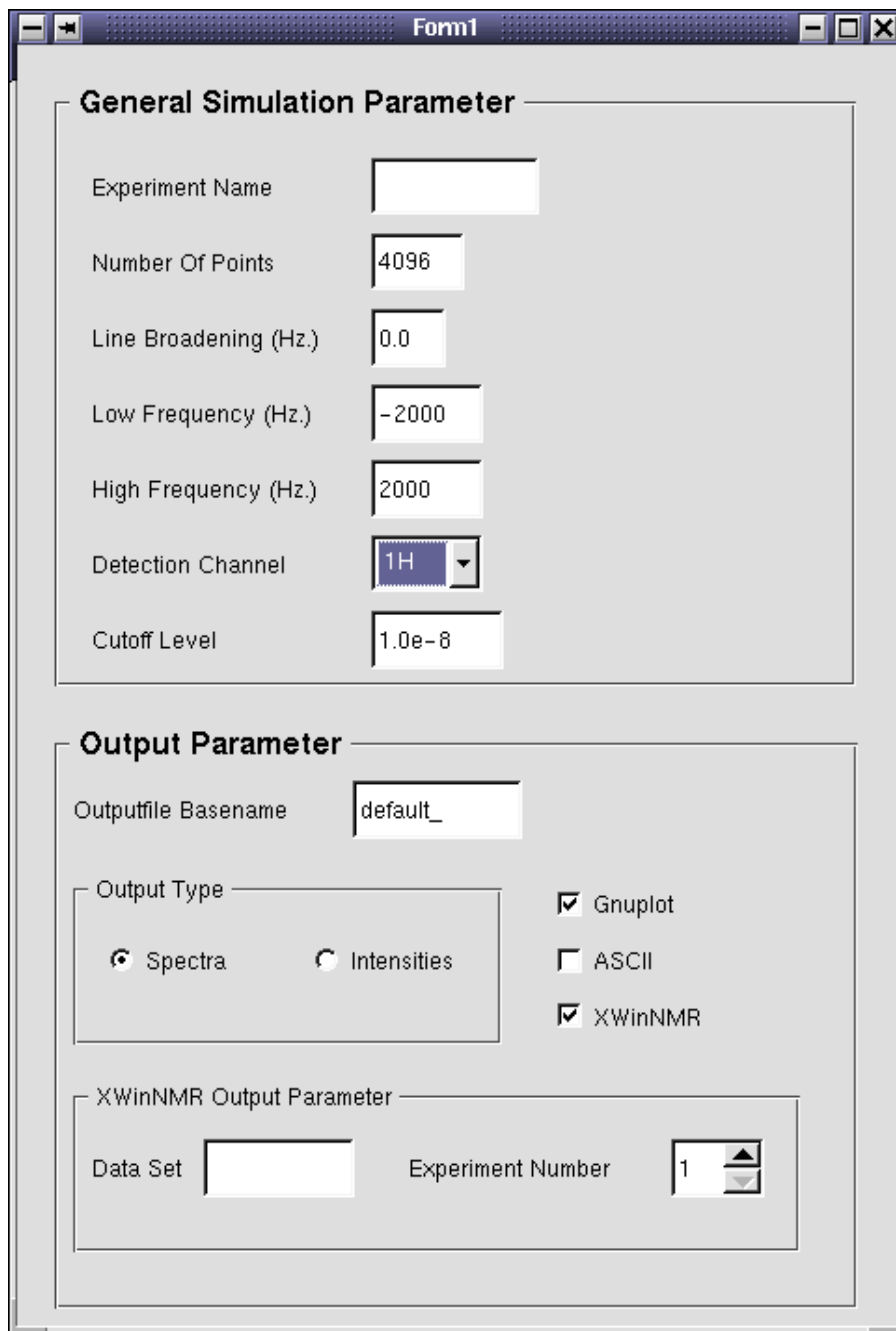
2.1. Experimente/Simulationsparameter

Simulationsparameter werden in einer sogenannten Experiment-Datei gespeichert. Wie bereits oben erwähnt, sind in ihr alle notwendigen Parameter für die Durchführung verschiedener Simulationen aufgeführt. Experiment-Dateien sind stets mit der Endung *.exp* gekennzeichnet.

Bei der Neuerstellung eines Experiments wird zunächst der gewünschte Simulationstyp vom Benutzer abgefragt. Die unterschiedlichen Simulationen unterscheiden sich hauptsächlich in den verwendeten Pulsfolgen und den dementsprechend verschiedenen benötigten Parametern, die vom Benutzer über eine Eingabemaske abgefragt werden.

KDEDypas2 überprüft nicht die korrekte Schreibweise der angegebenen Parameter. Bei falscher Syntax der Parameter kann es zum Abbruch der Dypas2 Simulation kommen. Generell ist immer darauf zu achten, daß bei Dezimalzahlen ein Punkt und kein Komma verwendet wird. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, Dezimalzahlen im "wissenschaftlichen" Format anzugeben, wie z.B. $1.2e-3$.

2.1.1. Basis-Parameter



Form1

General Simulation Parameter

Experiment Name

Number Of Points

Line Broadening (Hz.)

Low Frequency (Hz.)

High Frequency (Hz.)

Detection Channel

Cutoff Level

Output Parameter

Outputfile Basename

Output Type

Spectra Intensities

Gnuplot

ASCII

XWinNMR

XWinNMR Output Parameter

Data Set Experiment Number

Abgesehen von den unterschiedlichen Parametern haben alle Simulationstypen einen identischen Satz von Basisparametern gemeinsam, die hauptsächlich die Ausgabeform der Ergebnisse betreffen. Die Maske der Basisparameter ist stets auf der linken Seite der Experimentmaske zu finden und unterteilt sich in die *General Simulation Parameter* und die *Output Parameter*.

Der Ausgabemodus der Intensitätsverläufe ist abhängig vom jeweiligen Simulationstyp. Eine genauere Beschreibung, was bei den Intensitätsverläufen berechnet wird, findet sich in der Dokumentation der einzelnen Simulationstypen weiter unten.

Experiment Name

Name unter dem das Experiment gespeichert wird. Experiment-Dateien werden zur Unterschei-

ung mit der Endung .exp versehen. Fehlt diese Endung, wird sie automatisch von KDEDypas2 dem Experimentnamen hinzugefügt.

Number of Points

Number of Points gibt die Zahl der für den FID bzw. für das Spektrum verwendeten Datenpunkte an. Je höher die Zahl der Datenpunkte, um so besser ist die digitale Auflösung des simulierten Spektrums bzw. der Intensitätsverläufe, um so größer ist aber auch die entsprechende Datei des Spektrums. Wichtig hierbei: die Zahl der Datenpunkte ergibt sich durch 2^n , wobei $n=1,2,\dots$

Line Broadening

Bei einem Wert ungleich 0.0 Hz. wird über das simulierte Spektrum eine künstliche Linienbreite gelegt. Die Angabe in der künstlichen Linienbreite erfolgt in Hertz.

Low Frequency

Unterer Frequenzbereich des Spektrums angegeben in Hertz.

High Frequency

Oberer Frequenzbereich des Spektrums angegeben in Hertz. Die Spektren werden jedoch mit ppm-Skala erzeugt.

Detection Channel

Wahl des Detektionskanals für das Spektrum. Hier stehen alle Isotope mit Kernspin ungleich 0 zur Verfügung.

Outputfile Basename

Bei der Simulation von Spektren oder von Intensitätsverläufen werden mehrere Ausgabedateien mit feststehenden Beschreibungen erzeugt. Diese Beschreibungen werden an den Basisnamen angehängt. Generell haben GNUPLOT-Dateien die Endung .gnu und ASCII-Dateien die Endung .asc.

Bei Dypas2 können nur die Intensitätskurven der ersten drei Kerne des Spinsystems erzeugt werden (Kopplungen und Wechselwirkungen mit anderen Kernen werden dennoch bei der Berechnung dieser Kurven berücksichtigt). Die Nummerierung der Kerne im Dateinamen startet im Gegensatz zu KDEDypas2 bei 0 und nicht bei 1.

Beispiel: Intensitätsverlauf der thermischen Magnetisierung von Kern 1. Wurde als *Outputfile Basename* "default_" gewählt, so lautet der vollständige Dateiname der Intensitätskurve: "default_Iz0.asc". Die PHIP-Intensität der Kerne 1 und 2 würde demnach unter der Datei "default_Iz0Iz1.asc" gespeichert.

Werden die Spektren im XWinNMR-Format erzeugt, so werden diese Spektren auch im typischen Bruker-Dateistil gespeichert, d.h. in einem angegebenen *Data Set* startend von der gewählten Experiment-Nummer.

Output Type

Bei fast allen Simulationsarten besteht die Möglichkeit, bei der Ausgabeform zwischen Spektren und Intensitätsverläufen zu wählen. Spektren können im GNUPLOT-Format, als ASCII-Datei oder auch als XWinNMR-Datei gespeichert werden. Intensitäten hingegen nur als ASCII-Datei. Sollen die Spektren im XWinNMR-Format gespeichert werden, wird die Angabe eines *Data Sets* benötigt, unter welchem die verschiedenen Spektren gespeichert werden, sowie die Nummer des Experimentes, ab der die Speicherung der Spektren beginnen soll.

2.1.2. Startdichtematrix

Dypas2-Simulationen laufen stets nach demselben Prinzip ab: Aufstellen der Startdichtematrix des Systems, Anwendung der jeweiligen Pulssequenz und schließlich Berechnung der Spektren bzw. Intensitätsverläufe.

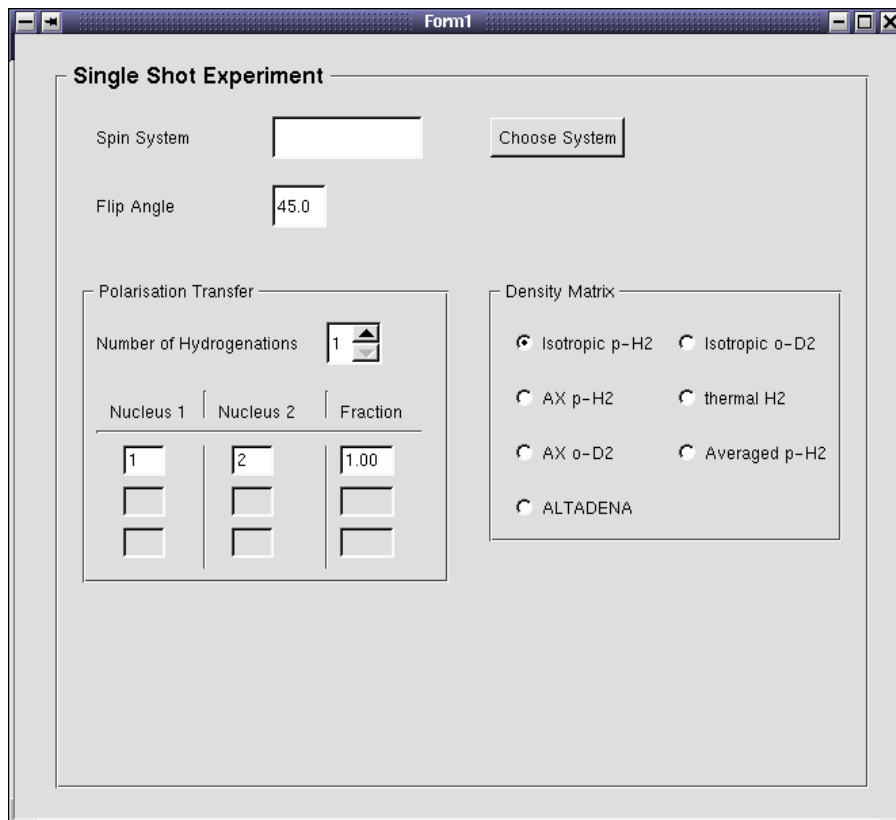
Die unterschiedlichen Startdichtematrizen des Parawasserstoffes bzw. des Orthodeuteriums spiegeln die verschiedenen Hydrierbedingungen wieder und sind dementsprechend zu wählen.

- *Isotropic p-H2*: Dichtematrix des reinen Parawasserstoffes. Sie ist der Ausgangspunkt eines jeden NMR-Experimentes mit Parawasserstoff. $I_{1x} I_{2x} + I_{1y} I_{2y} + I_{1z} I_{2z}$.
- *AX p-H2*: Dichtematrix für PASADENA Spektroskopie. Diese ergibt sich durch den inkohärenten chemischen Transfer in ein AX-Spinsystem im Laufe einer langsamen Hydrierung. $I_{1x} I_{2z}$.
- *ALTADENA*: Dichtematrix für Hydrierungen mit Parawasserstoff unter ALTADENA-Bedingungen. $I_{1z} I_{2z} +/-(I_{1z} - I_{2z})$.
- *thermal H2*: Dichtematrix des Spinsystems im thermischen Gleichgewicht (Boltzmann-Verteilung).
- *Isotropic o-H2*: Dichtematrix des Orthodeuteriums (siehe Dissertation J.Natterer).
- *AX o-H2*: Dichtematrix des o-D2 nach inkohärentem chemischen Transfer in ein AX-Spinsystem.
- *Averaged p-H2*: Zeitlich gemittelte Dichtematrix. noch nicht implementiert.

Zusätzlich zum Typ der Dichtematrix benötigt Dypas2 die Hydrierpositionen des Spinsystems, d.h. auf welchen Kernen die Polarisation "sitzen" soll. Diese Angabe erfolgt bei allen Simulationsarten über das Feld *Polarization Transfer* (siehe z.B. Screenshot Singleshot Experiment).

Hier können bis zu drei unterschiedliche Hydrierpositionen des Parawasserstoffes bzw. des Orthodeuteriums über die Nummer der entsprechenden Kerne in den Feldern *Nucleus1* und *Nucleus2* angegeben werden. Zudem können die Polarisierungen dieser verschiedenen Positionen mit *Fraction* gewichtet werden. Die Summe aller *Fractions* muß 1.0 betragen.

2.1.3. SingleShot-Experiment



Das SingleShot-Experiment stellt den einfachsten Simulationstyp da. Auf die vorgegebene Dichtematrix des Spinsystems wird lediglich ein y -Puls des angegebenen Pulswinkels angewandt, und das entsprechende Spektrum des Systems wird erzeugt. Austausch- und Relaxationsprozesse werden hierbei nicht berücksichtigt. Folglich besteht auch nicht die Möglichkeit, sich beim SingleShot-Experiment Intensitätsverläufe berechnen zu lassen.

Wie bei den anderen Experimenten auch, stehen hier 3 mögliche Hydrierpositionen für die beiden Kerne des Parawasserstoffes bzw. Orthodeuteriums zur Verfügung. Die unterschiedlichen Hydrierpositionen können mit einem bestimmten Faktor gewichtet werden. Wichtig hierbei ist, daß die Summe der einzelnen *Fractions* 1.0 ergibt.

Desweiteren ist die gewünschte Startdichtematrix des Systems zu wählen. Hierbei ist zu beachten, daß die Wahl der Dichtematrix mit den Isotopen des entsprechenden Spinsystems konsistent ist. Ist z.B. AX Orthodeuterium als Dichtematrix und die Hydrierpositionen Kern 1 und Kern 2 gewählt, so ist zu beachten, daß es sich beim Isotopentyp der Kerne 1 und 2 im Spinsystem auch um $2H$ handelt.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. `/home/username/xyz.dsys`. Spinsystemdateien enden immer mit `.dsys`.

Flip Angle

Pulswinkel des y -Detektionspulses in Grad.

Number of Hydrogenations

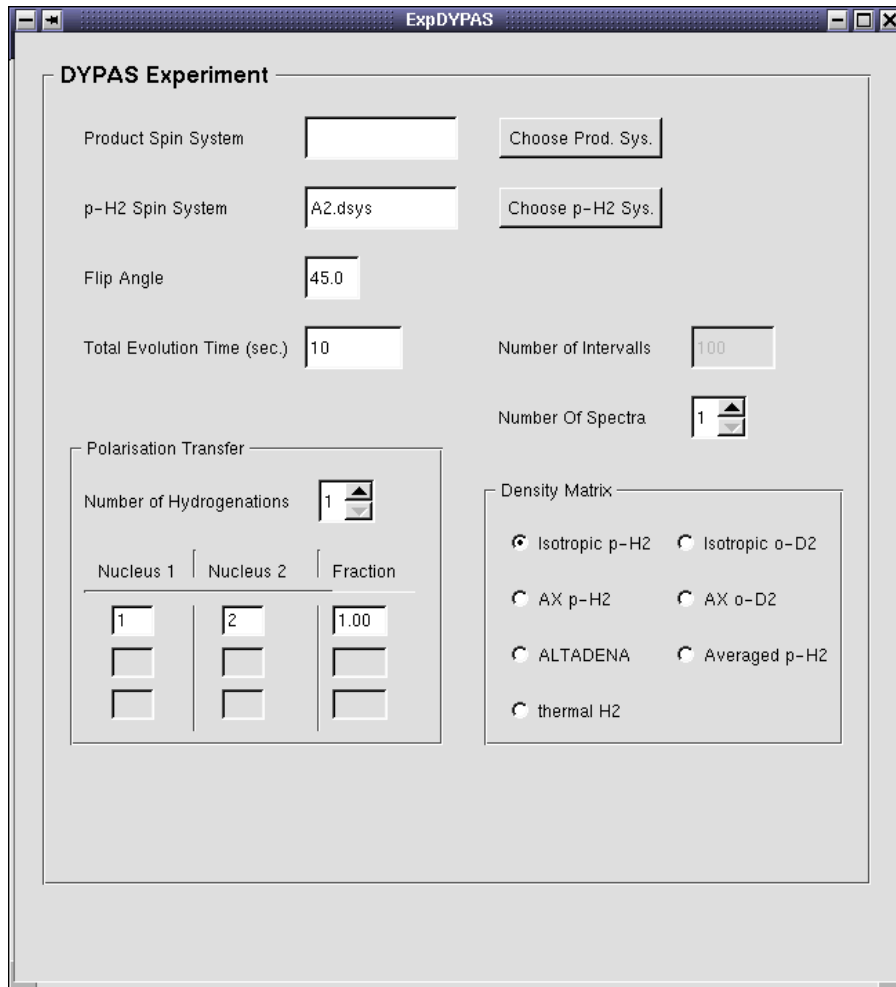
Es stehen max. drei alternative Positionen für die zwei Kerne des Parawasserstoffes bzw. des Or-

thodeuteriums zur Verfügung. Wird die thermische Startdichtematrix gewählt, ist diese Angabe irrelevant. Die Position der Kerne wird über die Felder *Nucleus 1* und *Nucleus 2* gewählt.

Fraction

Wichtung der Polarisierungen der verschiedenen Hydrierpositionen. Die Summe aller *Fractions* muß 1.0 ergeben.

2.1.4. DYPAS-Experiment



Im Gegensatz zum Singleshot-Experiment werden beim Dypas-Experiment dynamische Prozesse wie Relaxation und die Kinetik der Hydrierung in die Berechnung mit einbezogen. Die Relaxation wird hierbei über die Parameter des Produktpinsystems konfiguriert.

Für ein Dypas-Experiment werden zwei Spinsysteme benötigt: Zum einen das des Parawasserstoffes bzw. des Orthodeuteriums, zum anderen das des Produktpinsystems. Das Spinsystems des Parawasserstoffes besteht lediglich aus zwei Protonen mit chemischen Verschiebungen von 0 ppm und keiner skalaren Kopplung. Entsprechend ist bei Orthodeuterium ein Spinsystem mit zwei Deuteronen zu wählen. Beim Produktpinsystem ist zu beachten, daß es sich nicht um das Edukt der Hydrierung handelt, sondern um das Produkt. Es sollte sämtliche Informationen wie chemische Verschiebung, skalare Kopplungen usw. enthalten. Genauerer siehe Spinsysteme.

Die Variation der Posthydrierzeit im realen Dypas-Experiment erfolgt bei der Simulation mit Dypas2 über die Angabe der *Total Evolution Time* und der Zahl der Spektren. Der Quotient dieser beiden Größen bestimmt, in welchem zeitlichen Abstand die Spektren generiert werden. Bei einer Gesamtentwicklungszeit von 10 Sekunden und einem Spektrum wird dieses 10 Sekunden nach Beginn der Hydrierung aufgenommen. Wählt man stattdessen z.B. vier Spektren, so erzeugt Dypas2 alle 2.5 Sekunden ein Spektrum.

Alternativ besteht auch die Möglichkeit, sich von Dypas2 Intensitätsverläufe erzeugen zu lassen. Auch hier wird das Zeitfenster über die *Total Evolution Time* und die zeitliche Auflösung der Kurven über die Zahl der Intervalle bestimmt. Ausgegeben werden sowohl thermische Intensitäten, gekennzeichnet im Dateinamen mit Iz0, Iz1 usw., sowie PHIP-Intensitäten, Iz0Iz1 bzw. Iz1Iz2 oder Iz0Iz2, und Doppel- und Nullquantenkohärenzen. Die Bezeichnungen entsprechen den jeweiligen quantenmechanischen Operatoren. Dypas2 erstellt maximal jedoch nur Intensitätsverläufe der ersten drei Kerne des Spinsystems.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Flip Angle

Pulswinkel des γ -Detektionspulses in Grad.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der Hydrierung an. Diese Angabe wird sowohl für die Erzeugung von Spektren als auch für Intensitätsverläufe benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach der Hydrierung erzeugt werden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der *Total Evolution Time* und Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt jedoch mit der Zahl der Intervalle zu.

Number of Hydrogenations

Es stehen max. drei alternative Positionen für die zwei Kerne des Parawasserstoffes bzw. des Orthodeuteriums zur Verfügung. Wird die thermische Dichtematrix gewählt, ist diese Angabe irrelevant. Die Position der Kerne wird über die Felder *Nucleus 1* und *Nucleus 2* gewählt.

Fraction

Wichtung der Polarisationen der verschiedenen Hydrierpositionen. Die Summe aller *Fractions* muß 1.0 ergeben.

2.1.5. ROCHESTER-Experiment

Beim ROCHESTER-Experiment wird nach einer einmaligen Hydrierung in regelmäßigem Zeitabstand die sich in einem bestimmten Zeitintervall durch die Kinetik neu gebildete Polarisation ausgelesen. Dieses Zeitintervall ist durch den Quotienten aus *Total Evolution Time* und der Zahl der Spektren bzw. durch die Zahl der Intervalle gegeben.

Der Unterschied zum Dypas-Experiment besteht darin, daß bei der Berechnung der Intensitätsverläufe beim Dypas-Experiment jedesmal von einer neuen Hydrierung ausgegangen und die Posthydrierzeit variiert wird. Beim ROCHESTER-Experiment erfolgt zu Beginn des Experimentes eine Hydrierung und danach ein Auslesen der Polarisation.

Spin System

Dateiname des Produktpinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Flip Angle

Pulswinkel des γ -Detektionspulses in Grad.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der Hydrierung an. Diese Angabe wird sowohl für die Erzeugung von Spektren als auch für Intensitätsverläufe benötigt.

Hydrogenation Time

Dauer der Hydrierung in Sekunden.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach der Hydrierung erzeugt werden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der *Total Evolution Time* und Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt jedoch mit der Zahl der Intervalle zu.

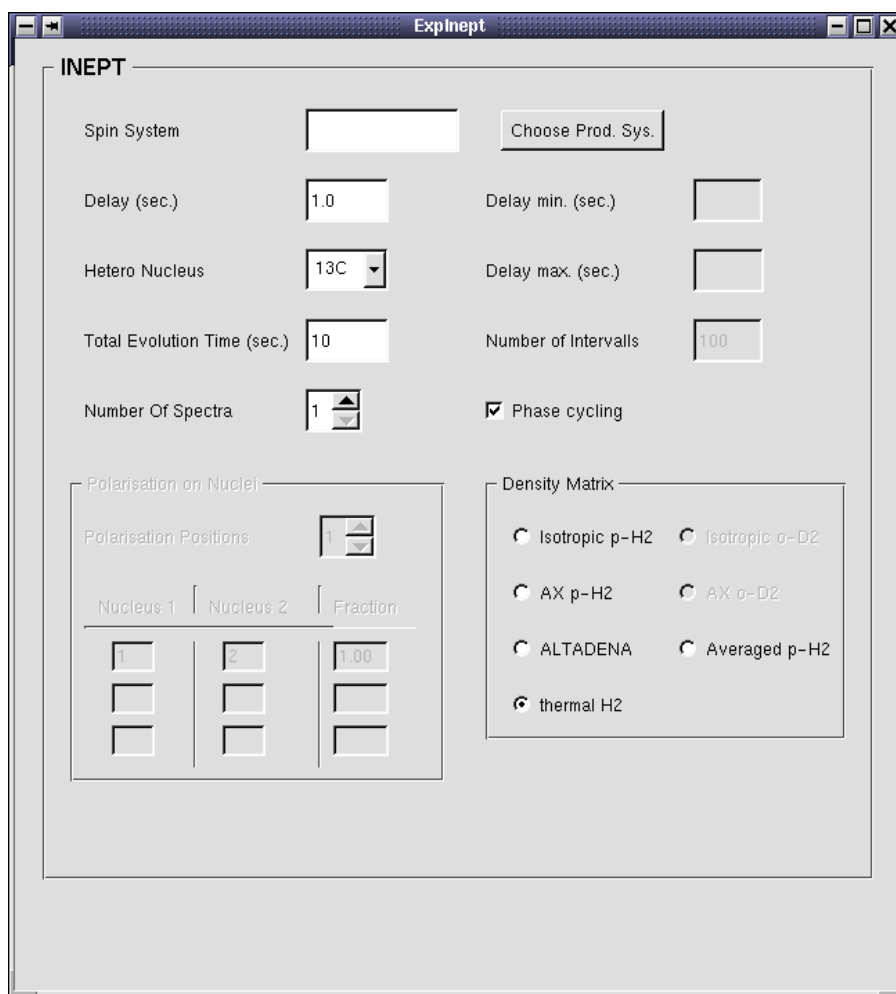
Number of Hydrogenations

Es stehen max. drei alternative Positionen für die zwei Kerne des Parawasserstoffes bzw. des Orthodeuteriums zur Verfügung. Wird die thermische Dichtematrix gewählt, ist diese Angabe irrelevant. Die Position der Kerne wird über die Felder *Nucleus 1* und *Nucleus 2* gewählt.

Fraction

Wichtung der Polarisationen der verschiedenen Hydrierpositionen. Die Summe aller *Fractions* muß 1.0 ergeben.

2.1.6. INEPT-Experiment



Mit Hilfe der INEPT-Pulssequenz läßt sich Polarisation von einem Kerntyp auf einen beliebigen Heterokern übertragen. Dypas2 berücksichtigt ausschließlich den Polarisationstransfer von ^1H auf einen Heterokern. Die Signalintensität des Heterokerns ist hierbei hauptsächlich von der Wahl des Delays der Pulsfolge abhängig. So ist z.B. die Signalintensität eines Systems, bestehend aus zwei Kernen I und S im thermischen Gleichgewicht, nach der INEPT-Pulssequenz proportional zu $\sin(2\pi J_{\text{IS}} \text{Delay})$ und somit maximal, wenn $\text{Delay} = 1/4J_{\text{IS}}$ ist.

Besteht das System aus mehreren Kernen, so ist die optimale Wahl des Delays nicht mehr trivial. Als Beispiel sei hier ein System mit drei Kernen, I_1 , I_2 und S angeführt. In diesem Fall ist die Signalintensität des Heterokerns proportional zu $\cos(\pi J_{12} \text{Delay}) \{ \sin(\pi J_{1S} \text{Delay}) + \sin(\pi J_{2S} \text{Delay}) \}$. Für den Fall, daß alle Kopplungen gleich groß wären, ist die optimale Wahl des Delays $1/4J$.

Die genaue Abhängigkeit der Signalintensität des Heterokerns vom Delay läßt sich beim INEPT-Experiment über die Intensitätenangabe berechnen. Nach Angabe der unteren und oberen Grenze des Delays und der Zahl der Intervalle erzeugt Dypas2 verschiedene Intensitätsverläufe und speichert sie im ASCII-Format je nach Zahl der beteiligten Spins unter folgendem Namensmuster ab: "default_IznSxm.asc", wobei n der Numerierung des entsprechenden ^1H Kerns im Spinsystem und m der des Heterokerns entspricht (die Numerierung im Dateinamen beginnt bei 0 und nicht bei 1). Natürlich läßt sich der Basisname der Dateien über die Basisparameter des Experimentes ändern. Beispiel: für ein System bestehend aus 2 Kernen wird nur die Datei "default_Iz0Sx0.asc" erzeugt.

Bei zwei ^1H Kernen und einem Heterokern werden beispielsweise folgende Dateien erzeugt:

"default_Iz0Sx0.asc", "default_Iz1Sx0.asc" und "default_SumIznSx0.asc". Die ersten beiden Dateien beinhalten den Polarisationstransfer auf den Heterokern bzgl. der einzelnen 1H Kerne, die dritte Datei die Gesamtübertragung auf den Heterokern.

Wichtig bei dem INEPT-Simulationstyp ist, daß die 1H Kerne im Spinsystem zuerst aufgelistet werden und erst danach die Heterokerne folgen.

Die INEPT-Pulssequenz ist nur im Falle des thermischen Gleichgewichts sinnvoll. Angewandt auf die Startdichtematrix des Parawasserstoffes liefert sie keine observable Magnetisierung.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Delay

Delay der Pulsfolge in Sekunden. Im einfachsten Fall von einem 1H Kern und einem Heterokern ist $Delay=1/4J$.

Hetero Nucleus

Isotopentyp des Heterokerns, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der INEPT-Pulssequenz an. Diese Angabe wird für die Erzeugung der Spektren benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach dem Ablauf der INEPT-Pulssequenz erzeugt werden.

Delay min.

Unterer Wert des Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit vom Delay. Anzugeben in Sekunden.

Delay max.

Oberer Wert des Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit vom Delay. Anzugeben in Sekunden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der Differenz des oberen und unteren Delays und der Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt mit der Zahl der Intervalle zu.

Phase Cycling

Phasenzyklus einschalten, um die asymmetrische Form des Spektrums aufgrund der thermischen Magnetisierung des Heterokerns zu unterdrücken.

2.1.7. PH-INEPT Experiment

Die INEPT-Pulssequenz ist nicht für den Polarisationstransfer bei Parawasserstoff markierten Systemen geeignet. Sie liefert keine observable Magnetisierung. Ersetzt man den ersten 90°_x -Puls der INEPT-Pulssequenz durch einen 45°_y -Puls, so ist es jedoch möglich, Antiphassignale des Heterokerns zu beobachten. Bei der so abgeänderten Pulssequenz handelt es sich um die PH-INEPT-Pulssequenz.

Die Stärke des Signals des Heterokerns ist hauptsächlich von der Wahl des Delays und damit von den Kopplungen der Parawasserstoffkerne im Produkt zum Heterokern sowie der Kopplung der Parawasserstoffkerne untereinander abhängig.

Die genaue Abhängigkeit der Signalintensität des Heterokerns vom Delay läßt sich beim PH-INEPT-Experiment über die Intensitätsausgabe berechnen. Nach Angabe der unteren und oberen Grenze des Delays und der Zahl der Intervalle erzeugt Dypas2 verschiedene Intensitätsverläufe und speichert sie im ASCII-Format, je nach Zahl der beteiligten Spins unter folgendem Namensmuster ab: "default_IznSxm.asc", wobei n der Numerierung des entsprechenden ^1H Kerns im Spinsystem und m der des Heterokerns entspricht (die Numerierung im Dateinamen beginnt bei 0 und nicht bei 1). Natürlich läßt sich der Basisname der Dateien über die Basisparameter des Experimentes ändern. Beispiel: für ein System, bestehend aus 2 Kernen, wird nur die Datei "default_Iz0Sx0.asc" erzeugt.

Bei zwei ^1H Kernen und einem Heterokern werden beispielsweise folgende Dateien erzeugt: "default_Iz0Sx0.asc", "default_Iz1Sx0.asc" und "default_SumIznSx0.asc". Die ersten beiden Dateien beinhalten den Polarisationstransfer auf den Heterokern bzgl. der einzelnen ^1H Kerne, die dritte Datei die Gesamtübertragung auf den Heterokern.

Angewandt auf die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht liefert die PH-INEPT-Pulssequenz keine observable Magnetisierung. Es werden lediglich die Signale sichtbar, die vom Parawasserstoffmarkierten Teil des Systems stammen.

Soll das gewünschte Antiphassignal in ein Inphasensignal umgewandelt werden, so bietet sich die Pulsfolge PH-INEPT+ an.

Die Eingabemaske des PH-INEPT-Experimentes ist der des INEPT-Experimentes nahezu identisch.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Delay

Im einfachst denkbaren Fall, d.h. das System besteht aus den zwei Parawasserstoffkernen und einem Heterokern, ist die Intensität des Antiphassignals des Heterokerns bzgl. des ersten Parawasserstoffkernes proportional zu $\sin(\text{PI } J_{12} \text{ Delay}) \sin(\text{PI } J_{15} \text{ Delay})$ und bzgl. des zweiten Parawasserstoffkernes proportional zu $\sin(\text{PI } J_{12} \text{ Delay}) \sin(\text{PI } J_{25} \text{ Delay})$.

Hetero Nucleus

Isotopentyp des Heterokerns, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der PH-INEPT-Pulssequenz an. Diese Angabe wird für die Erzeugung der Spektren benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach dem Ablauf der PH-INEPT Pulssequenz

erzeugt werden.

Delay min.

Unterer Wert des Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit vom Delay. Anzugeben in Sekunden.

Delay max.

Oberer Wert des Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit vom Delay. Anzugeben in Sekunden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der Differenz des oberen und unteren Delays und der Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt linear mit der Zahl der Intervalle zu.

2.1.8. INEPT+Pi/4 Experiment

Die PH-INEPT-Pulssequenz eignet sich nur bedingt für den Polarisationstransfer auf Heterokerne. Zum einen ist die Stärke des Heterosignals proportional zum Sinus der Kopplung der beiden Parawasserstoffkerne: Bei einer kleinen Kopplung dieser Kerne ist die PH-INEPT-Pulssequenz dementsprechend ineffizient. Zum anderen gestaltet es sich schwierig, das richtige Delay zu finden, da die Kopplungen zum Heterokern in vielen Fällen um einiges größer ist, als die Kopplung der beiden Parawasserstoffkerne untereinander

Bei Anwendung der INEPT+Pi/4-Pulssequenz ist die Intensität des Heterokernsignals nur abhängig von den Kopplungen der einzelnen Parawasserstoffkerne zum Heterokern.

Für ein System mit Parawasserstoff und einem Heterokern ist die Intensität des Heterosignals proportional zu $\sin(2\pi (J_{1S} + J_{2S}) * Delay)$. Dementsprechend ist das Signal maximal, wenn $Delay = 1/4(J_{1S} + J_{2S})$.

Bei der Ausgabe von Intensitätskurven erzeugt Dypas2 die Stärke des Heterokernsignals in Abhängigkeit vom gewählten Delay. Die erzeugten Dateien werden gemäß der Erwartungswerte der quantenmechanischen Operatoren bezeichnet: "default_IzmIznSxl.asc" wobei m und n die Indizes der Kerne des Parawasserstoffs entsprechen und l dem Index des Heterokerns (die Nummerierung im Dateinamen beginnt im Gegensatz zur Nummerierung von KDEDypas2 bei 0 und nicht bei 1). Die Berechnung der Intensitätskurven ist auf zwei Heterokerne des gleichen Isotops beschränkt. Desweiteren summiert Dypas2 die durch verschiedene Hydrierrouten transferierte Polarisierung eines Heterokerns in einer zusätzlichen Datei: "default_SumIzmIznSxl.asc".

Die Eingabemaske der Parameter für das INEPT+Pi/4-Experiment ist der des INEPT-Experimentes nahezu identisch.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Delay

Delay der Pulssequenz. Anzugeben in Sekunden. Bei dem denkbar einfachsten System von Parawasserstoff und einem Heterokern ist die optimale Wahl $Delay = 1/4(J_{1S} + J_{2S})$.

Hetero Nucleus

Isotopentyp des Heterokerns, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der INEPT+Pi/4-Pulssequenz an. Diese Angabe wird für die Erzeugung der Spektren benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach dem Ablauf der INEPT+Pi/4-Pulssequenz erzeugt werden.

Delay min.

Unterer Wert des Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit vom Delay. Anzugeben in Sekunden.

Delay max.

Oberer Wert des Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit vom Delay. Anzugeben in Sekunden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der Differenz des oberen und unteren Delays und der Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt mit der Zahl der Intervalle zu.

2.1.9. PH-INEPT+-Experiment

The screenshot shows the 'ExpPHInPlus' software interface. The main window is titled 'PH-INEPT+'. It contains several input fields and a 'Choose Prod. Sys.' button. The fields are: Spin System (empty), Delay1 (sec.) (1.0), Delay2 (sec.) (1.0), Delay1 min. (sec.) (empty), Delay2 min. (sec.) (empty), Delay1 max. (sec.) (empty), Delay2 max. (sec.) (empty), Hetero Nucleus (13C), Number of Intervals (100), Total Evolution Time (sec.) (10), and Number Of Spectra (1). Below these are two sections: 'Polarisation on Nuclei' and 'Density Matrix'. 'Polarisation on Nuclei' has a 'Polarisation Positions' spinner (1) and a table with columns 'Nucleus 1', 'Nucleus 2', and 'Fraction'. 'Density Matrix' has radio buttons for 'Isotropic p-H2', 'Isotropic o-D2', 'AX p-H2', 'AX o-D2', 'ALTADENA', 'Averaged p-H2', and 'thermal H2'.

Bei der PH-INEPT+-Pulssequenz handelt es sich um eine refokussierende PH-INEPT-Sequenz. Durch ein weiteres Delay wird die Kopplung zum Heterokern refokussiert und somit 1H entkoppelte Heterosignale erzeugt.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Delay 1

Delay 1 der Pulssequenz. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2

Delay 2 der Pulssequenz. Anzugeben in Sekunden.

Hetero Nucleus

Isotopentyp des Heterokerns, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der PH-INEPT+-Pulssequenz an. Diese Angabe wird für die Erzeugung der Spektren benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach dem Ablauf der PH-INEPT+-Pulssequenz erzeugt werden.

Delay 1 min.

Unterer Wert des ersten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 1 max.

Oberer Wert des ersten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2 min.

Unterer Wert des zweiten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2 max.

Oberer Wert des zweiten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der Differenz des oberen und unteren Delays und der Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt mit der Zahl der Intervalle zu.

2.1.10. PH-INADEQUATE-Experiment

Die PH-INADEQUATE-Pulssequenz transferiert die durch Parawasserstoff induzierte Polarisation ausschließlich zu einem Heterokernpaar. Auf diese Weise werden keine unerwünschten Kohärenzen erzeugt.

Der Polarisationstransfer ist unabhängig von der Kopplung der beiden Parawasserstoffkerne, sondern nur abhängig von ihrer Kopplung zu den Heterokernen. Die Intensität der Heterosignale ist proportional zu $\sin^2(\pi \cdot J_{13} \cdot \text{Delay}) \cdot \sin^2(\pi \cdot J_{24} \cdot \text{Delay})$.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. `/home/username/xyz.dsys`. Spinsystemdateien enden immer mit `.dsys`.

Delay 1

$\text{Delay} = 1/4J$, wobei J der Kopplung zwischen dem 1H-Kern und dem Heterokern entspricht, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Delay 2

Delay = $1/4J$, wobei J der Kopplung zwischen dem 1H -Kern und dem Heterokern entspricht, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Hetero Nucleus

Isotopentyp des Heterokerns, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der PH-INADEQUATE-Pulssequenz an. Diese Angabe wird für die Erzeugung der Spektren benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach dem Ablauf der PH-INADEQUATE-Pulssequenz erzeugt werden.

Delay 1 min.

Unterer Wert des ersten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 1 max.

Oberer Wert des ersten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2 min.

Unterer Wert des zweiten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2 max.

Oberer Wert des zweiten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Number of Intervalls

Zahl der Punkte, die bei den Intensitätsverläufen aufgenommen werden. Die zeitliche Auflösung der Intensitätskurven ist bestimmt durch den Quotienten der Differenz des oberen und unteren Delays und der Zahl der Intervalle. Die Dauer der Berechnung nimmt mit der Zahl der Intervalle zu.

2.1.11. INEPT+-Experiment

Simulation des Bruker INEPT+-Experimentes.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. `/home/username/xyz.dsys`. Spinsystemdateien enden immer mit `.dsys`.

Delay 1

Erstes Delay der INEPT+-Pulssequenz.

Delay 2

Zweites Delay der INEPT+ Pulssequenz-

Hetero Nucleus

Isotopentyp des Heterokerns, auf den die Polarisation übertragen werden soll.

Total Evolution Time

Die *Total Evolution Time* gibt das Zeitfenster der Beobachtung nach der INEPT+-Pulssequenz an. Diese Angabe wird für die Erzeugung der Spektren benötigt.

Number of Spectra

Zahl der zu erzeugenden Spektren. Der Quotient aus *Total Evolution Time* und *Number of Spectra* bestimmt, in welchem Zeitabstand die Spektren nach dem Ablauf der INEPT+ Pulssequenz erzeugt werden.

Delay 1 min.

Unterer Wert des ersten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 1 max.

Oberer Wert des ersten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2 min.

Unterer Wert des zweiten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Delay 2 max.

Oberer Wert des zweiten Delays für die Berechnung der Signalintensität des Heterokerns in Abhängigkeit von den Delays. Anzugeben in Sekunden.

Number of Intervalls

Zahl der Intervalle für die Berechnung der Intensitätsverläufe. Je größer die Zahl der Intervalle, um so größer ist die Auflösung der Verläufe. Jedoch nimmt die Dauer der Berechnung mit der Zahl der Intervalle zu.

2.1.12. PH-HOHAHA-Experiment

Mit Hilfe der PH-HOHAHA-Pulssequenz (Homonuklearer Hartman-Hahn-Transfer) ist es möglich, die longitudinale Zweispinordnung, die aus einem PASADENA-Experiment resultiert, direkt über eine Multipulssequenz auf das Spinsystem zu verteilen. Die Amplitude der transferierten Polarisation ist dabei stark abhängig von den Kopplungen der beteiligten Kerne sowie der Mischzeit.

Der PH-HOHAHA-Simulationstyp entspricht der denkbar einfachsten Pulsfolge für einen homonuklearen Transfer einer longitudinalen Zweispinordnung: Hydrierung, Multipulssequenz, Detektionspuls, Spektrenberechnung. Als Multipulssequenz wird die MLEV-16-Pulsfolge verwendet. Diese ist nahezu identisch mit der sonst üblichen MLEV-17-Pulssequenz.

Spin System

Dateiname des Produktsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Mixing Time

Mischzeit der Multipulssequenz, angegeben in Sekunden.

Spectral Width

Number of Spectra

Zahl der Spektren, die erzeugt werden sollen. Bei nur einem Spektrum wird dieses Total Evolution Time Sekunden lang nach der INEPT-Pulsfolge aufgenommen.

Vary Parameter

Über den Intensitäten Ausgabemodus ist es möglich, sich die unterschiedlichen Intensitäten in Abhängigkeit von der Mischzeit bzw. der spektralen Weite berechnen zu lassen.

Mixing Time min.

Unterer Wert der Mischzeit.

Mixing Time max.

Oberer Wert der Mischzeit.

Spec Width min.

Unterer Wert der spektralen Weite.

Spec Width max.

Oberer Wert der spektralen Weite.

Number of Intervalls

Zahl der Intervalle für die Berechnung der Intensitätsverläufe. Je größer die Zahl der Intervalle, um so größer ist die Auflösung der Verläufe. Jedoch nimmt die Dauer der Berechnung mit der Zahl der Intervalle zu.

2.1.13. PH-HOHAHA + ZQ Filter-Experiment

The screenshot shows the 'ExpPHHOHAHAZQ' window with the following controls:

- Spin System:** A text input field and a 'Choose Prod. Sys.' button.
- Pulse length G1 (sec.):** Input field.
- Pulse length G2 (sec.):** Input field.
- Pulse length G1 min. (sec.):** Input field.
- Pulse length G1 max. (sec.):** Input field.
- Pulse length G2 min. (sec.):** Input field.
- Pulse length G2 max. (sec.):** Input field.
- MLEV16 Spec. Width (Hz):** Input field.
- MLEV16 Mixing Time (sec.):** Input field.
- Number Of Spectra:** Spin control with value 1.
- Number of Intervals:** Input field with value 100.
- Number of Sub Systems:** Input field with value 100.
- Sample length (um):** Input field with value 3.2e-3.
- Varying Parameter:** Radio buttons for 'Grad Pulse length' (selected) and 'Gradient strength'.
- Polarisation on Nuclei:**
 - Polarisation Positions:** Spin control with value 1.
 - Nucleus 1:** Input field with value 1.
 - Nucleus 2:** Input field with value 2.
 - Fraction:** Input field with value 1.00.
- Density Matrix:** Radio buttons for:
 - Isotropic p-H2
 - Isotropic o-D2
 - AX p-H2 (selected)
 - AX o-D2
 - ALTADENA
 - Averaged p-H2
 - thermal H2

Durch diese Multipulssequenz werden zusätzlich zu den gewünschten Kohärenzen dispersive Anteile in Form von Nullquanten-Termen erzeugt. Diese Nullquantenkohärenzen werden durch den abschließenden 45-Grad Puls in observable Magnetisierung umgewandelt. Um den Einfluß dieser Terme, sowie den von thermisch induzierter Magnetisierung zu unterdrücken, wurde von Patrick Hübler die PH-HOHAHA-Pulsfolge um einen Gradientenfilter sowie diverse andere Pulse erweitert, die gleichzeitig die thermisch induzierte Magnetisierung sowie die Nullquantenkohärenzen defokussieren.

Mit Hilfe des PH-HOHAHA+ZQ Simulationstyp lassen sich Spektren dieses Experimentes simulieren. Zusätzlich ist es möglich, sich über den Ausgabemodus der Intensitäten die Amplituden der Nullquantenterme in Abhängigkeit von der Gradientenstärke der beiden Gradientenpuls oder der Puls-längen der Gradientenpulse berechnen zu lassen.

Spin System

Dateiname des Produktspinsystems. Wichtig hierbei ist die absolute Pfadangabe der Datei, z.B. /home/username/xyz.dsys. Spinsystemdateien enden immer mit .dsys.

Puls length G1

Länge des ersten gepulsten Feldgradienten.

Puls length G2

Länge des zweiten gepulsten Feldgradienten.

Grad1 strength

Stärke des ersten Gradienten in Tesla pro Meter.

Grad2 strength

Stärke des zweiten Gradienten in Tesla pro Meter.

Puls length G1 min

Unterer Wert der Pulslänge des ersten Gradientenpulses, anzugeben in Sekunden.

Puls length G1 max

Oberer Wert der Pulslänge des ersten Gradientenpulses, anzugeben in Sekunden.

Puls length G2 min

Unterer Wert der Pulslänge des zweiten Gradientenpulses, anzugeben in Sekunden.

Puls length G2 max

Oberer Wert der Pulslänge des zweiten Gradientenpulses, anzugeben in Sekundem.

Grad1 strength min

Unterer Wert der Stärke des ersten Gradientenpulses, anzugeben in Tesla pro Meter.

Grad1 strength max

Oberer Wert der Stärke des ersten Gradientenpulses, anzugeben in Tesla pro Meter.

Grad2 strength min

Unterer Wert der Stärke des zweiten Gradientenpulses, anzugeben in Tesla pro Meter.

Grad2 strength max

Oberer Wert der Stärke des zweiten Gradientenpulses, anzugeben in Tesla pro Meter.

MLEV16 Spec. Width

Spektrale Weite der MLEV-16 Multipulssequenz, anzugeben in Hertz.

MLEV16 Mixing Time

Mischzeit der Multipulssequenz, anzugeben in Sekunden.

Number of Spectra

Intensitätsverläufe werde berechnet

Number of Intervalls

Anzahl der Intervalle bei der Berechnung der Intensitätsverläufe. Die Dauer der Berechnung nimmt quadratisch mit der Zahl der Intervalle zu.

Number Of Subsystems

Anzahl der Systeme, die bei der Berechnung der gepulsten Gradienten angenommen werden. Die Dauer der Simulation nimmt mit der Zahl der *Subsystems* zu.

Sample length

Bereich, über den sich der Gradient erstrecken soll, anzugeben in Micrometern.

Varying Parameter

Legt fest, welcher Parameter bei den Intensitätsverläufen variiert werden soll.

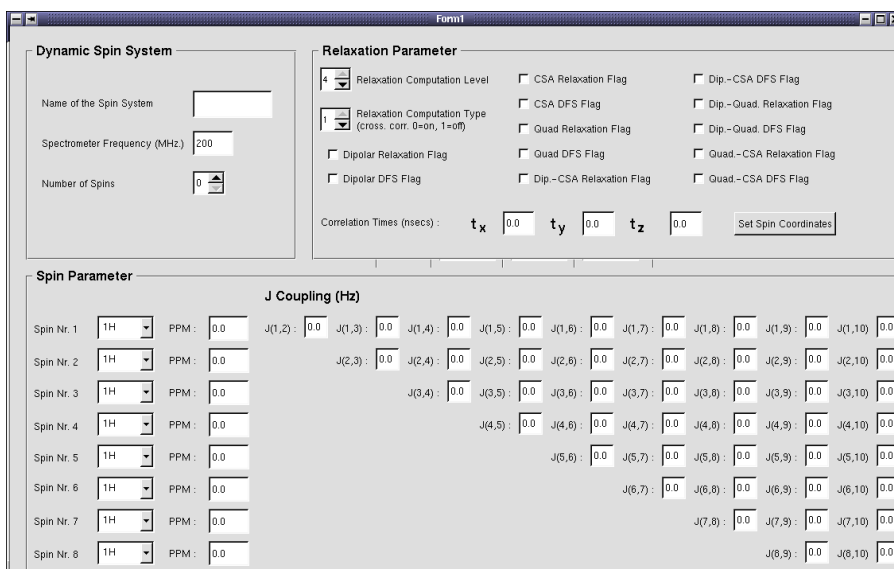
2.2. Spinsysteme

Das Spinsystem bildet die Basis einer jeden Dypas2-Simulation. Darin werden die chemischen Verschiebungen, Kopplungen sowie Isotopentyp und viele weitere Informationen der Kerne gespeichert. Grundsätzlich gilt, je weniger Spins das System besitzt, um so schneller sind die Simulationen. Kerne, die für das simulierte Spektrum nicht relevant sind, wie z.B. vom Lösungsmittel, sollten deshalb nicht in die Simulation mit einbezogen werden. Siehe Grenzen von Dypas2.

Dypas2 wurde vor allem für dynamische Effekte entwickelt und eignet sich nur bedingt, um Kopplungen aus experimentellen Spektren zu bestimmen. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten lassen sich z.B. durch das NMR Programm ACD-Labs oder PHIP++ bestimmen.

Spinsysteme lassen sich über das Spinsystem Menü erstellen und bearbeiten. KDEDypas2 erzeugt beim Speichern des Spinsystems eine Parameterdatei, die von Dypas2 eingelesen werden kann. Die verschiedenen Spinsystemdateien sind nicht an spezielle Simulationstypen gebunden und unter diesen frei austauschbar. Spinsystemdateien sind mit der Endung .dsys versehen. Ist dieses nicht im Namen des Spinsystems angegeben, hängt KDEDypas2 diese Endung automatisch an.

Verringert man bei der Bearbeitung eines Spinsystems die Zahl der Spins von z.B. fünf auf 3, so bleiben vorerst alle Informationen, chemische Verschiebung, Kopplungen und Koordinaten, der höheren Spins, also vier und fünf, in der Maske erhalten. Nach dem Speichern des Spinsystems und Schließen der Eingabemaske gehen diese Informationen jedoch verloren.



Name of the Spin System

Name, unter dem das Spinsystem gespeichert wird. Spinsysteme enden immer mit dem Suffix .dsys. Ist dieses nicht im eingegebenen Namen enthalten, wird es automatisch von dem Programm hinzugefügt.

Spectrometer Frequency

Protonen-Basisfrequenz des Spektrometers, angegeben in Megahertz. Sind mehr als ein Spinsystem an der Simulation beteiligt, sollte man darauf achten, daß die Spektrometerfrequenz bei allen Spinsystem gleich ist.

Number of Spins

Zahl der beteiligten Spins. Maximal können mit KDEDypas2 Spinsystem mit bis zu 10 Spins bearbeitet werden. Die Zahl der Spins begrenzt die Machbarkeit von verschiedenen Simulationen. Siehe dazu auch Grenzen von Dypas2.

Spin Nr. #

Daten des entsprechenden Spins. Hier werden Isotop, chemische Verschiebung und Kopplungen zu den anderen Spins angegeben.

2.2.1. Relaxation

Relaxationsparameter werden bei Dypas2 über die Spinsysteme konfiguriert.

Relaxation Computation Level

Der Relaxation Computation Level bestimmt, wieviele Näherungen bei der Berechnung der Relaxationseffekte gemacht werden, wobei Level -1 die Berechnung mit den meisten Näherungen ist und Level 4 mit den wenigsten. Genauere Informationen über die Art der Näherungen findet man unter <http://gamma.magnet.fsu.edu>

Relaxation Computation Type

Bezieht Kreuzrelaxationseffekte mit in die Berechnung ein (0) oder nicht (1).

Relaxation Flags

Über die Relaxation Flags lassen sich diverse Relaxationsmechanismen ein- und ausschalten.

Correlation Times

Abhängig von Molekülgröße, Temperatur und Lösungsmittel. Läßt sich in erster Näherung über die Debye-Gleichung berechnen. Angegeben wird die Korrelationszeit in Nanosekunden.

Spin Coordinates

Koordinaten der einzelnen Kerne im Molekül. Ihre Berechnung kann z.B. über HyperChem erfolgen.

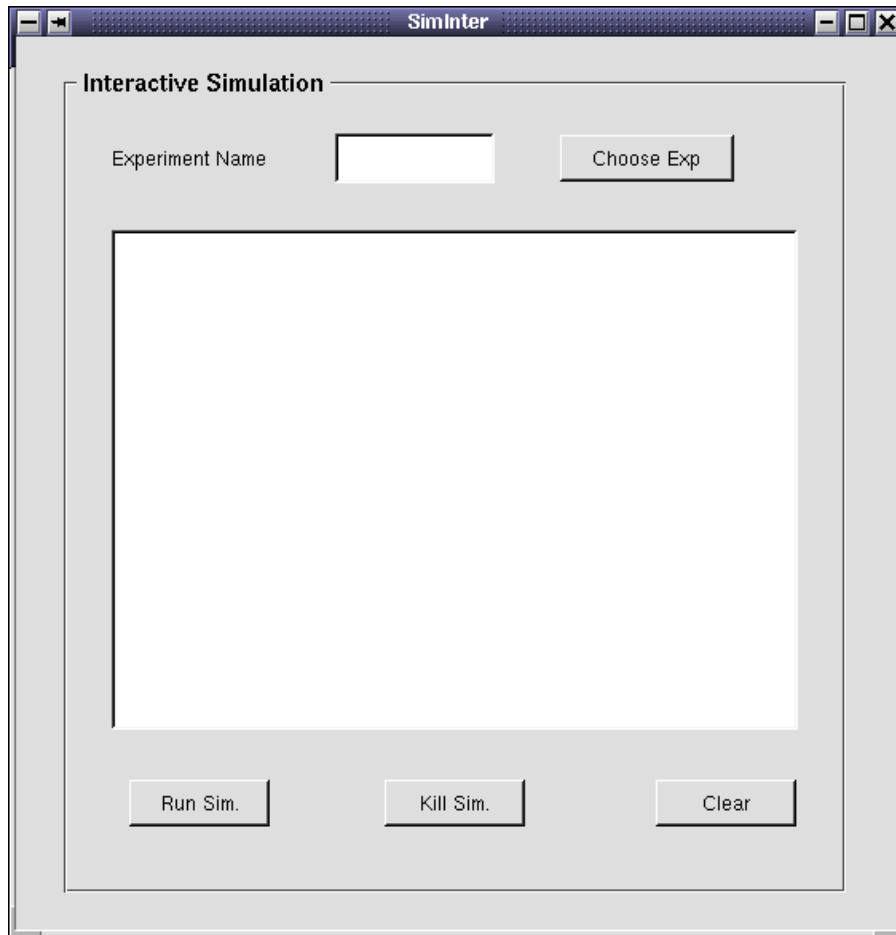
CS Tensor

Noch nicht implementiert.

2.3. Simulationen

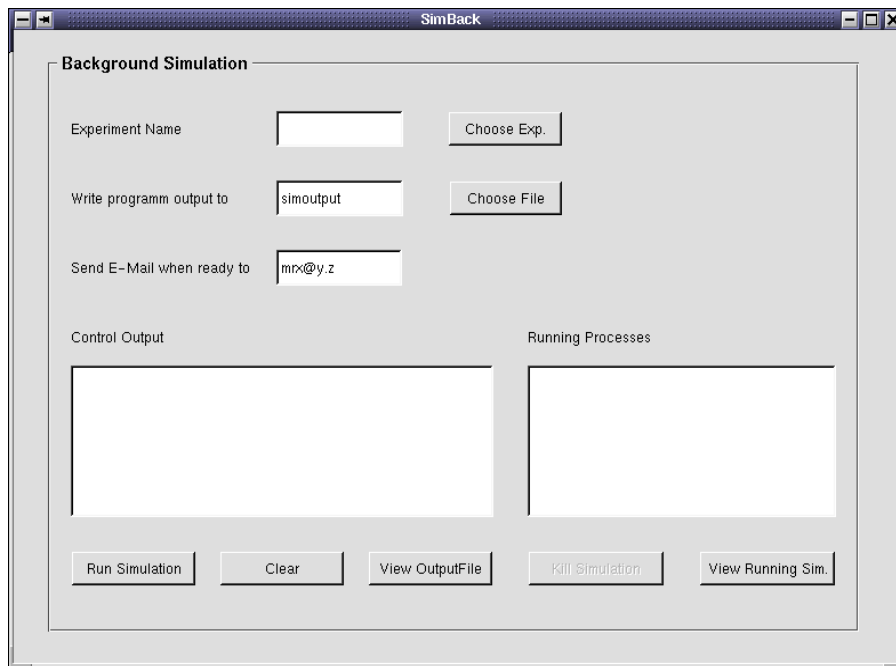
KDEDypas2 bietet zwei Möglichkeiten Simulationen über das Simulation Menue zu starten: interaktiv oder im Hintergrund. Bei beiden Methoden benötigt KDEDypas2 eine bereits erstellte Experiment-Datei. Diese enthält alle nötigen Informationen, um die Simulation mit Dypas2 zu starten. Wie lange eine Berechnung der Spektren bzw. Intensitätsverläufe andauert, hängt von der Zahl der beteiligten Spins sowie der Art der Simulation ab (und natürlich von der Architektur des Rechners). Für wenige Spins bietet sich die interaktive Methode an.

2.3.1. Interaktive Simulationen



Bei der interaktiven Methode wird die Simulation über den Button *Run Sim.* gestartet. Dazu ist zunächst das gewünschte Experiment zu wählen. Im dafür vorgesehenen Fenster erfolgt die Kontrollausgabe. Hier erscheinen Status sowie Fehlermeldungen von Dypas2. Soll eine laufende Simulation abgebrochen werden, ist dies jederzeit mit dem *Kill Sim.* Button möglich.

2.3.2. Simulationen als Hintergrundprozesse



Zeitlich aufwendigere Simulationen lassen sich auch als Hintergrundprozess starten. KDEDypas2 verringert die Priorität der Simulation so, daß paralleles Arbeiten am Rechner weiterhin möglich ist. Da die Simulation unabhängig von KDEDypas2 läuft, kann das Programm auch beendet werden, ohne daß die Simulation abgebrochen wird. Es ist auch möglich, daß der Benutzer sich vom Rechner abmeldet.

Ist die Simulation beendet, so wird der Benutzer per E-Mail davon in Kenntnis gesetzt. Die Kontrollausgabe von Dypas2 befindet sich in einem separaten File und läßt sich mit dem *View OutputFile* Button öffnen.

Eigene, im Hintergrund laufende Simulationen lassen sich mit *View Running Sim* Button auflisten. Auf Wunsch können diese Berechnungen nach Anwahl im *Running Processes* Fenster über den *Kill Simulation* Button gestoppt werden. In diesem Fall wird die Simulation komplett abgebrochen, es werden keine Ausgabedateien erzeugt, und es ist auch nicht möglich, die Simulation wieder an der abgebrochenen Stelle fortzusetzen.

Experiment Name

Name, unter dem das Experiment gespeichert wurde.

Write program output to

Name der Datei, in die die Kontrollausgabe von Dypas2 geschrieben werden soll. Bereits bestehende Dateien werden dadurch überschrieben.

Send E-Mail when ready to

E-Mail Adresse, an die die Benachrichtigung von der Beendigung der Dypas2-Simulation geschickt werden soll.

2.3.3. Öffnen der Spektren bzw. Intensitätskurven

Von Dypas2 erzeugte Spektren und Intensitätskurven im GNUPLOT- bzw. ASCII-Format können über die Simulation-Menüpunkte *Show Spectra* und *Show Intensity* betrachtet werden. KDEDypas2 öffnet diese über das externe Plotprogramm xmgrace.

Bei xmgrace handelt es sich um ein Programm zum Plotten von Daten und nicht um ein Programm zur Bearbeitung von NMR Spektren. Eine ausführliche Dokumentation von xmgrace findet man z.B. unter <http://www.uni-koeln.de/themen/Graphik/Visualization/grace/Version-5.1.1/UsersGuide-5.1.1.html>. Die wichtigsten Funktionen seien hier noch einmal kurz beschrieben.

Spektren können in xmgrace über das Menü *Data/Import/ASCII* importiert werden. xmgrace erkennt dabei sowohl das GNUPLOT- als auch das ASCII-FORMAT. Wichtig hierbei ist, daß der Dateifilter auf * gesetzt wird. Von der Grundeinstellung her zeigt xmgrace nur Dateien an, die dem Filter *.dat entsprechen. Nach Selektion der gewünschten Datei und Betätigen des OK-Buttons können weitere Dateien eingelesen werden. Ist das nicht der Fall, so läßt sich das Import-Fenster mit dem Cancel-Button schließen.

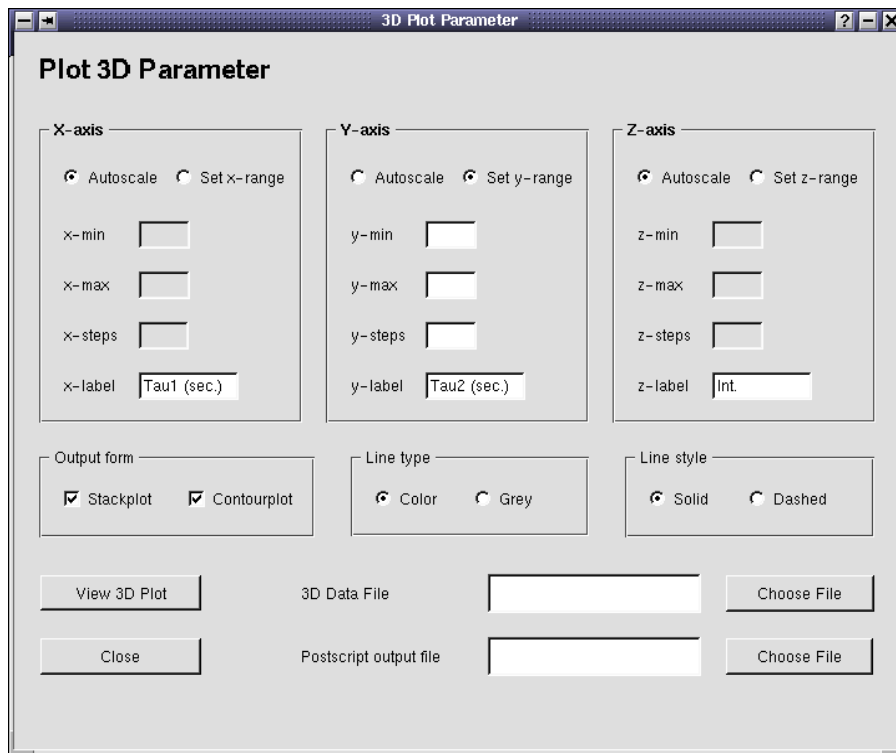
Nachdem das Spektrum (bzw. eine Intensitätskurve) importiert worden ist, ist es möglich, den Plot auf verschiedene Arten über das *Plot* Menü zu bearbeiten. Über die diversen Menüpunkte lassen sich die Eigenschaften des Plots ändern, z.B. Achsenbeschriftungen, Einfügen einer Legende, Überschrift und vieles mehr.

Die Daten aus den einzelnen Dateien werden bei xmgrace in sogenannten *sets* angeordnet. Diese lassen sich ebenfalls über das *Plot* Menü bearbeiten (z.B. Änderung der Farbe eines Graphen).

Der fertig bearbeitete Plot läßt sich in verschiedenen Grafikformaten speichern und natürlich auch ausdrucken: Über das Menü *File/Print setup* läßt sich als Ausgabedevise *Print to file* auswählen. Über den *Device* Button lassen sich die verschiedenen Grafikformate auswählen. Danach sollte man nicht vergessen, den Plot über *File/Print* zu drucken. Wurde eine Datei als Ausgabe gewählt, speichert xmgrace den Plot dort ab, anstatt sie zu drucken.

Spektren im XWinNMR-Format lassen sich jedoch mit xmgrace nicht bearbeiten!

2.3.4. Öffnen von 3D-Plots



Für die 3D-Plots, wie sie z.B. von PH-INEPT+ erzeugt werden, existiert z.Zt. nur ein einziges Plotprogramm: GNUPLOT. Die Handhabung von GNUPLOT ist zum einen sehr mächtig, zum anderen aber auch kompliziert. KDEDypas2 erzeugt über den Aufruf von GNUPLOT mit Hilfe eines Skriptes eine Datei im Postscript-Format. Der Benutzer muß lediglich diverse Plotparameter eingeben. Der Aufruf von GNUPLOT geschieht im Hintergrund. Wer mehr Funktionalität bei der Darstellung seiner 3D-Plots haben möchte, muß sich mit GNUPLOT auseinandersetzen.

3D-Plots werden über den Menüpunkt *Simulation/Show 3D-Plot* geöffnet und zu Postscript konvertiert. Die ursprüngliche Datendatei geht bei der Konvertierung nicht verloren. Nach Auswahl der 3D-Datendatei und dem Namen der Ausgabedatei im Postscriptformat erfolgt die Konvertierung über Betätigen des Buttons *View 3D Plot*. Die Postscriptdatei wird danach gespeichert und mit dem externen Programm kghostview geöffnet. Von kghostview kann sie auch direkt gedruckt werden.

Autoscale/Set range

Für jede der drei Achsen x, y und z kann der Benutzer wählen, ob der Bereich manuell gewählt oder automatisch von GNUPLOT an die Daten angepaßt werden soll.

x-min/x-max

Datenbereich der x-Achse. Ebenso für y und z-Achse. Ist nur aktiv, wenn *Set range* aktiviert wurde.

x-label

Beschriftung der x-Achse. Soll keine Beschriftung erfolgen, ist der Inhalt des Feldes einfach zu löschen. Ebenso für die y- und z-Achse.

Output form

Zwei mögliche Plotarten stehen zur Verfügung. *Stackplot* steht hierbei für den dreidimensionalen Plot der Daten, *Contourplot* für eine Art "Höhenliniendiagramm".

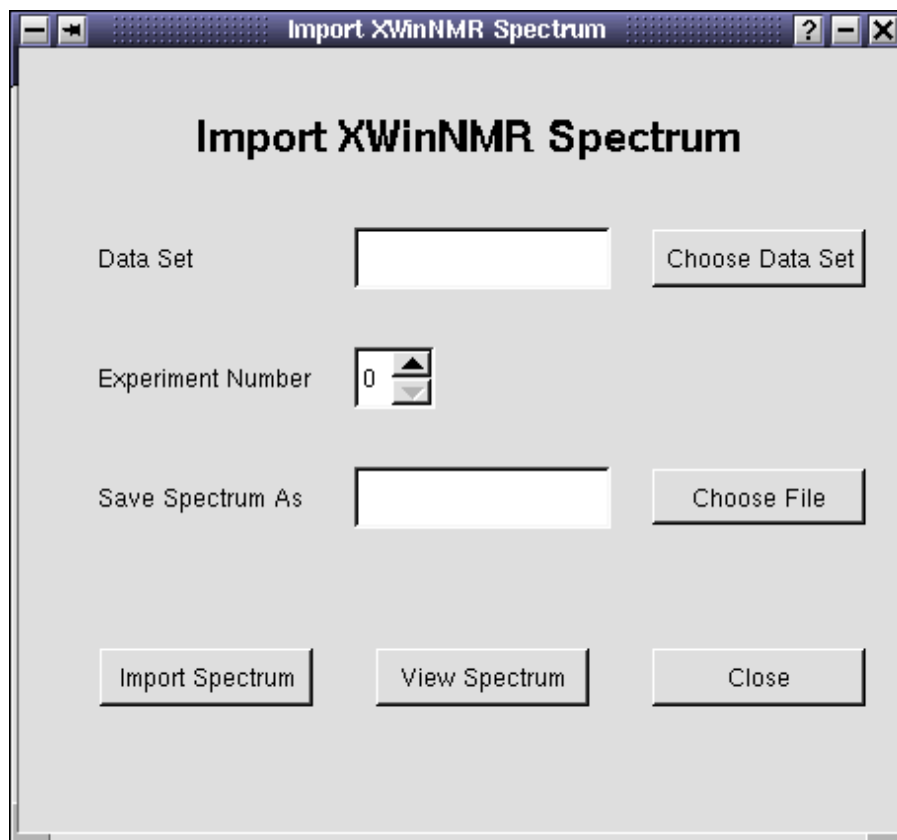
Line type

Darstellung der Linien farbig oder in Graustufen.

Line style

Linien durchgezogen oder gestrichelt.

2.3.5. Importieren von XWinNMR-Spektren



Mit KDEDypas2 lassen sich über den Menüpunkt *Windows/ImportXWinNMR* auch XWinNMR-Spektren importieren. Nachdem das entsprechende *Data Set* und die gewünschte Experimentnummer ausgewählt worden sind, erzeugt KDEDypas2 nach Betätigung des *Import Spectrum* Buttons das Spektrum im GNUPLOT-Format. Über denselben Dialog kann dieses Spektrum direkt in xmgrace geöffnet werden.

2.3.6. Externe Programme

KDEDypas2 verwendet mehrere externe Programmen bei der Bearbeitung der Spektren, wie xmgrace, GNUPLOT, kghostview und xftp. Diese werden je nach Bedarf aufgerufen und laufen unabhängig von KDEDypas2. Dementsprechend ist zu gewährleisten, daß diese Programme auf dem verwendeten Rechner installiert sind. Sie werden im WWW kostenlos zur Verfügung gestellt.

Kapitel 3. Dypas2

Das eigentliche Simulationsprogramm ist nicht KDEDypas2 sondern Dypas2. KDEDypas2 soll lediglich den Benutzer bei der Handhabung von Dypas2 unterstützen. Dypas2 ist auch unabhängig von KDEDypas2 funktionsfähig.

Dieses Kapitel befaßt sich mit verschiedenen Aspekten von Dypas2: seine grobe Funktionsweise, Grenzen und Fehlermeldungen.

3.1. Funktionsweise von Dypas2

Das Simulationsprogramm Dypas2 basiert auf dem Spindichtematrixformalismus und wurde unter der C++-Klassenbibliothek GAMMA entwickelt. Dabei konzentriert sich Dypas2 hauptsächlich auf die Simulation dynamischer Prozesse der PHIP-NMR-Spektroskopie wie Relaxations- und Austauschprozesse.

Der Ablauf einer Dypas2 Simulation ist prinzipiell stets derselbe: Aufstellen der Startdichtematrix des Systems, Erzeugen der notwendigen Operatoren wie Hamiltonoperator, Relaxations- und Austauschsuperoperator, Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Startdichtematrix unter einer Pulsfolge und schließlich der Berechnung der Spektren bzw. Intensitätskurven.

Dypas2 läßt sich auch über eine Shell aufrufen: `% dypas2 experimentname.exp`

3.2. Grenzen von Dypas2

Die Grenzen von Dypas2 sind zum einen durch die Prozessorleistung und zum anderen durch den vorhandenen Arbeitsspeicher gesteckt. Beeinflußt die Prozessorleistung lediglich die Geschwindigkeit der Simulation, so ist der Arbeitsspeicher entscheidend für die Machbarkeit verschiedener Simulationen.

Die Berechnung von NMR Spektren über Dypas2 basiert auf dem Spindichtematrixformalismus. Für ein Spinsystem bestehend aus n Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen hat die Dichtematrix eine Größe von $2^n \times 2^n$, d.h. sie besteht aus 2^{2n} Matrixelementen. Jedes Matrixelement besteht sowohl aus einem Real- als auch einem Imaginärteil, die jeweils einen Arbeitsspeicher von 8 Byte belegen. Der benötigte Arbeitsspeicher für eine $2^n \times 2^n$ Matrix ist demnach $2^{2n}/2^{16}$ MByte.

Anzahl der Spins	Benötigter Arbeitsspeicher
4	1 KByte
5	16 KByte
6	64 KByte
7	256 KByte
8	1 MByte
9	4 MByte
10	16 MByte
11	64 MByte
12	256 KByte

Sollen dynamische Prozesse, wie Kinetik und Relaxation, in die Simulation mit einbezogen werden, so findet die Berechnung über den Superoperatorformalismus statt. Die Matrix eines Superoperators

von einem Spinsystem bestehend aus n Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen hat die Dimension $2^{2n} \times 2^{2n}$, also 2^{4n} Matrixelemente. Der benötigte Arbeitsspeicher für dieses System beträgt demnach $2^{4n}/2^{16}$ Mbyte. Dies ist für alle Dypas2-Simulationen der Fall. Eine Ausnahme bildet nur der Simulationstyp *Singleshot Experiment*.

Anzahl der Spins	Benötigter Arbeitsspeicher
4	1 MByte
5	16 MByte
6	256 MByte
7	4096 MByte
8	64 GByte
9	1024 GByte
10	16384 GByte

Diese Größen betreffen ausschließlich den benötigten Arbeitsspeicher einer einzelnen Matrix. Bei den verschiedenen Simulationen werden jedoch mehrere solcher Matrizen aufgestellt, wie z.B. die Matrix des Hamiltonsuperoperators oder die Matrix des Relaxationssuperoperator. Zudem benötigt das Programm weitere Systemressourcen. Nicht zu vergessen sind die Ressourcen, die das Betriebssystem an sich schon belegt. Die Spinsysteme sollten aus diesem Grund auf die notwendigsten Spins beschränkt werden.

Eine Ausnahme der zur Verfügung stehenden Simulationen stellt das Singleshot Experiment dar. Bei diesem Simulationstyp werden keine dynamischen Prozesse berücksichtigt und somit auch keine Superoperatoren für die Berechnung benötigt.

3.3. Dypas2 Fehlermeldungen

Im folgenden ist eine Liste der möglichen Fehlermeldungen von Dypas2 zu finden. Ein Abbruch der Rechnung von Dypas2 kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann es sein, daß die Syntax der angegebenen Parameter fehlerhaft ist (KDEDypas2 prüft die eingegebenen Parameter nicht auf ihre Syntax), zum anderen kann es vorkommen, daß Parameter falsch gewählt wurden. Wird zum Beispiel als Detektionskanal 13C gewählt und ist kein 13C Kern im Spinsystem vorhanden, so bricht Dypas2 die Simulation ab mit der Fehlermeldung:

```
Class col_vector: Dimension Mismatch in Matrix*Column Vector
```

Fehler bei der Erzeugung des Spektrums. Es ist ein Detektionskanal gewählt, dessen Isotopentyp nicht in den Spinsystemen aufgelistet ist.

Kapitel 4. Menu-Übersicht

4.1. Experiment-Menu

Experiment → New (**Ctrl-n**)

Erzeugt ein neues Experiment.

Experiment → Open (**Ctrl-o**)

Öffnet ein bestehendes Experiment.

Experiment → Open Recent

Öffnet eines der fünf zuletzt bearbeiteten Experimente.

Experiment → Save (**Ctrl-s**)

Speichert das aktuelle Experiment.

Experiment → Save As

Speichert das aktuelle Experiment unter neuem Namen.

Experiment → Close (**Ctrl-c**)

Schließt das aktuelle Experiment.

Experiment → Quit (**Ctrl-q**)

Beendet KDEDypas2.

4.2. Spinsystem-Menu

Spin System → New (**Alt-n**)

Erzeugt ein neues Spinsystem.

Spin System → Open (**Alt-o**)

Öffnet ein vorhandenes Spinsystem.

Spin System → Open Recent

Öffnet eines der fünf zuletzt bearbeiteten Spinsysteme.

Spin System → Save (**Alt-s**)

Speichert das aktuelle Spinsystem.

Spin System → Save As

Speichert das aktuelle Spinsystem unter neuem Namen.

Spin System → Close (**Alt-c**)

Schließt das aktuelle Spinsystem.

4.3. Simulation-Menu

Simulation → Interactive Simulation

Maske für den Start einer interaktiven Simulation.

Simulation → Start Background Simulation

Maske für den Start einer Simulation im Hintergrund.

Simulation → Show Spectrum

Startet nach Abfrage der Spektrendatei das externe Programm xmgrace.

Simulation → Show Intensities

Zeigt ausgewählte Intensitätsverläufe über das externe Programm xmgrace.

Simulation → Show 3D Plot

Zeigt 3D Plots über das externe Programm gnuplot kghostview.

4.4. Windows-Menu

Windows → Experiment

Wechsel die Ansicht zum aktuellen Experiment.

Windows → Spin System

Wechsel die Ansicht zum aktuellen Spinsystem.

Windows → Simulation

Wechsel zur Simulationsansicht.

Windows → Import XWinNMR

Dialogaufruf zum Import eines Spektrums im XWinNMR-Format.

Windows → Start FTP

Startet ein externes FTP-Programm zur Datenübertragung.

Windows → Configure

Dialog zur Konfiguration.

Kapitel 5. Fragen und Antworten

1. Ist KDEDypas2 auch unter Windows oder einer anderen Linux-Oberfläche lauffähig?

Nein, wie der Name schon besagt basiert KDEDypas2 auf der KDE Benutzeroberfläche.

2. Ist Dypas2 auch unter Windows nutzbar?

Dypas2 wurde speziell für Linux entwickelt, da Linux eine effizientere Arbeitsspeicherverwaltung bietet und die verschiedenen Simulationen sehr hohe Speicheranforderungen stellen. Eine Portierung auf Windows ist aus diesem Grund nicht sinnvoll und bisher auch nicht erfolgt.

3. Kann der 3D-Plot auch in einem anderen Grafikformat als Postscript erstellt werden?

KDEDypas2 bietet nur die Erstellung von Grafiken im Postscript-Format an. Die 3D-Plots lassen sich jedoch durch die Nutzung von GNUPLOT auch in anderen Grafikformaten speichern.

4. Wie erzeuge ich Grafiken der Spektren?

Das Spektrum in xmgrace einladen und über das Menü *File/Print Setup* als Ausgabemodus *Print to file* wählen. Über *Device* lassen sich verschiedene Grafikformate wählen. Schließlich das Spektrum in die Datei "Drucken" über den Menüpunkt *File/Print* übertragen.

5. Wie kann ich mehrere Spektren gleichzeitig in xmgrace einladen?

Ist bereits ein Spektrum geladen, so lassen sich über den Menüpunkt *Data/Import/ASCII* beliebig viele Spektren hinzufügen.

6. Der File-Dialog von xmgrace zeigt beim Importieren keine Spektrendateien an.

Die Standardeinstellung des Dateifilters von xmgrace ist *.dat. Für GNUPLOT-Dateien ist *.gnu zu wählen, für ASCII-Dateien *.asc. Es ist aber auch möglich, sich mit * alle Dateien des aktuellen Verzeichnisses anzeigen zu lassen.

7. Wo finde ich den Pfad für Programm xyz?

Nach dem Öffnen einer Shell einfach 'which xyz' eingeben.

8. Meine Simulation stürzt ab und liefert die Fehlermeldung *Speicherzugriffsfehler/Segmentation fault*. Was mache ich falsch?

Der Arbeitsspeicher ist für die Simulation zu klein, d.h. die Zahl der Spins eines Spinsystems ist zu groß gewählt. Siehe auch Grenzen von Dypas2.

9. Wie transferiere ich meine Simulationsergebnisse?

Die simulierten Spektren lassen sich per FTP auf andere Rechner übertragen. Ebenso können gemessene Spektren im XWinNMR-Format heruntergeladen werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die XWinNMR-Verzeichnisstruktur erhalten bleibt.

10. Wie kann ich experimentelle und simulierte Spektren vergleichen?

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder man importiert das entsprechende XWinNMR-Spektrum über den Menüpunkt *Import XWinNMR* und lädt das konvertierte Spektrum in xmgrace ein, oder man wählt als Ausgabeformat der Simulation das XWinNMR-Dateiformat, transferiert diesen Datensatz per FTP und läßt das Spektrum mit XWinNMR oder einem ähnlichen Spektrenprogramm ein.

Kapitel 6. Credits und Lizenz

KDEDypas wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Joachim Bargon des Instituts für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Bonn erstellt.

Program copyright 2002/2003 Thorsten Schmidt <thorsten@thch.uni-bonn.de>

Documentation copyright 2003 Thorsten Schmidt <thorsten@thch.uni-bonn.de>

Diese Dokumentation ist unter den Bedingungen der GNU Free Documentation License (<common/fdl-licence.html>) veröffentlicht.

Dieses Programm ist unter den Bedingungen der GNU General Public License (<common/gpl-translated.html>) veröffentlicht.

Dieses Programm ist unter den Bedingungen der BSD Lizenz (<common/bsd-license.html>) veröffentlicht.

Dieses Programm ist unter den Bedingungen der [url="common/artistic-license.html">Artistic License](common/artistic-license.html) veröffentlicht.

Dieses Programm ist unter den Bedingungen der X11 Lizenz (<common/x11-license.html>) veröffentlicht.

Genauere Informationen zu den einzelnen Lizenzen findet man unter www.gnu.org.