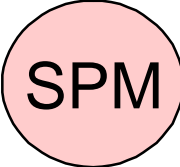
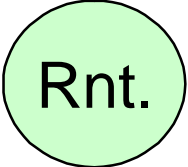
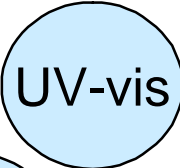
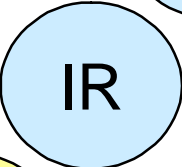
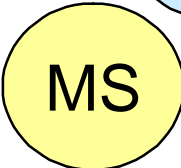
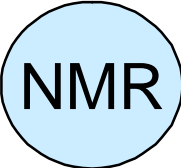
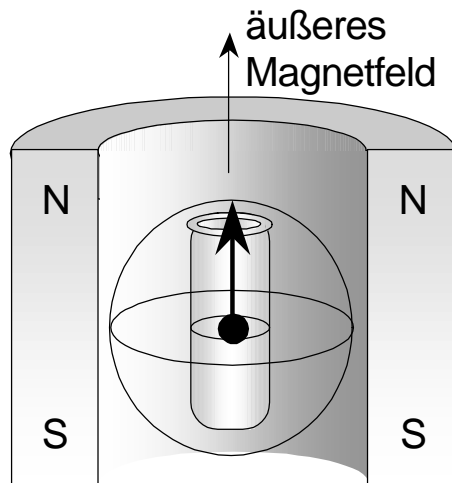


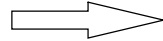
Methodische Ansätze zur Strukturaufklärung:

- Rastersondenmikroskopie (AFM, SPM) 
- Röntgenbeugung 
- Elektronenspektroskopie (UV-vis) 
- Schwingungsspektroskopie (IR) 
- Massenspektroskopie (MS) 
- Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) 

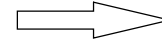
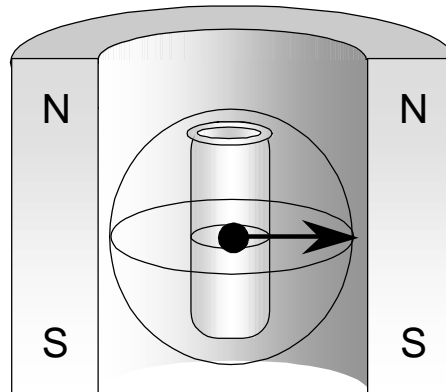
a) Vorbereitung:
thermisches Gleichgewicht



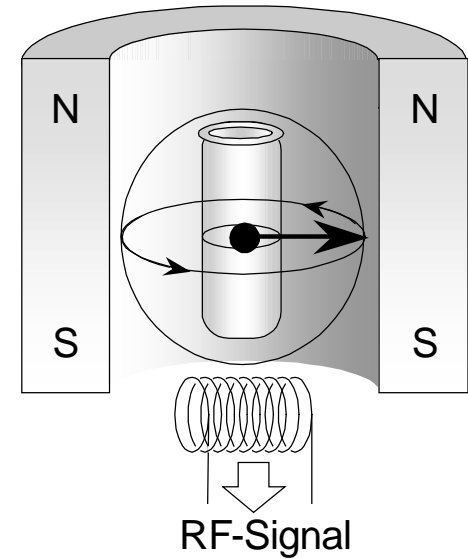
RF-
Pulse



b) Anregung:
Erzeugung von Quermagnetisierung



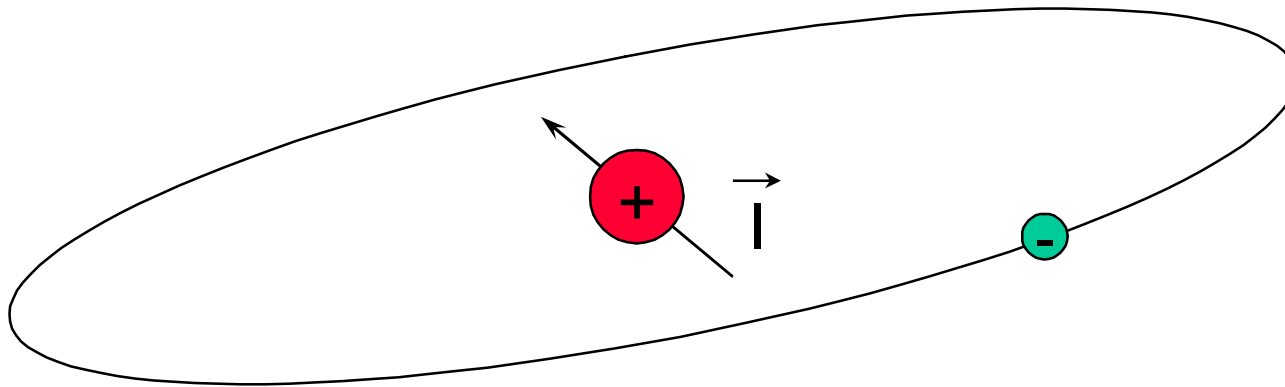
c) Detektion:
Empfang des RF-Signals



magnetische Eigenschaften des Atomkerns:

Drehimpuls \vec{I}

für $I \neq 0$: magnetisches Moment $\vec{\mu}$



$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \hbar$$

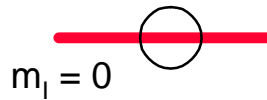
Ausrichtung im Magnetfeld

äußeres \underline{M} agnetfeld
 \underline{H}

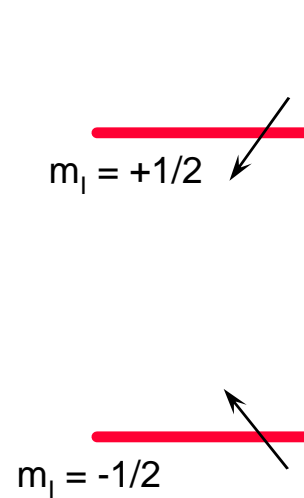
klassisch:



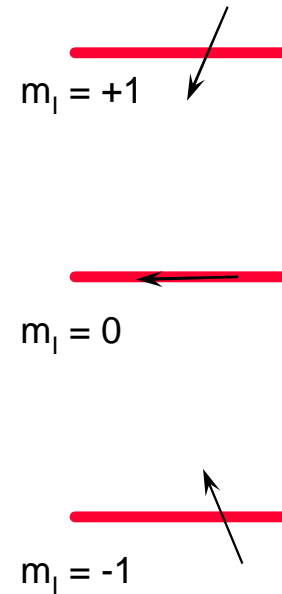
$l = 0$



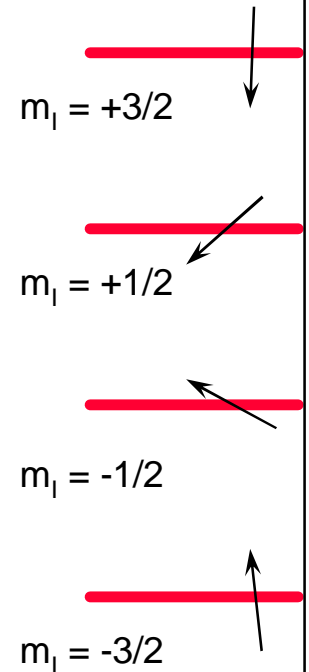
$l = 1/2$



$l = 1$

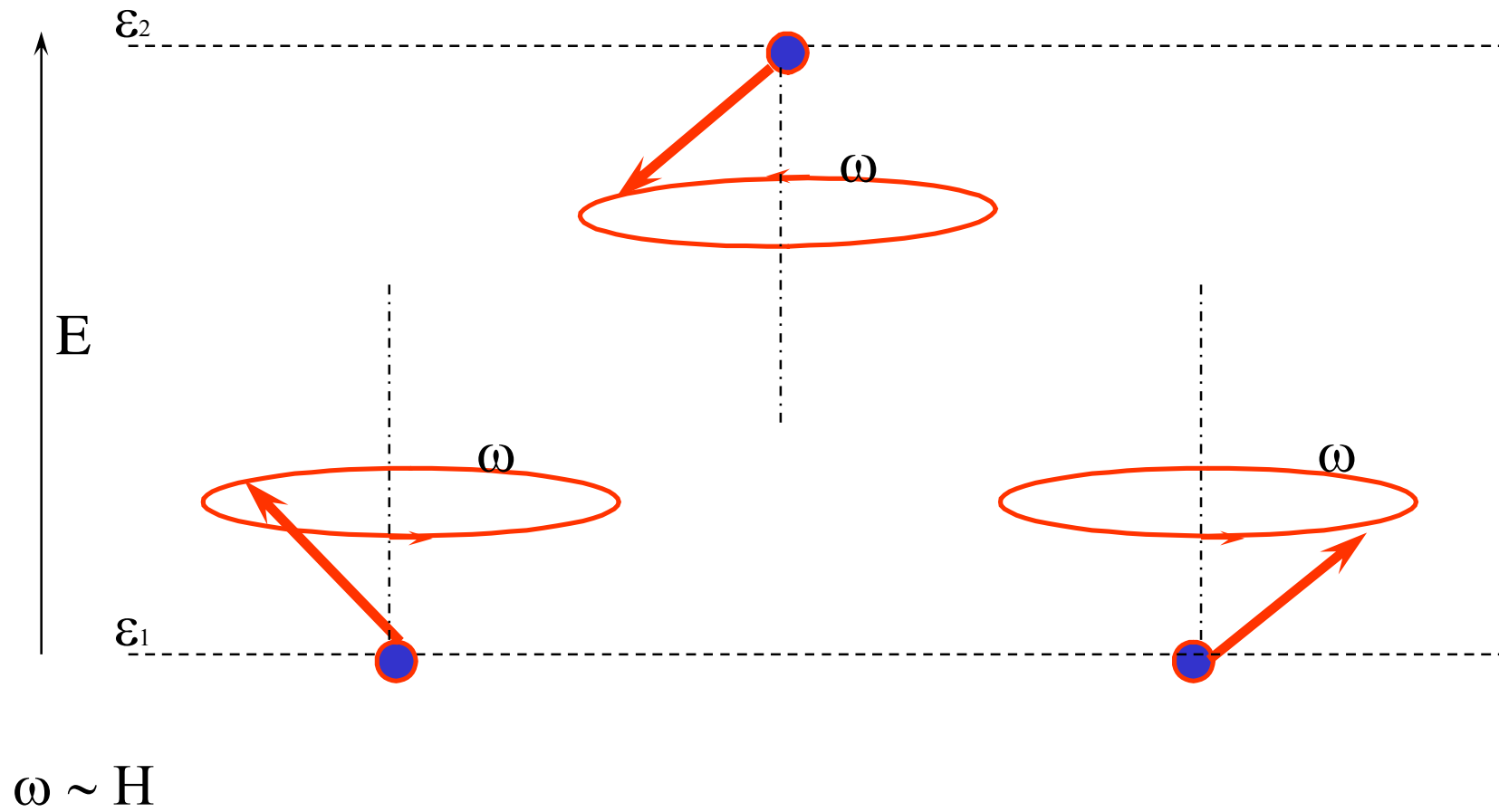


$l = 3/2$

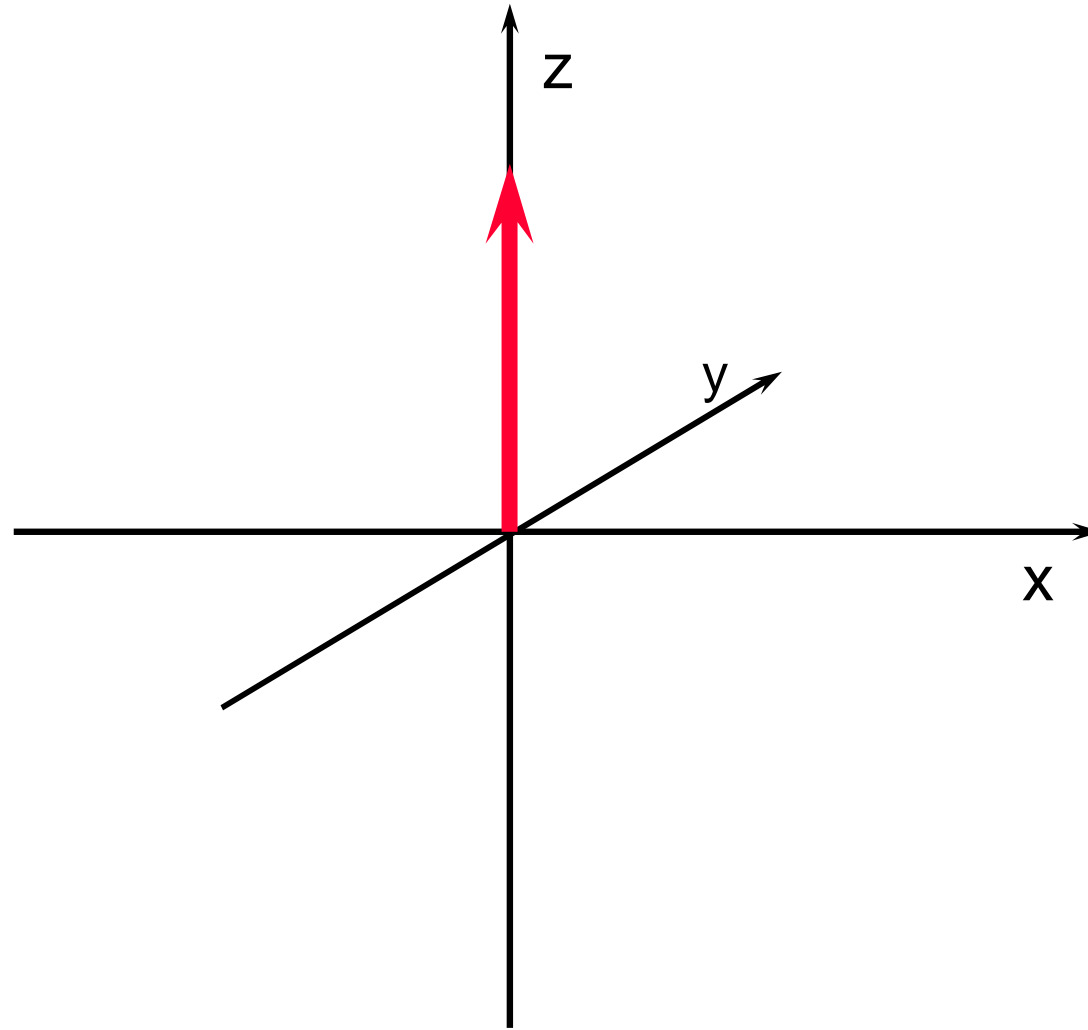


$$n = 2l + 1$$

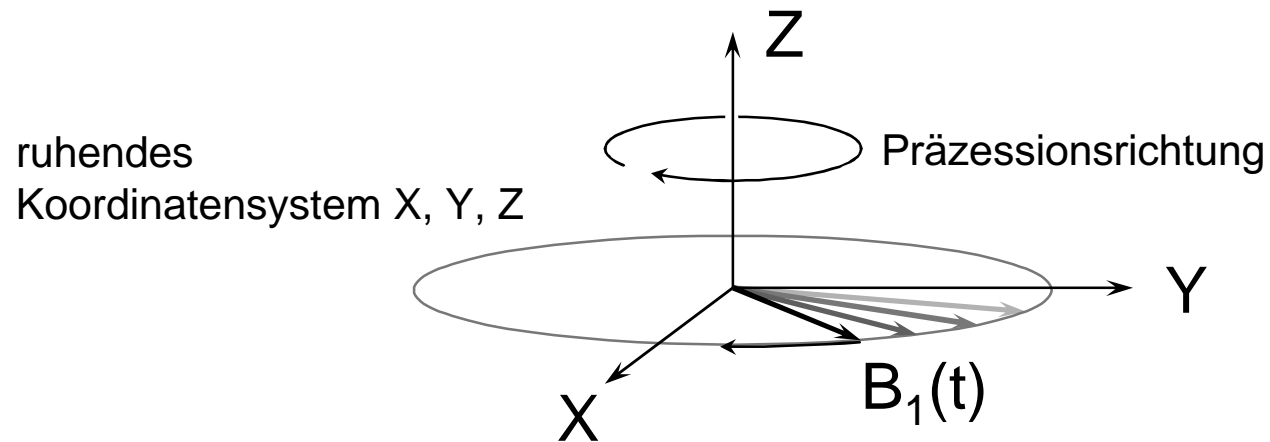
Kernspins im Gleichgewichtszustand



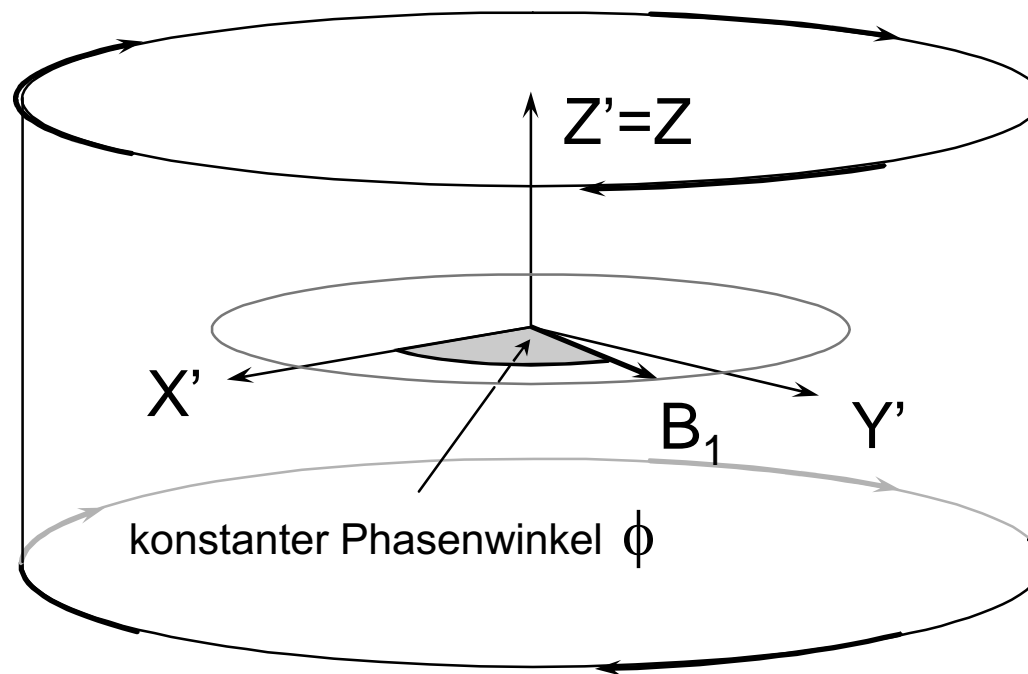
Der Gleichgewichtszustand... im Vektormodell



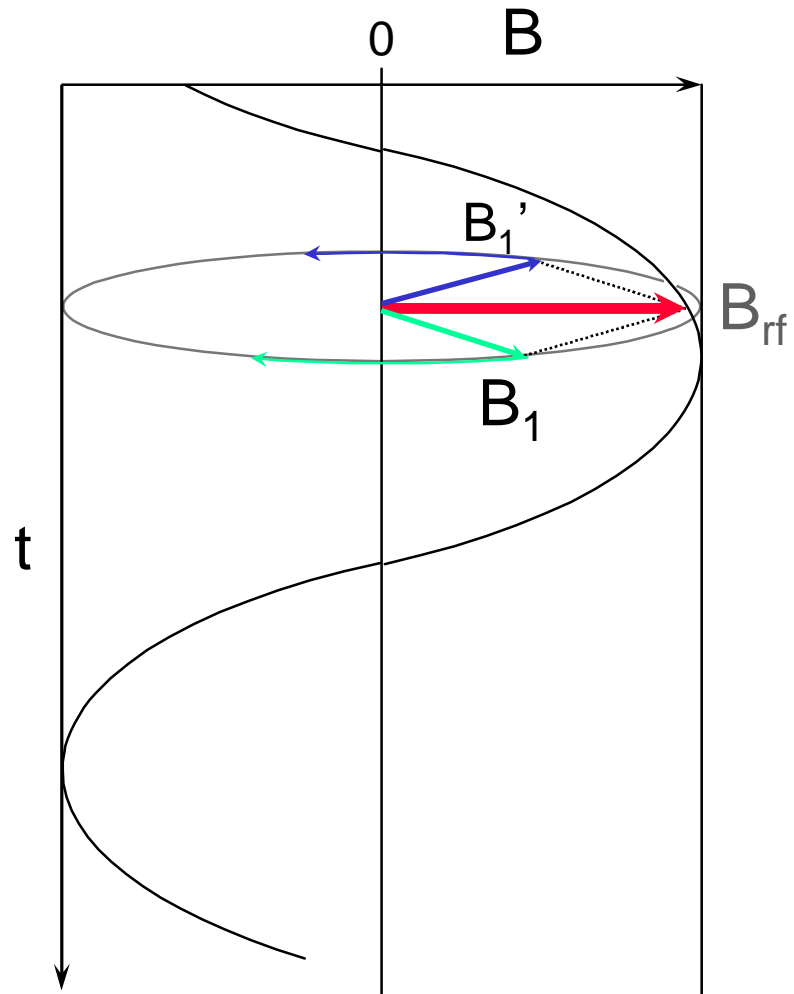
Definition des rotierenden Koordinatensystems



rotierendes
Koordinatensystem
 X', Y', Z'

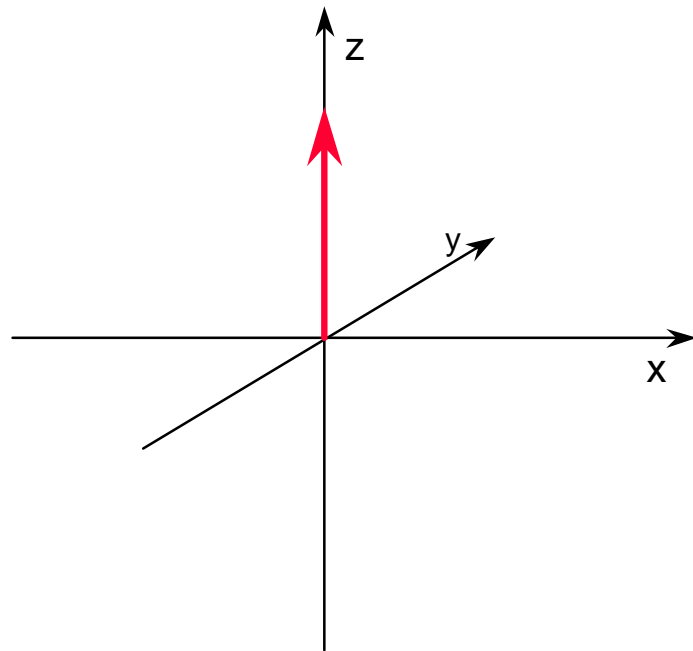


magnetischer Feldvektor des
Radiofrequenzfelds



Der Gleichgewichtszustand...

im Vektormodell:



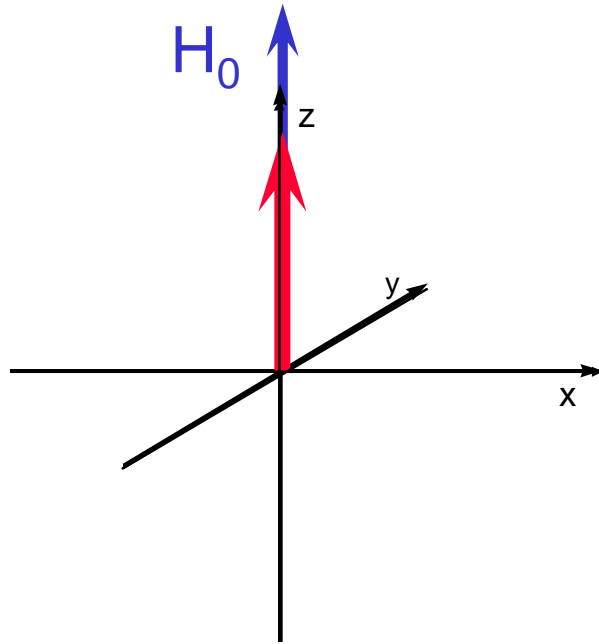
im Operatormodell:

$$\begin{aligned}I_z &= \text{const.} \\ I_x &= 0 \\ I_y &= 0\end{aligned}$$

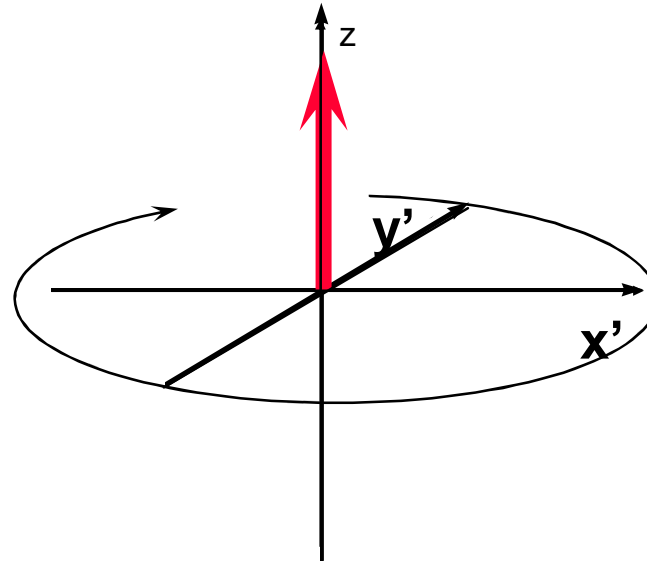
als Spintemperatur:

$$\begin{aligned}T &= -\left(\frac{k}{\Delta\varepsilon} \ln \frac{N_1}{N_2}\right)^{-1} \\ &= T_{\text{Probe}}\end{aligned}$$

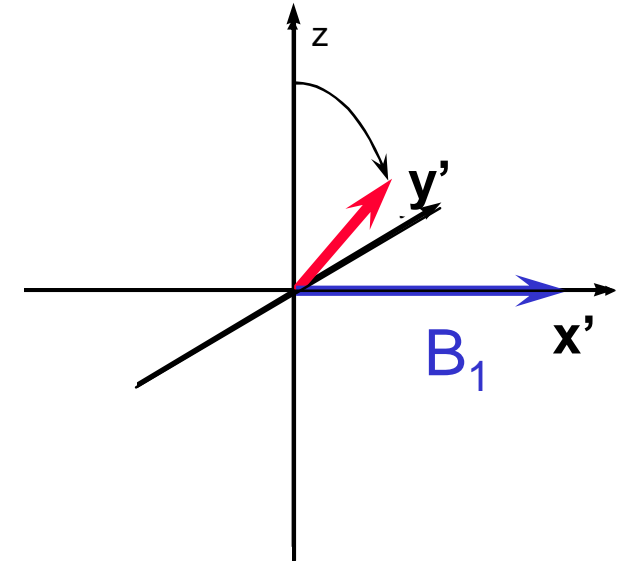
Die Wechselwirkung mit einem Hochfrequenzfeld (mit x' -Richtung) im Vektormodell



Gleichgewicht
im statischen
Koordinatensystem

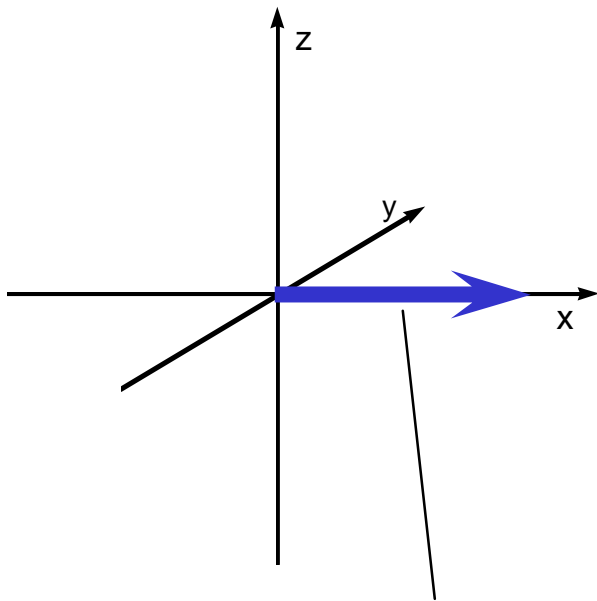


Gleichgewicht
im rotierenden
Koordinatensystem:
⇒ **der Einfluss des H_0 -
Felds verschwindet**

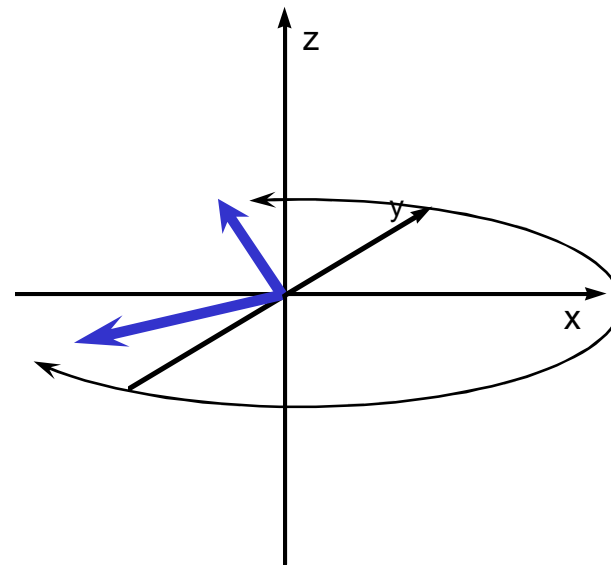


gleichsinnig rotierende
Komponente B_1 des el.mag.
Feldes im rotierenden
Koordinatensystem:
⇒ **die Magnetisierung
präzidiert um die x' -Achse**

äquivalente Darstellungen einer betraglich fluktuierenden magnetischen Feldkomponente als Teil der elektromagnetischen Strahlung:

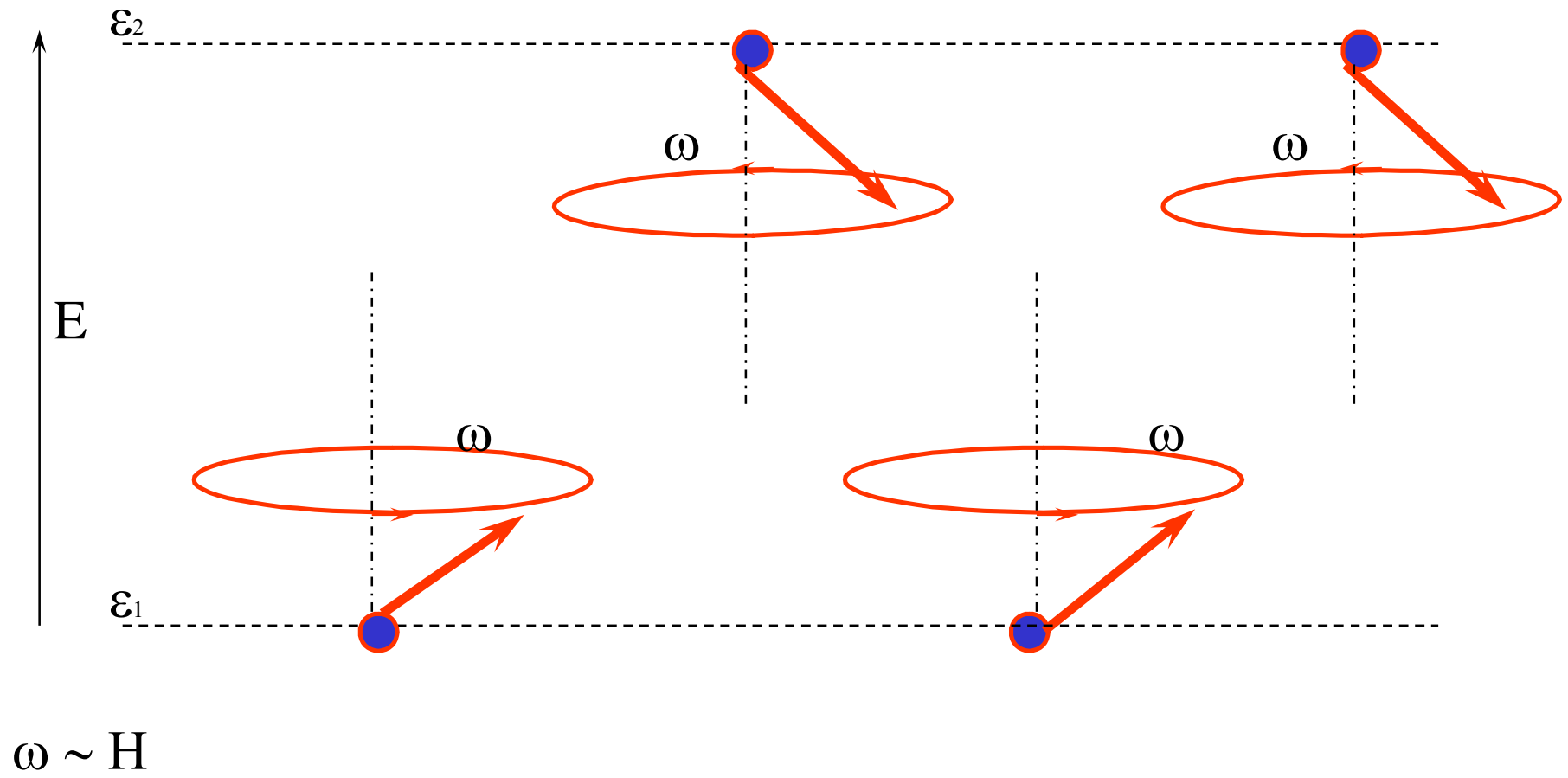


$$H(t) = H_{\max} \sin \omega t$$



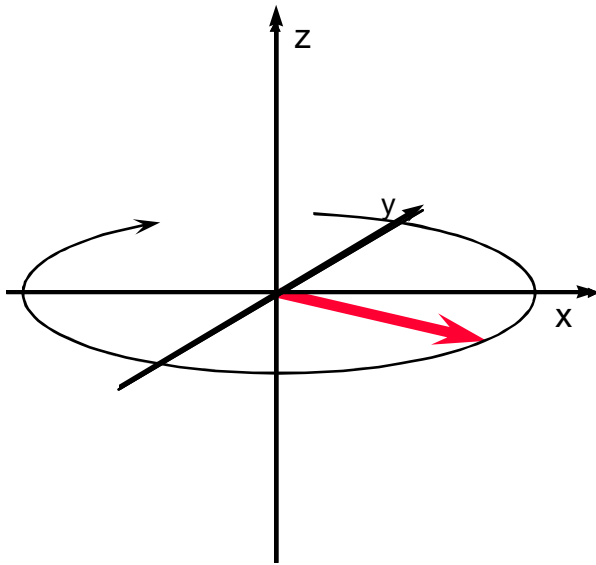
$$H(t) = H_1(t) + H_2(t)$$

Situation nach einem $90^\circ(y')$ -Puls

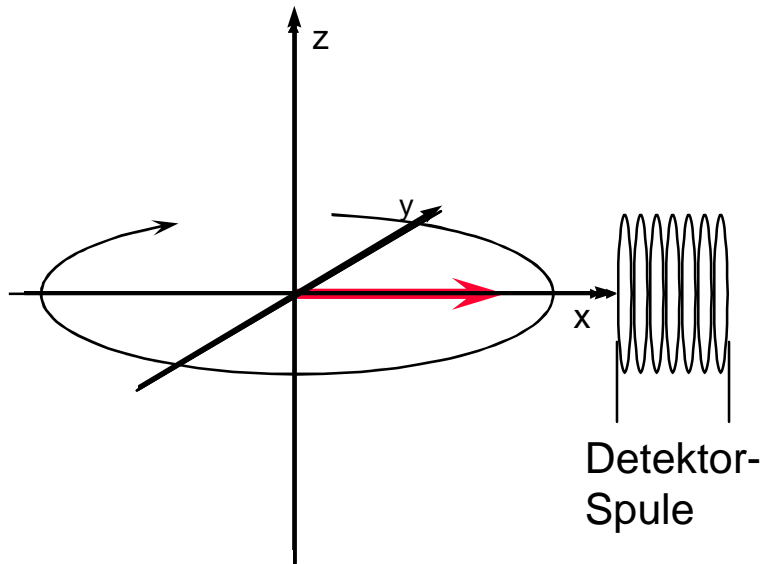


Detektion:

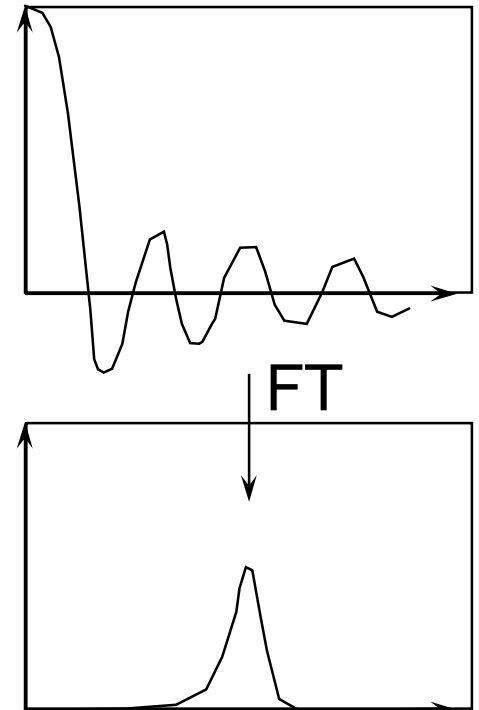
Magnetisierung im ruhenden Koordinatensystem:



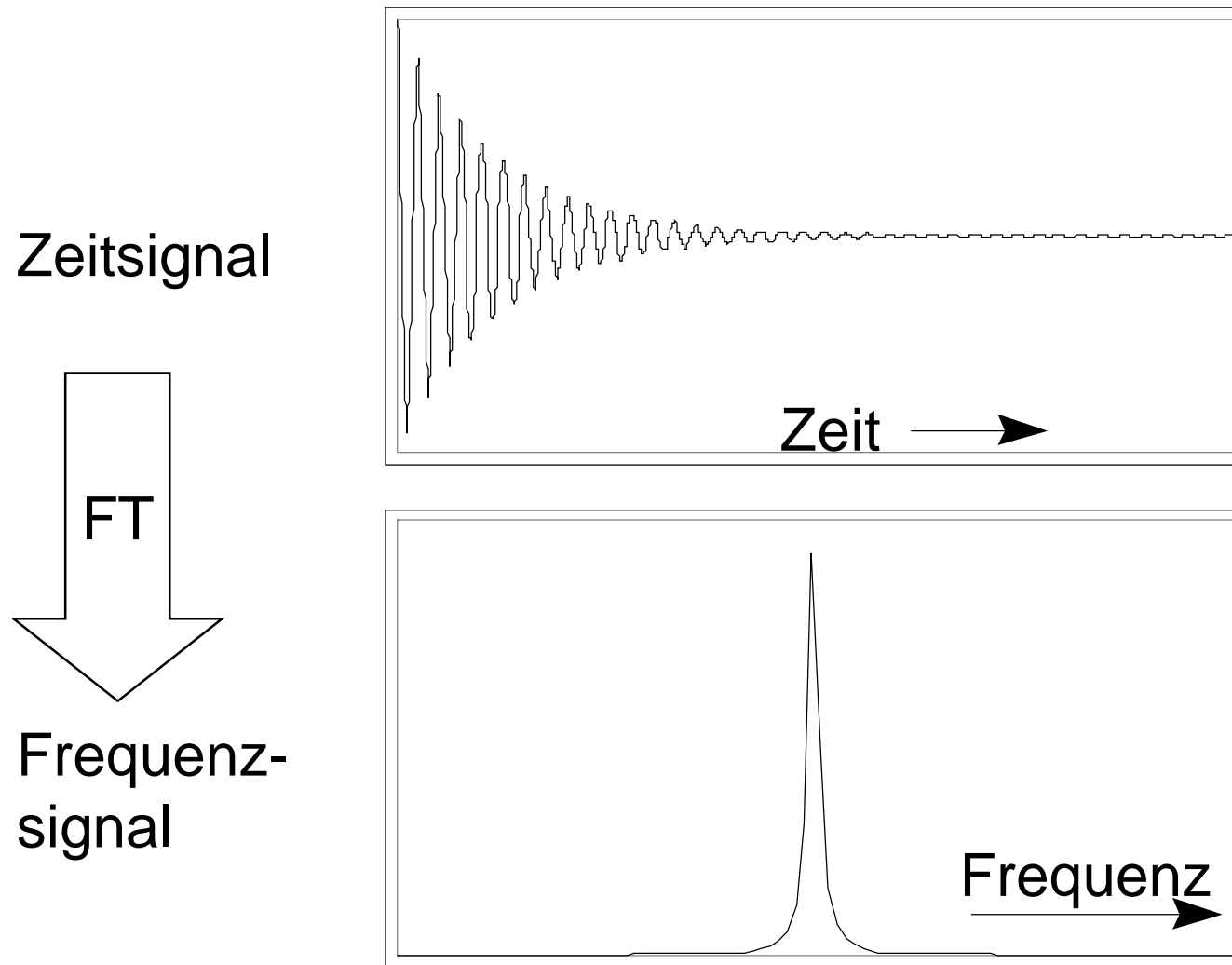
Situation entspricht einem pulsierenden magn. Feldvektor in x-Richtung:



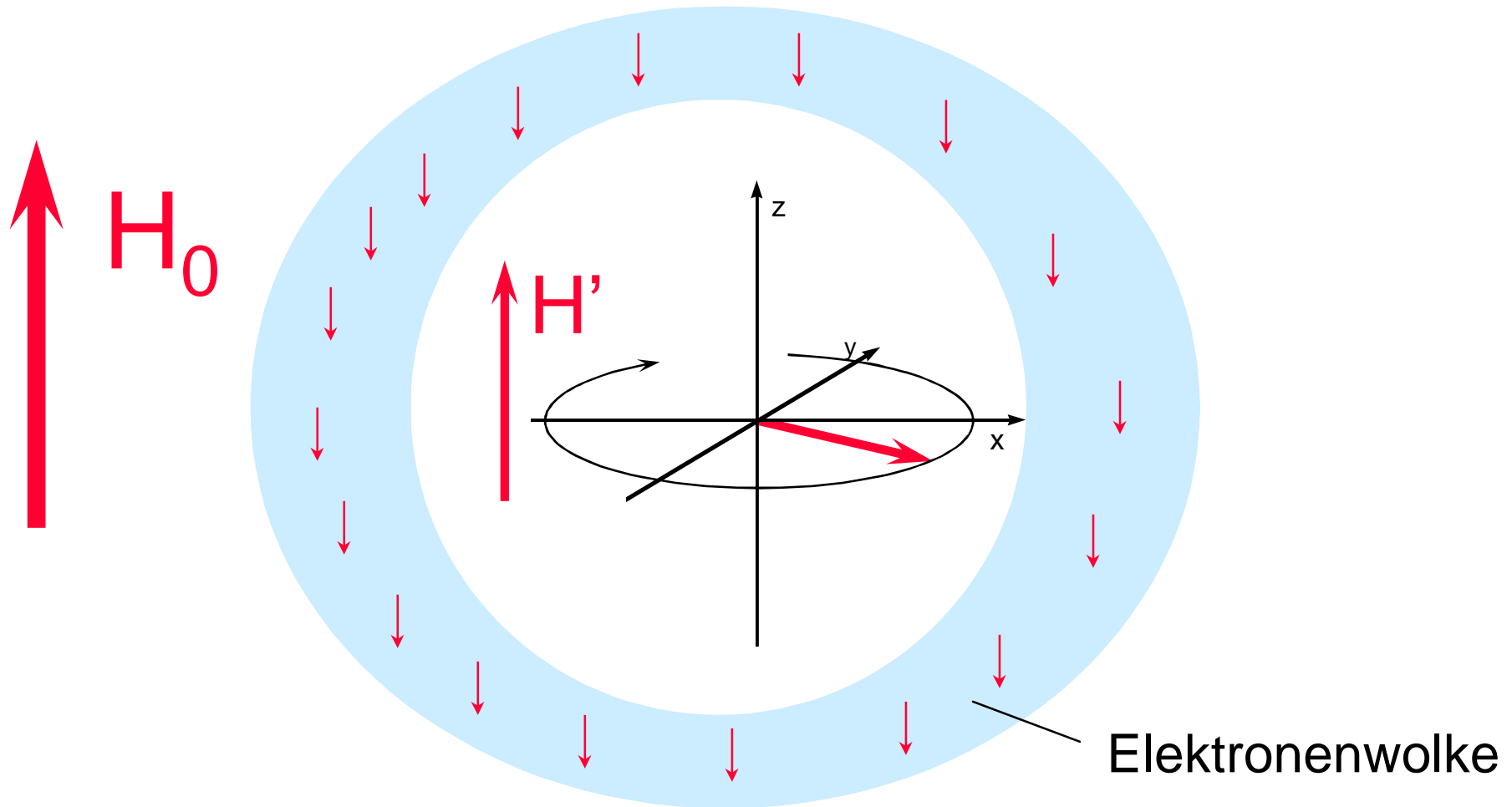
Dieser wird detektiert und fouriertransformiert:



Auswertung des NMR-Zeitsignals:
Eine Fouriertransformation (FT) führt das NMR-Zeitsignal
in ein NMR-Frequenzspektrum über.

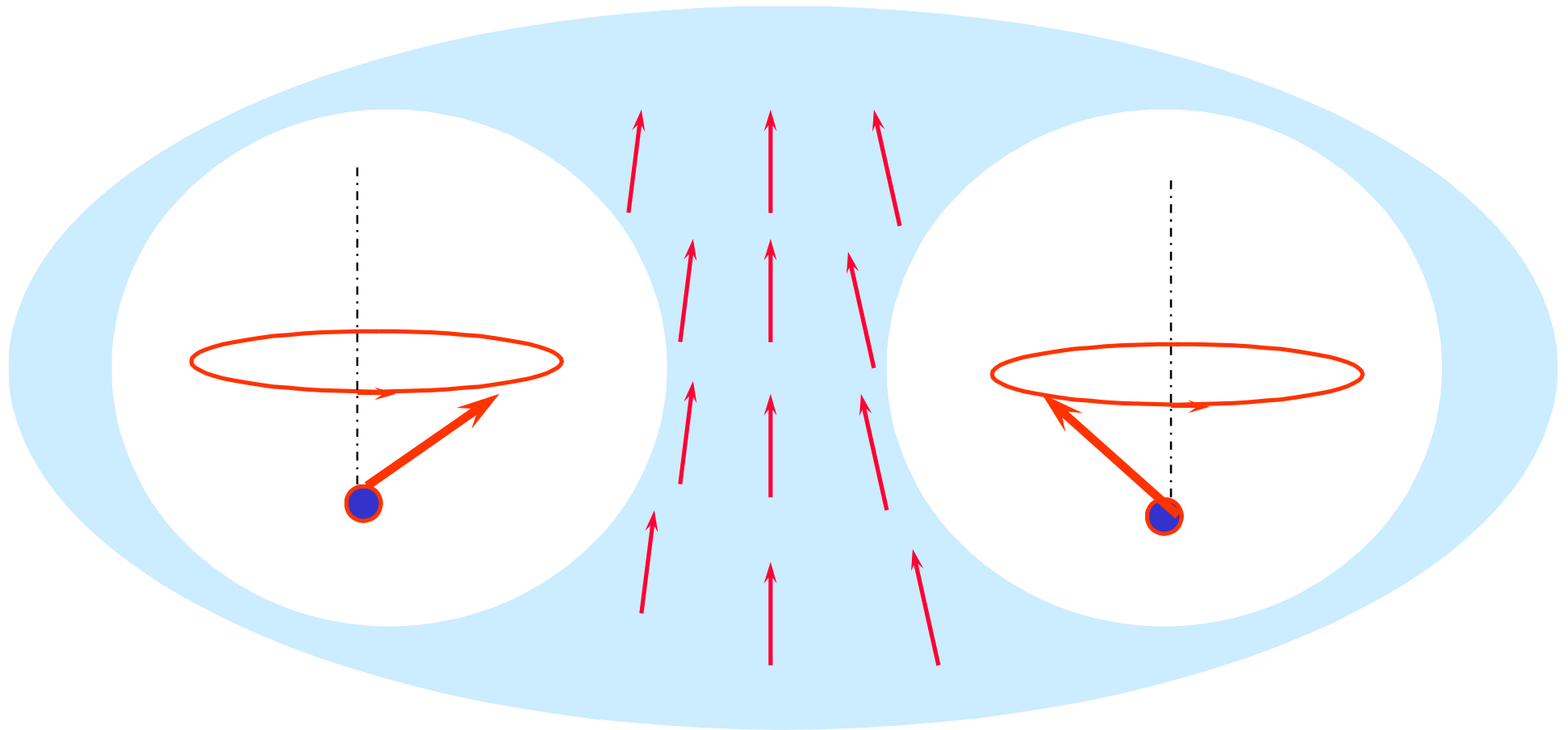


chemische Verschiebung



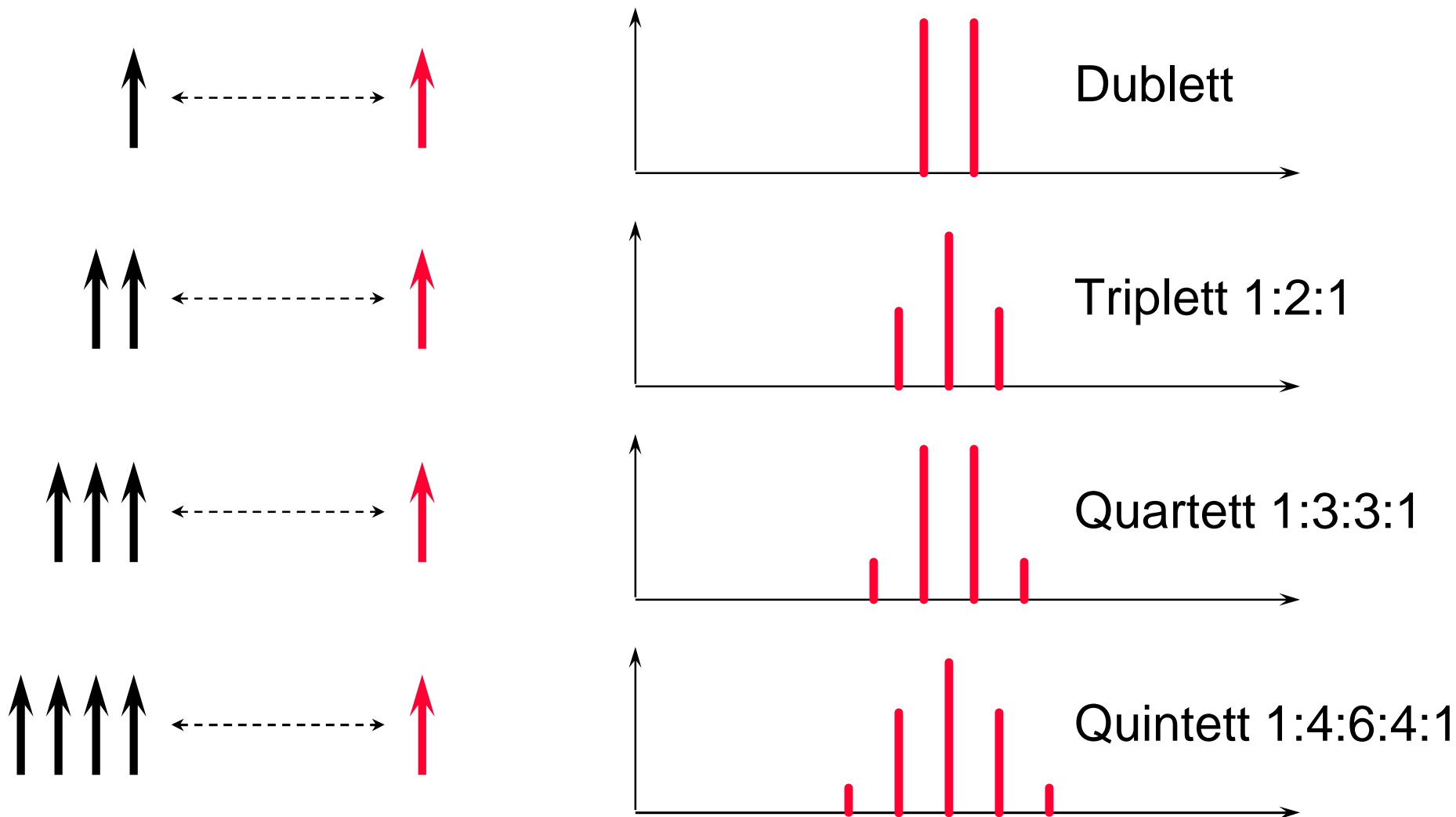
$$\sigma = \frac{\omega - \omega_0}{\omega} \times 10^6 \text{ (Einheit: ppm)}$$

J-Kopplung (skalare Kopplung)

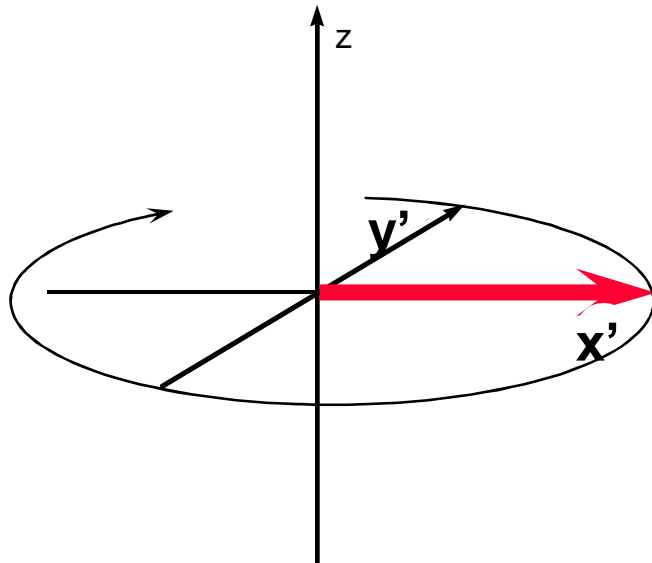


Wechselwirkung über die Elektronenhülle:
richtungsunabhängig (skalar)

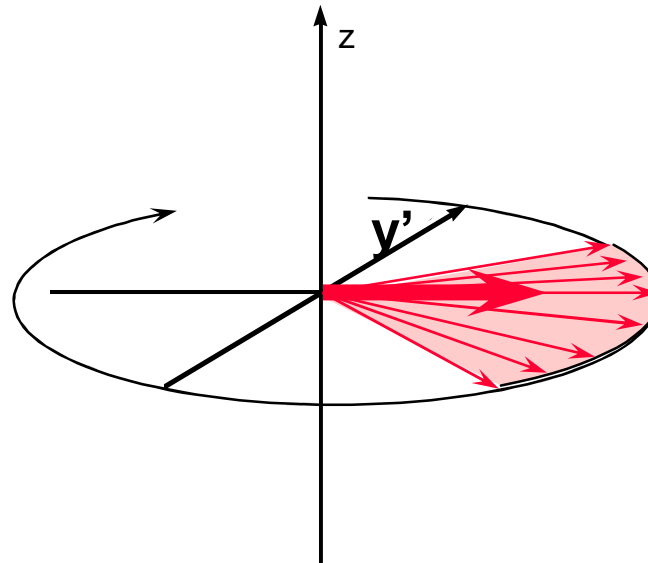
Multiplizität bei skalarer Kopplung (J-Kopplung)



Die Spin-Spin-Relaxation (T_2 -Relaxation)



Situation nach 90° -Puls
im rotierenden
Koordinatensystem,
 $t=0$



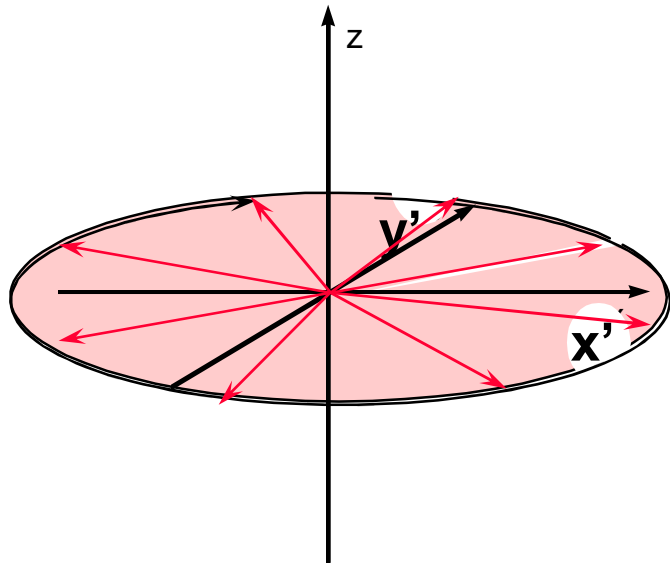
Spin-Spin-Relaxation
im rotierenden
Koordinatensystem,
zur Zeit t

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2}$$

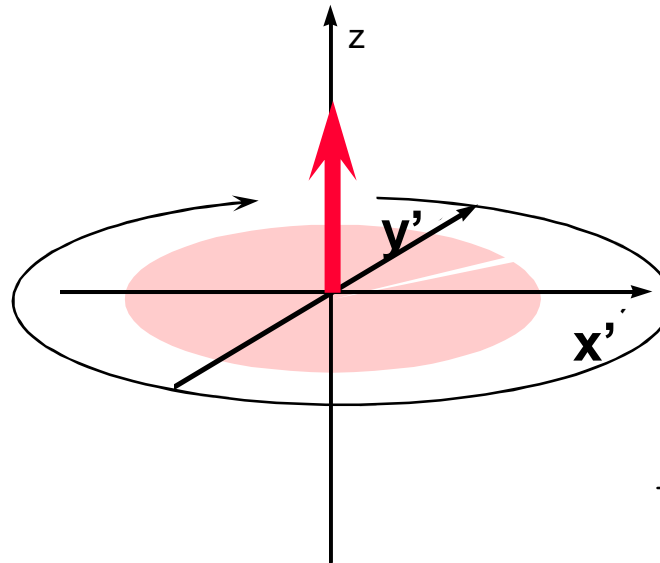
$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}$$

Bloch'sche
Gleichungen

Die Spin-Gitter-Relaxation (T_1 -Relaxation)



nach vollständiger
Spin-Spin-Relaxation
im rotierenden
Koordinatensystem



Rückkehr zur
Gleichgewichts-
magnetisierung
(Spin-Gitter-Relaxation)

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1}$$

Bloch'sche
Gleichung

Drei Auswege aus dem Dilemma einander überlagernder Signale:

- 1) höhere Auflösung, z.B. unter Verwendung stärkerer Magnetfelder (die chemische Verschiebung wächst, Kopplungskonstanten bleiben konstant, dadurch werden Überlappungen unwahrscheinlicher)



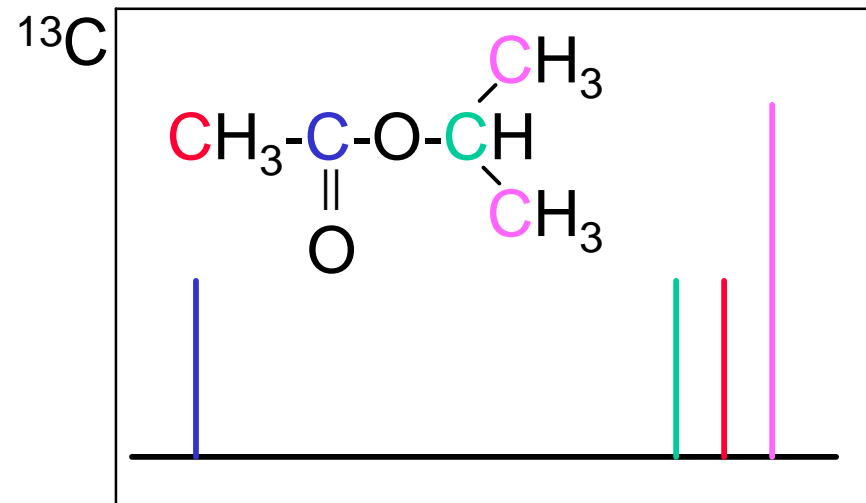
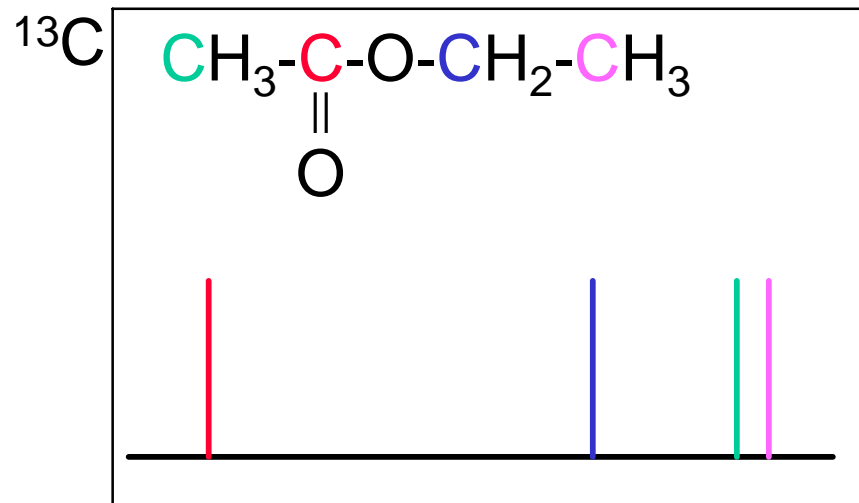
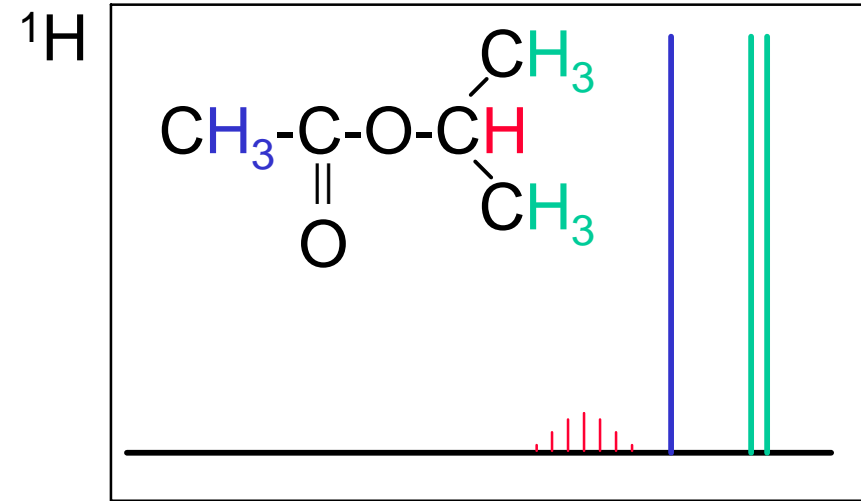
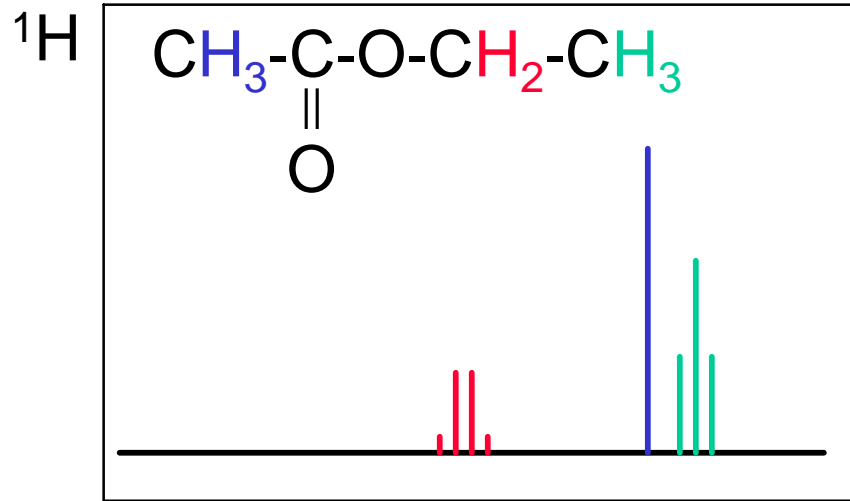
- 2) ^{13}C -Spektroskopie als Ergänzung zur ^1H -Spektroskopie (bei vollständiger Entkopplung der Protonen ergeben sich sehr einfache Spektren, die sich leicht zuordnen lassen)



- 3) Bestimmte Methoden der zweidimensionalen Spektroskopie sorgen für die Auflösung einander überlappender Signale

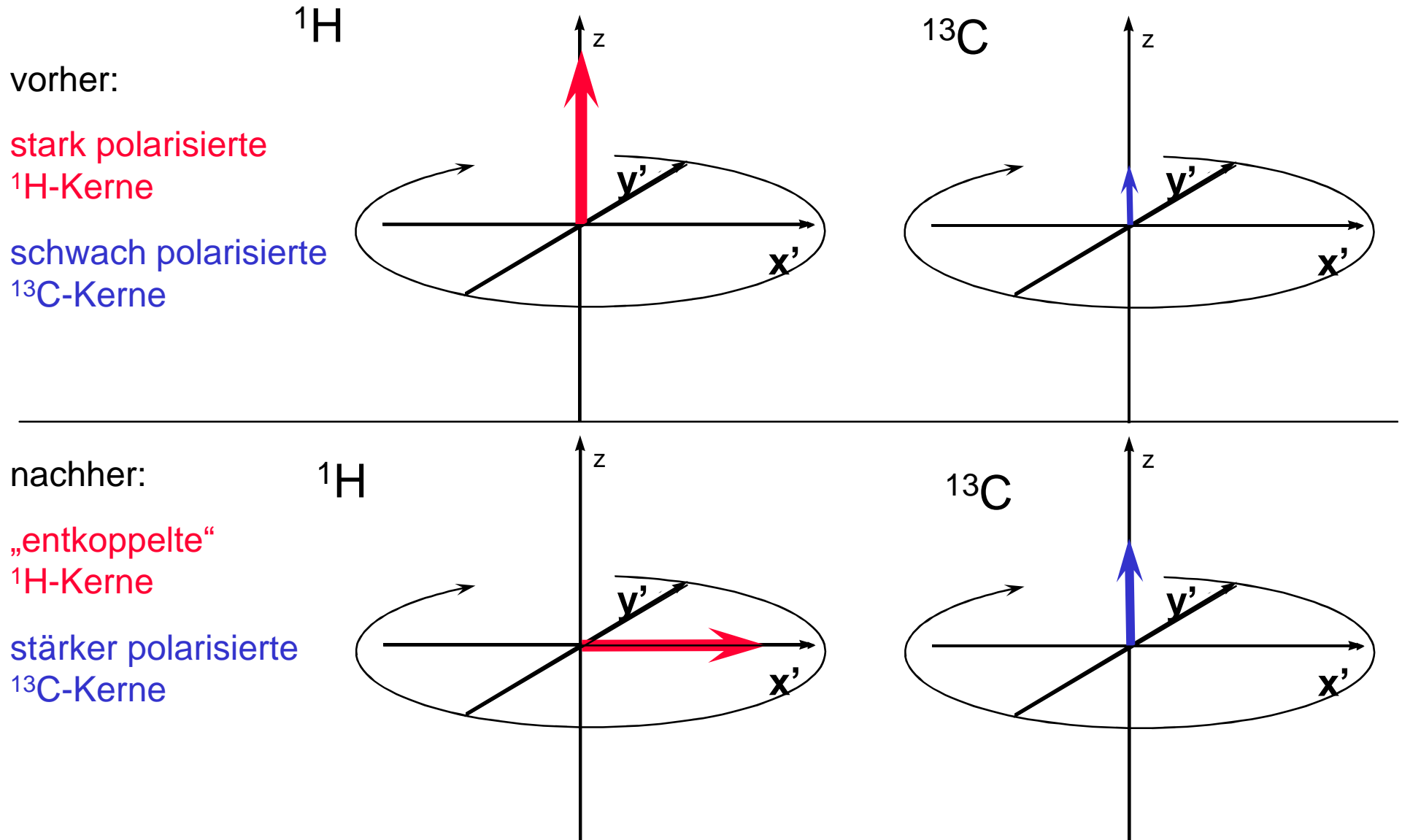


Gegenüberstellung von ^1H - und ^{13}C -Spektren

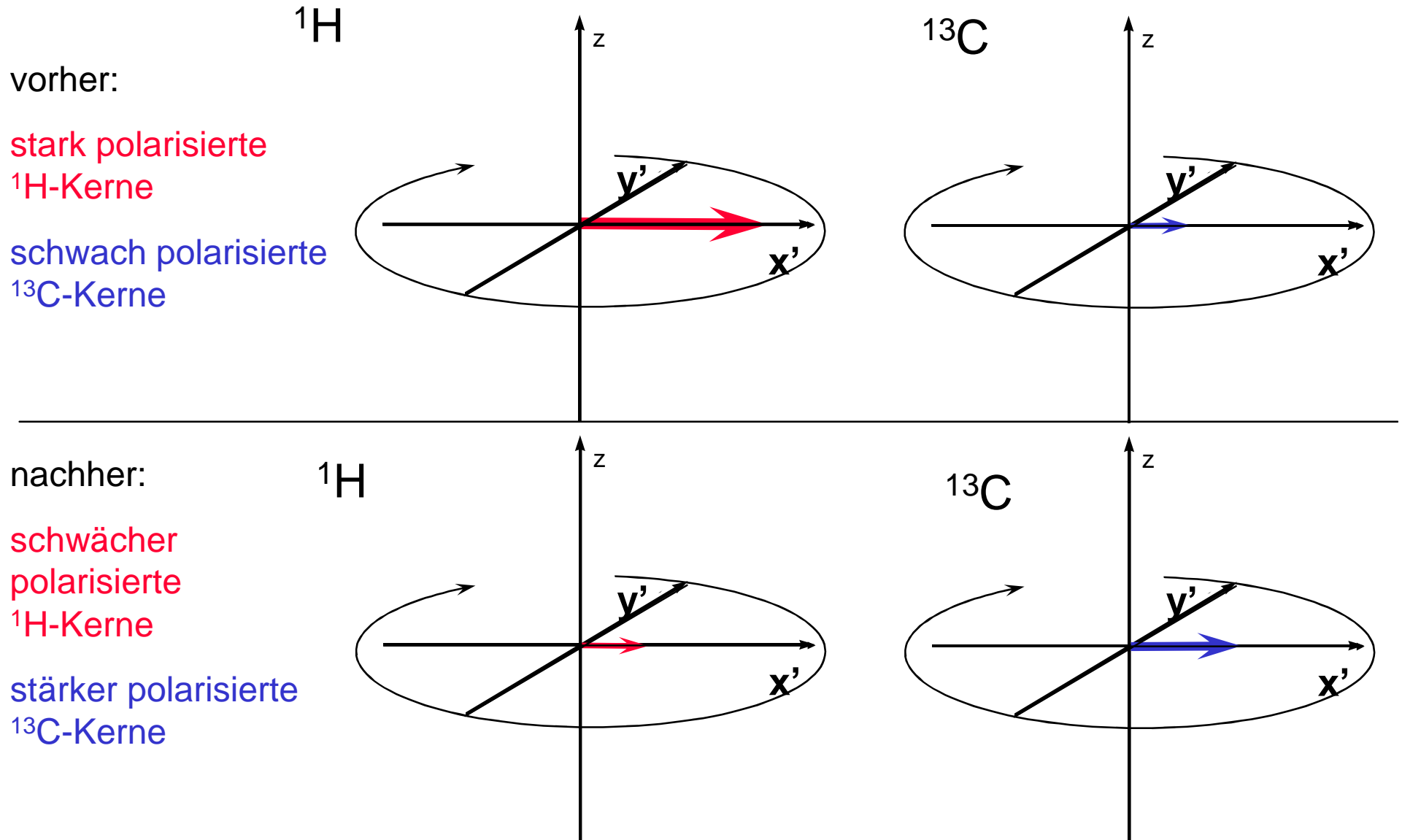


Verfahren zur Steigerung der Intensität von ^{13}C -Signalen:

a) Der Kern-Overhauser-Effekt

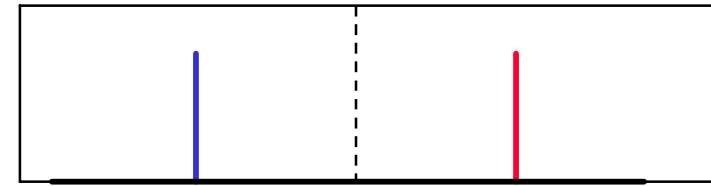


Verfahren zur Steigerung der Intensität von ^{13}C -Signalen: b) Die Kreuzpolarisation



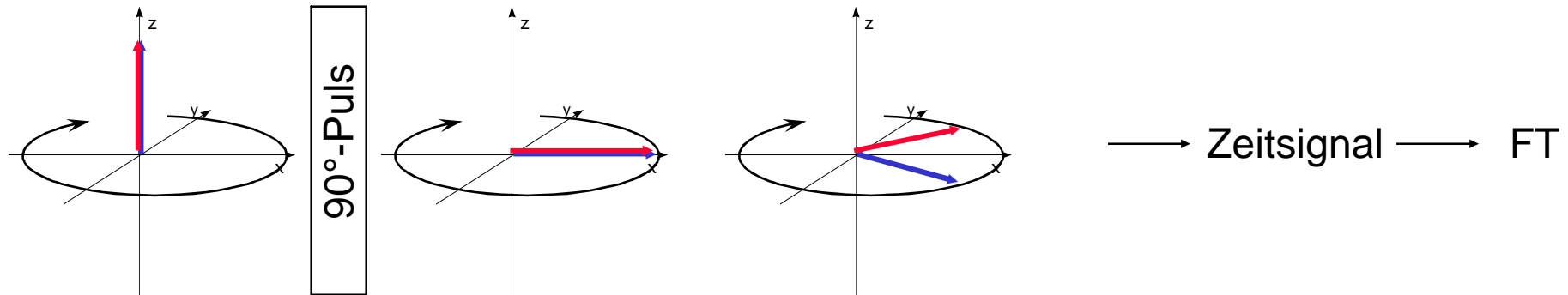
Vergleich zwischen ein- und zweidimensionalem NMR-Experiment

Beispiel: zwei isolierte H-Atome, Spektrum:

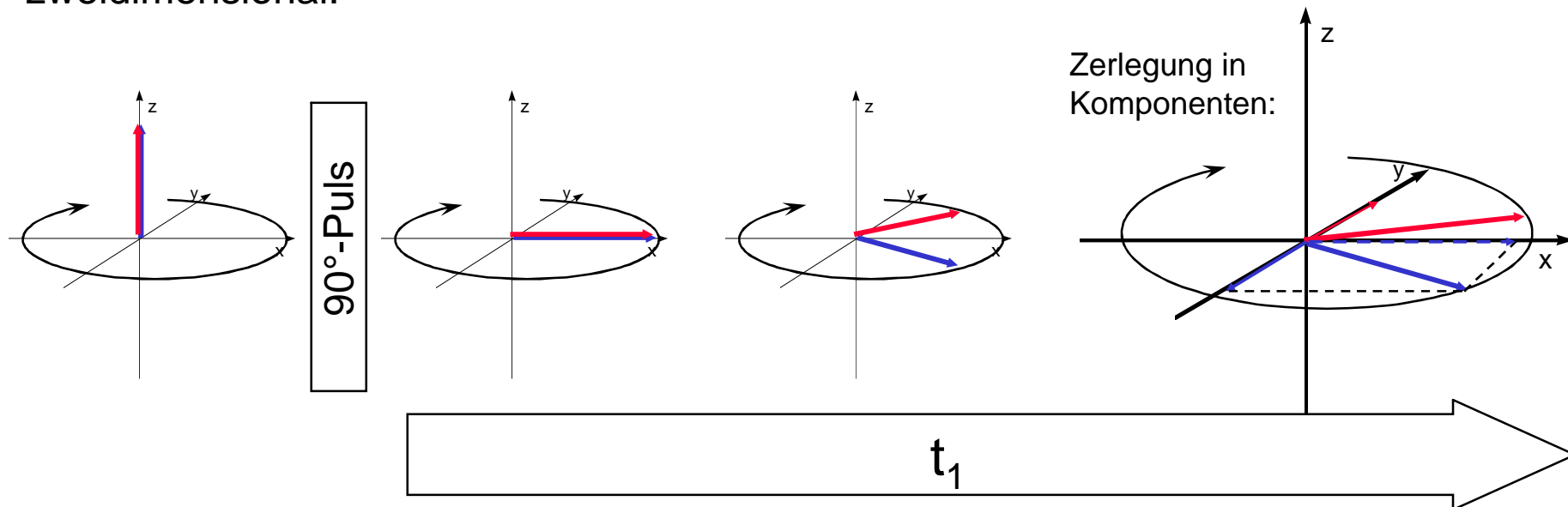


Trägerfrequenz, charakterisiert die Rotation des rotierenden Koordinatensystems

eindimensional:



zweidimensional:

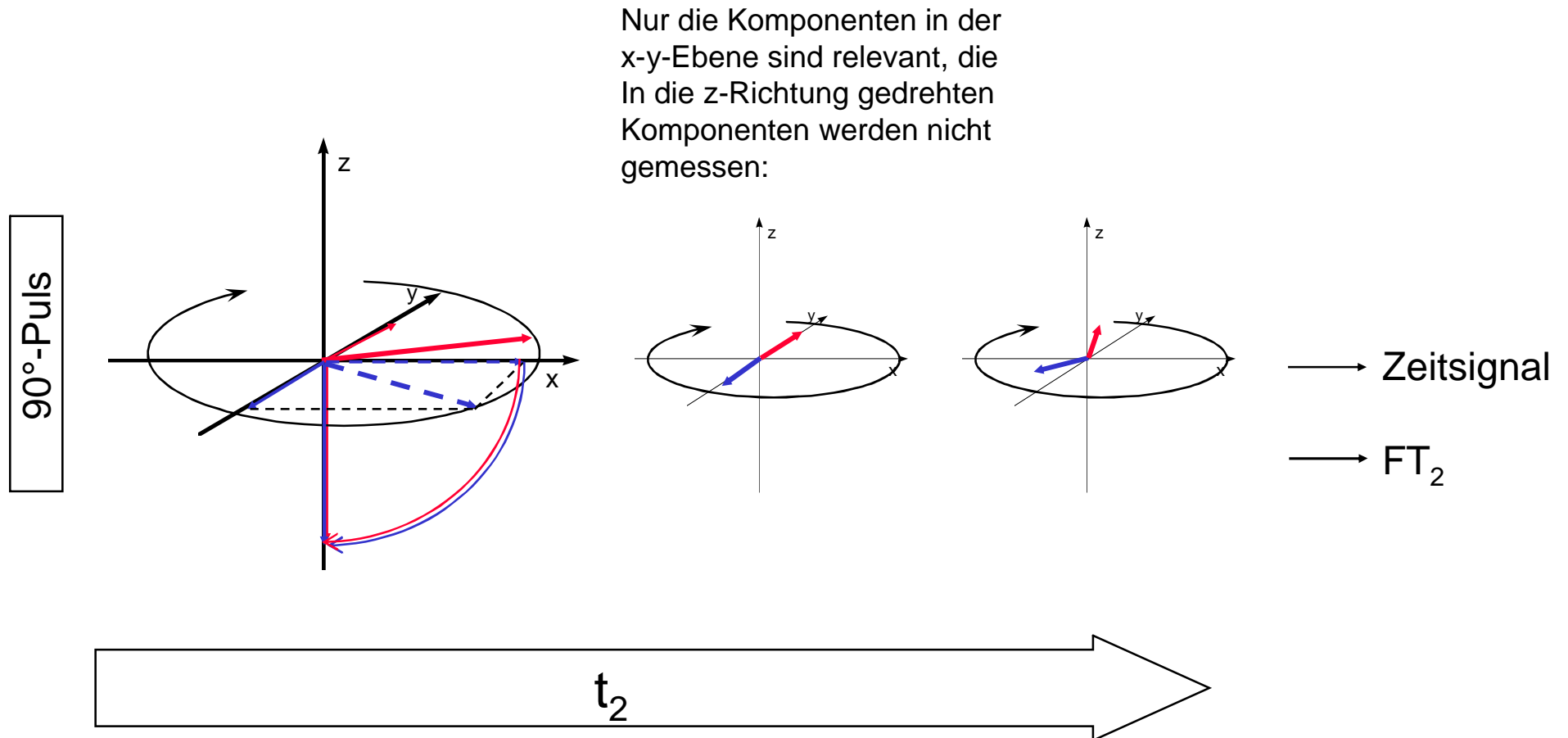


Vergleich zwischen ein- und zweidimensionalem NMR-Experiment

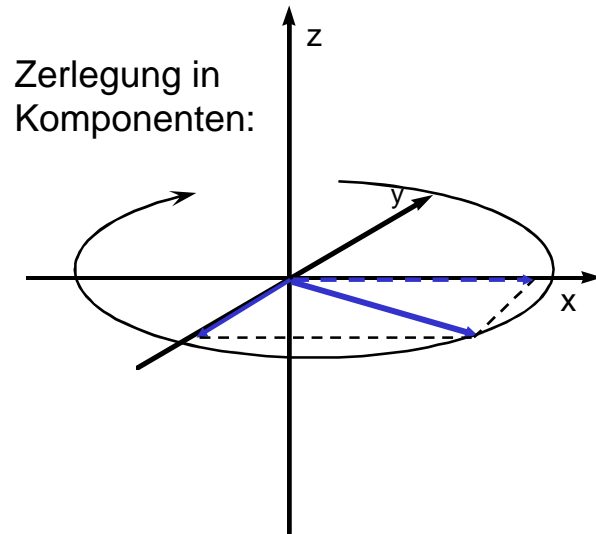
Beispiel: zwei isolierte H-Atome, Spektrum:



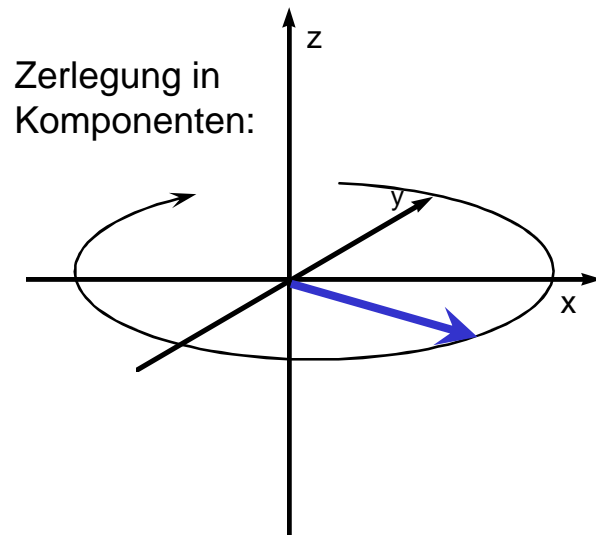
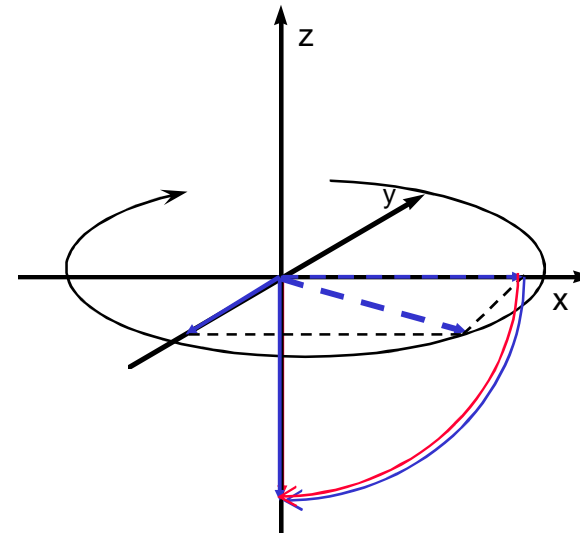
zweidimensional (Fortsetzung):



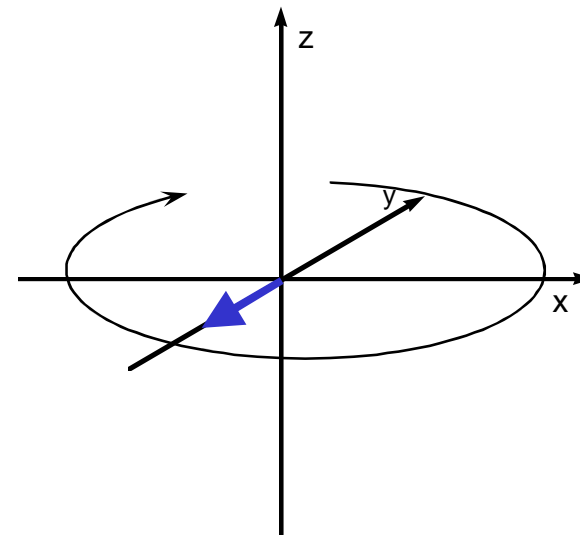
Vergleich zwischen ein- und zweidimensionalem NMR-Experiment: effektive Folge des 90° -Pulses



90°-Puls



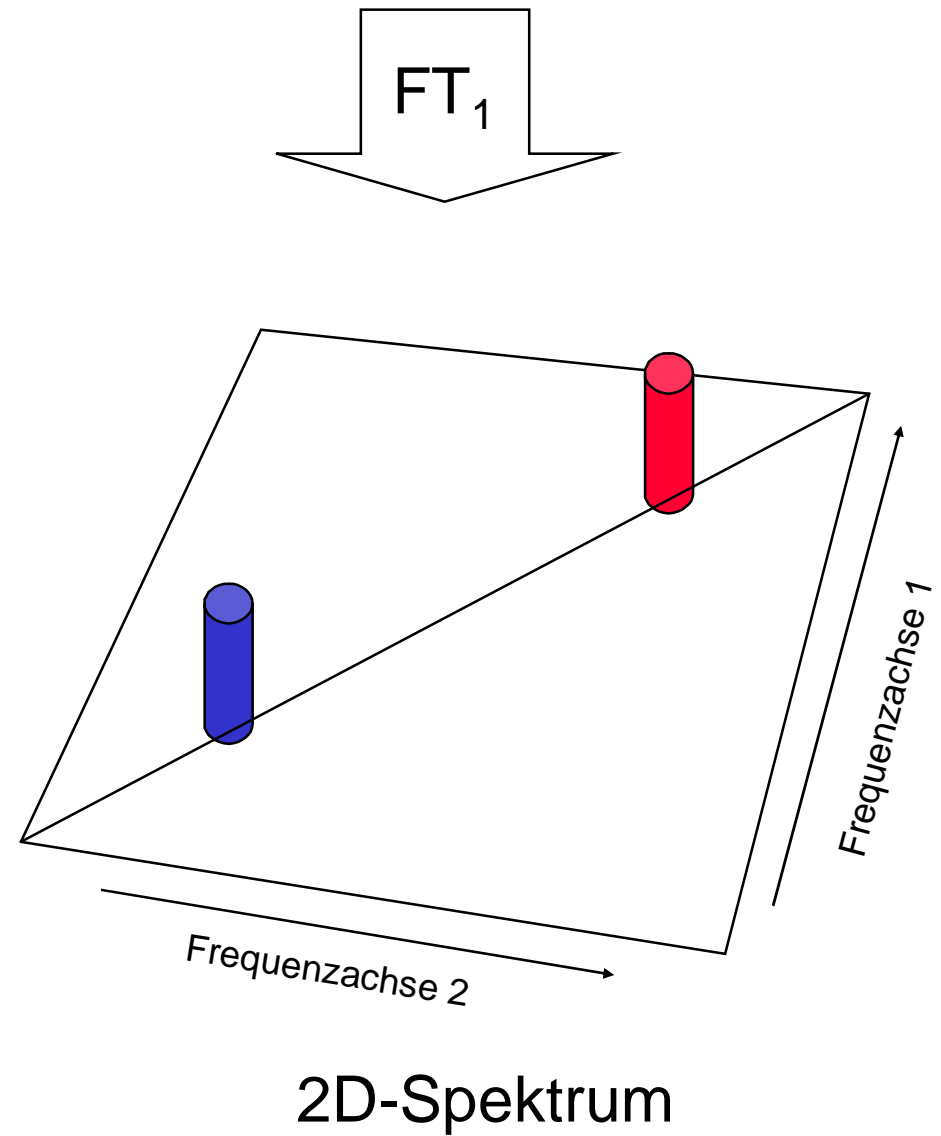
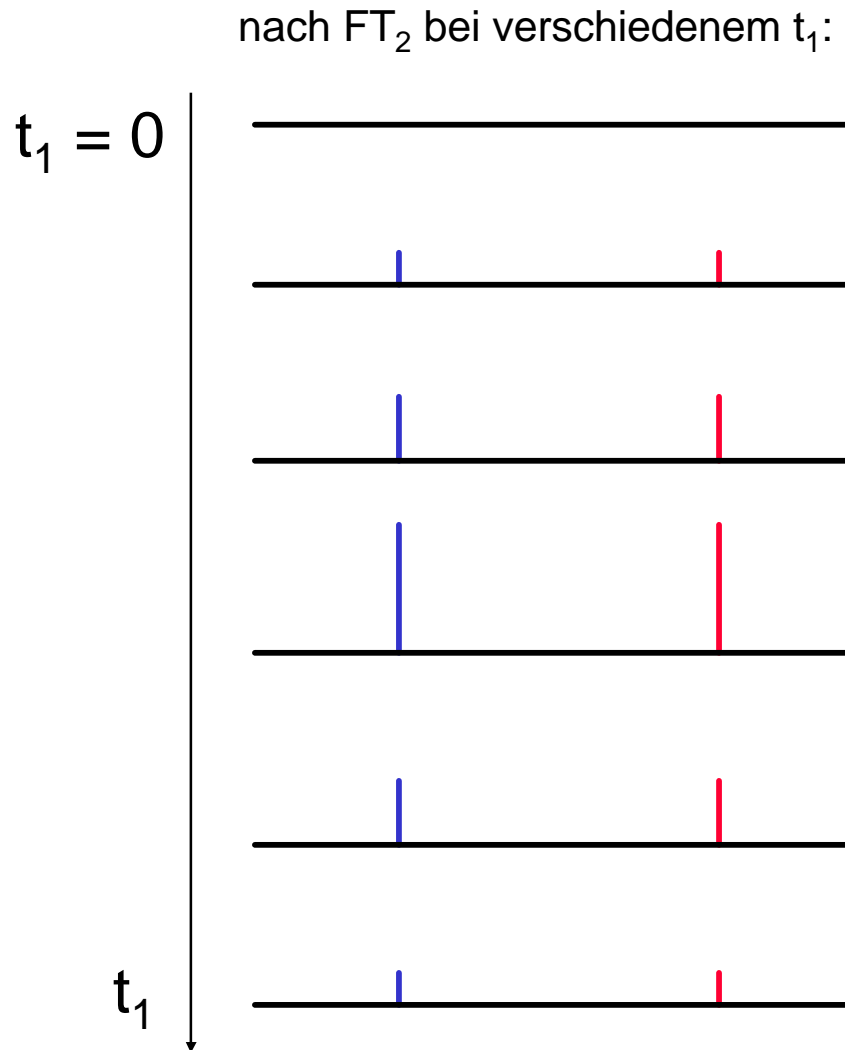
90°-Puls



d.h., jede Magnetisierung wird auf ihre jeweils aktuelle y-Komponente reduziert!

Vergleich zwischen ein- und zweidimensionalem NMR-Experiment

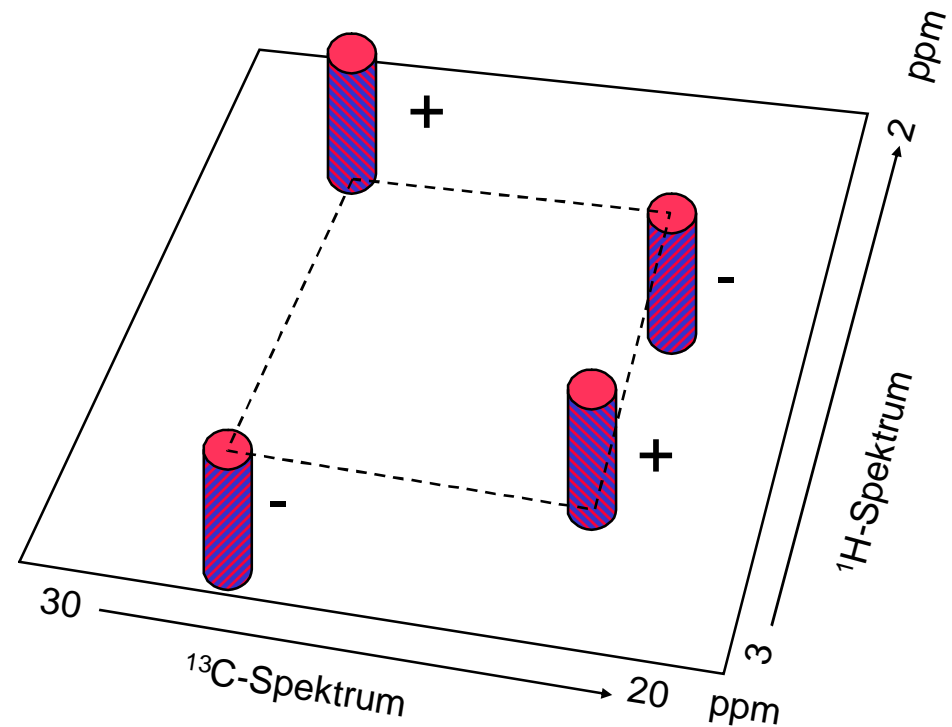
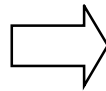
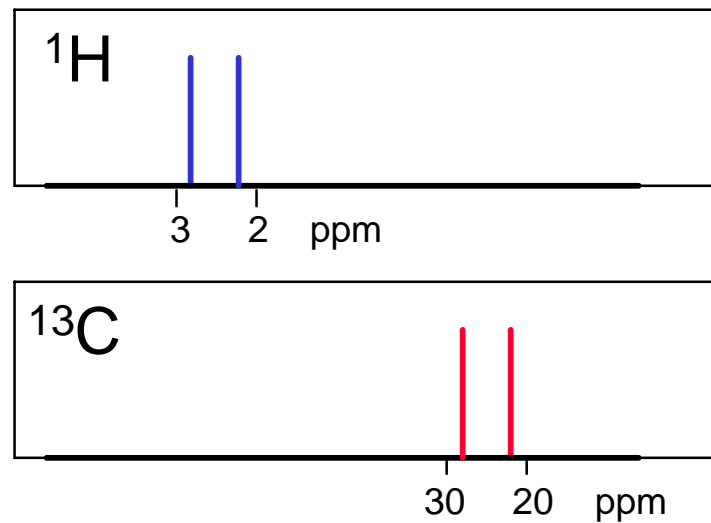
Beispiel: zwei isolierte H-Atome,
zweidimensional (Fortsetzung):



zweidimensionales NMR-Experiment an zwei Kernarten

Beispiel: ^1H - und ^{13}C -Kerne

Die beiden Achsen 1 und 2 entsprechen nun den Spektren der beiden einzelnen Kerne. Bei Kopplung zwischen den Kernen treten positive und negative Kreuzpeaks abseits der Diagonale auf:



eindimensional

zweidimensional

zweidimensionales NMR-Experiment: analoges Modell

Zwei Varianten der Frequenzmessung an Stimmgabeln:

- a) Absorption von eingestrahltm Schall
- b) Messung des abgestrahlten Schalls

