

## 2. Grundlagen und Wechselwirkungen

### 2.1 Magnetismus und magnetisches Moment

#### 2.1.1 Felder und Dipole; Einheiten

Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenfassung der relevanten Grundlagen aus dem Kapitel Magnetismus; dabei verwenden wir SI-Einheiten!

Die Magnetische Resonanz wird auf sehr unterschiedliche Arten von Materialien angewendet, wobei man für unterschiedliche Typen unterschiedliche Techniken verwendet. Kernspinresonanz wird praktisch nur an diamagnetischen Materialien verwendet, Substanzen, die mit Elektronenspinresonanz untersucht werden sind paramagnetisch, während man in ferromagnetischen Materialien ferromagnetische Resonanz messen kann. Wir werden uns hier auf dia- und paramagnetische Materialien konzentrieren, d.h. wir diskutieren nur NMR und ESR.

Die wichtigste makroskopische Größe in der magnetischen Resonanz ist die magnetische Induktion oder magnetische Flussdichte  $\vec{B}$ . Sie ist definiert über die von ihr erzeugte Induktionsspannung und wird deshalb in Tesla gemessen :

$$[B] = T = Vs/m^2 .$$

Etwas salopp werde ich sie auch als Magnetfeld oder B-Feld bezeichnen.

Die magnetische Induktion enthält Beiträge des durch makroskopische Ströme erzeugten Magnetfeldes  $\vec{H}$  und der Magnetisierung  $\vec{M}$ , welche von atomaren Dipolen erzeugt wird:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) .$$

Hier bezeichnet

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$$

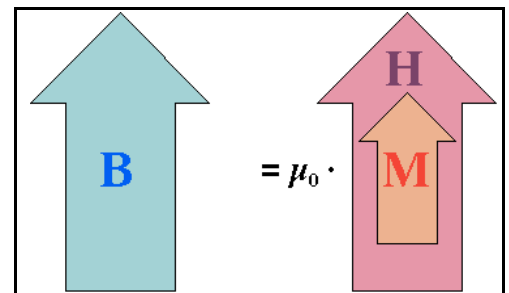
die Induktionskonstante des Vakuums und  $\mu$  die Permeabilität des Mediums.  $\mu$  liegt in den für die magnetische Resonanz relevanten Medien meist nahe bei 1,

$$\mu \sim 1 .$$

Die Einheiten von  $H$  und  $M'$  sind

$$[H] = [M'] = A/m .$$

Der Strich wird hier verwendet, um diesen Anteil der Magnetisierung von der Magnetisierung zu unterscheiden, die zum Signal beiträgt und uns später noch beschäftigen wird.



Die Magnetisierung ist ihrerseits zusammengesetzt aus mikroskopischen Anteilen, nämlich magnetischen Dipolen  $\vec{\mu}$ . Im Gegensatz zu elektrischen Dipolen kann man sich magnetische Dipole nicht als zusammengesetzt aus Elementarladungen vorstellen.

Anmerkung: Das Symbol  $\mu$  wird in der magnetischen Resonanz für sehr unterschiedliche Größen verwendet. Wir folgen hier der üblichen Notation und schreiben  $\mu$  unter anderem für Dipole (absolut und relativ zum Kernmagneton), wie auch für die magnetische Permeabilität.

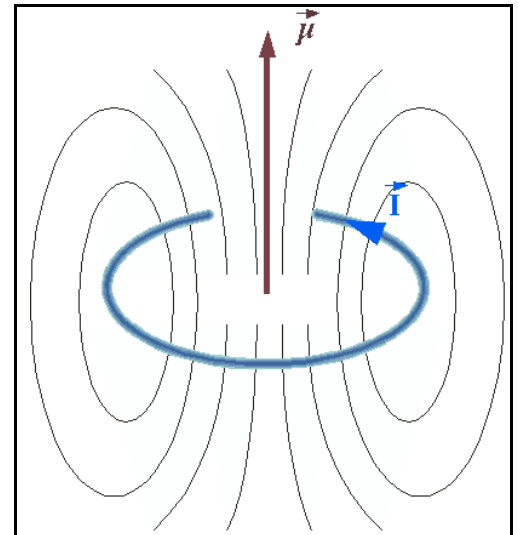
Eine bessere Analogie sind elektrische Kreisströme. Dementsprechend haben magnetische Dipole die Einheit

$$[|\mu|] = \text{A m}^2 .$$

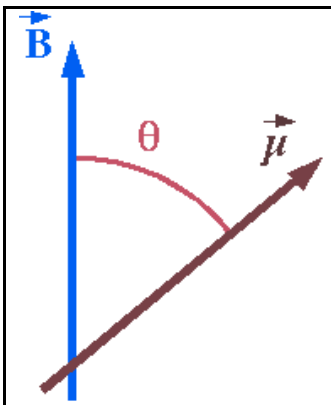
Die Magnetisierung ist gegeben durch das räumliche Mittel über alle Dipole,

$$\vec{M} = 1/V \sum_i \vec{\mu}_i ,$$

wobei die Summe über alle im Volumen  $V$  enthaltenen Dipole läuft. Man kann dies also auch als Produkt der Dipolstärke mit der Dichte der Dipole interpretieren.



### 2.1.2 Magnetischer Dipol im Magnetfeld



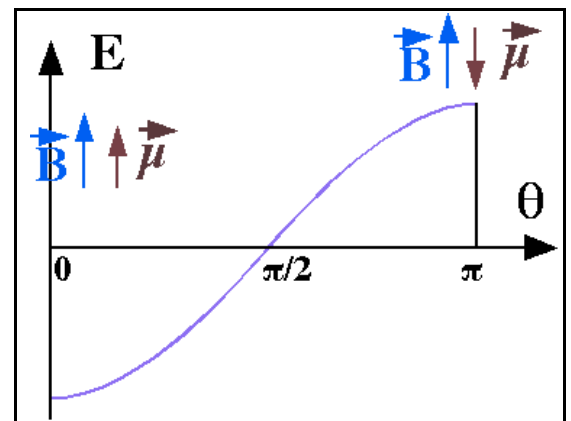
Die Energie eines magnetischen Dipols  $\vec{\mu}$  in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  ist

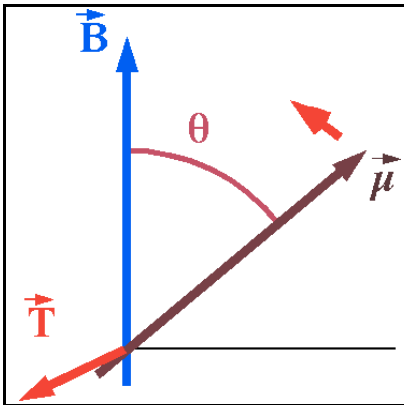
$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} ,$$

d.h. sie ist minimal wenn der Dipol parallel zum Feld und maximal wenn er antiparallel zum Feld orientiert ist.

Die Energie variiert also mit dem Kosinus des Winkels  $\theta$  zwischen den beiden Vektoren.

Da die Energie als Funktion des Drehwinkels variiert existiert ein Drehmoment, welches den Dipol in die energetisch günstigste Position ( $\parallel \vec{B}$ ) zu drehen versucht.





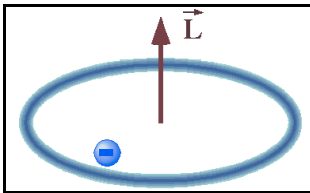
Das Drehmoment  $\vec{T}$  steht senkrecht auf dem Magnetfeld und auf dem Dipol:

$$\vec{T} = \mu \times \vec{B} \quad \sin\theta.$$

Zur Erinnerung: Ein Drehmoment  $\vec{T}$  bewirkt eine Drehung um den Vektor  $\vec{T}$  im Uhrzeigersinn!

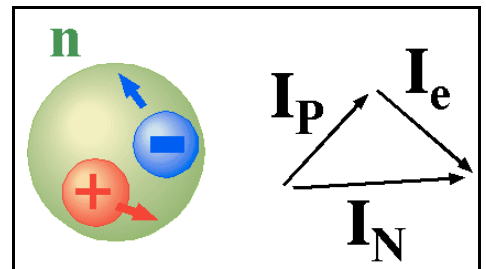
### 2.1.3 Drehimpuls und magnetische Dipole

Wir werden im Folgenden nur magnetische Dipole diskutieren, die aus einer Eigenrotation von Elementarteilchen entstehen, d.h. aus dem Spin. Die meisten Elementarteilchen besitzen einen Spin. Auch viele Atomkerne besitzen einen Spin, der sich aus den Spins der Nukleonen und deren Bahndrehimpuls zusammensetzt.



Wenn man sich den Spin als eine Eigenrotation vorstellt erwartet man, dass bei geladenen Elementarteilchen die rotierende elektrische Ladung einen Kreisstrom erzeugt, mit welchem in der Elektrodynamik immer ein magnetisches Moment assoziiert ist. Dies entspricht auch dem experimentellen Befund und bildet die Basis für die magnetische Resonanz.

Bei zusammengesetzten Teilchen ergibt die Kombination der Drehimpulse der Konstituenten und der damit verbundenen magnetischen Momente auch in neutralen Teilchen (wie z.B. dem Neutron) ein magnetisches Moment.



Wir betrachten verschiedene Quellen von Drehimpuls  $\vec{L}$ , wobei es sich im Allgemeinen um einen Kernspin handeln wird. Klassisch ist der Drehimpuls definiert als  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  und hat damit die Einheit einer Wirkung

$$[L] = \text{m}^2 \text{ kg/s} = \text{J s} = [\hbar].$$

In der Quantenmechanik ist der Drehimpuls quantisiert, d.h. es treten nur Vielfache von  $\hbar/2$  auf. Man verwendet deshalb gerne Operatoren die nicht mit Einheiten behaftet sind. Für die Kernspinresonanz ist z.B. die Notation  $I$  gebräuchlich. Diese Operatoren sind proportional zum Drehimpuls:

$$\vec{L} = \hbar \vec{I}.$$

In allen diesen Fällen findet man, dass das magnetische Moment proportional zum Drehimpuls ist,

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

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  zwischen dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  und dem Drehimpuls  $\hbar \vec{I}$  wird als **gyromagnetisches Verhältnis** bezeichnet.

Aus dieser Proportionalität folgt sogleich, dass das magnetische Moment immer parallel zum Spin orientiert ist. Dies ist die wichtigste Grundlage für die magnetische Resonanz: sie führt zur Möglichkeit, die Energie der Spinzustände zu beeinflussen und Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen anzuregen. Die Kopplung von magnetischem Dipol und Drehimpuls führt dazu, dass eine magnetische Wechselwirkung die Drehimpulse beeinflusst.

Quantenmechanisch wird ein Teilchen bekanntlich durch die drei Komponenten von Ort oder Impuls (bei freien Teilchen), resp. Bahndrehimpuls (bei lokalisierten Teilchen), sowie durch die Spinkoordinate beschrieben. Die Proportionalität zwischen magnetischem Moment und Spin bedeutet, dass die magnetischen Eigenschaften direkt durch die Spin-Variable beschrieben werden können.

### 2.1.4 Modellrechnung: Kreisstrom

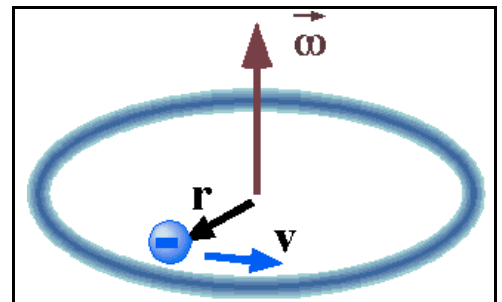
Die Proportionalität zwischen einem Drehimpuls und einem magnetischen Moment eines geladenen Teilchens kann man relativ leicht für einen Bahndrehimpuls zeigen indem man das oben verwendete klassische Bild eines Kreisstroms verwendet.

Wir betrachten z.B. ein Elektron, welches auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  rotiert. Sein Impuls ist somit

$$\vec{p} = m_e \vec{v} = m_e \omega \vec{r}.$$

Der Drehimpuls ist somit

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e r^2 \omega \vec{n}; \quad |\vec{L}| = m_e \omega r^2.$$



Der Drehimpuls  $\vec{L}$  ist somit proportional zur Masse, zur Winkelgeschwindigkeit und zur Fläche des Kreises. Er liegt parallel zu  $\vec{n}$ .

Gleichzeitig bildet das rotierende Elektron einen Kreisstrom

$$I = -e \omega = -e \omega / 2\pi.$$

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass ein Kreisstrom ein magnetisches Moment erzeugt, das proportional zum Strom und zur Fläche des Kreises ist.

$$\vec{\mu} = I A \vec{n} = I \pi r^2 \vec{n} = - \frac{e \omega}{2\pi} \pi r^2 \vec{n}.$$

Das magnetische Moment steht senkrecht auf der Kreisfläche, so dass beide Vektoren parallel ausgerichtet sind,  $\vec{\mu} \parallel \vec{L}$ .

Wir können somit das Verhältnis von magnetischem Moment und Drehimpuls bilden, welches als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird:

$$\gamma = \frac{\mu}{L} = -e \omega r^2 / (2 m_e \omega r^2) = -e / (2 m_e) =$$

$$= - 1.6 \cdot 10^{-19} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s / kg} = - 8.8 \cdot 10^{10} \text{ A s / kg} .$$

Dieses gyromagnetische Verhältnis ist somit - bis auf einen Faktor 1/2 - gerade das Verhältnis von Ladung und Masse. Da wir hier für ein Elementarteilchen eine rein klassische Rechnung durchgeführt haben ist nicht automatisch klar, dass dies auch ein sinnvolles Resultat ergibt. Experimentell findet man aber eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

Da der Bahndrehimpuls eines Elektrons quantisiert ist, können wir das magnetische Moment pro Drehimpulsquant  $\hbar$  für das Elektron bestimmen. Es hat den Wert

$$\begin{aligned} \mu_B &= -\hbar \gamma = - \frac{e \hbar}{2 m_e} = \\ &= 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-34} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s J s / kg} = 9.274078 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \end{aligned}$$

und wird als **Bohr'sche Magneton** bezeichnet. Wenn wir als Einheit  $\text{Am}^2$  schreiben implizieren wir damit, dass wir das magnetische Moment des Elektrons auf einer Kreisbahn mit Drehimpuls  $\ell = 1$  (d.h. in einem p-Orbital) bestimmt haben.

Wir können die Einheit auch anders schreiben indem wir

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V A s} \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ J} / (\text{V s})$$

verwenden, so dass

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

Die alternative Einheit J/T zeigt an, dass das Teilchen in einem Feld von einem Tesla gerade die magnetische Energie  $9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J}$  besitzt.

### 2.1.5 Der Elektronenspin

Diese Rechnung bezog sich immer auf einen Bahndrehimpuls, während wir uns in der magnetischen Resonanz ausschließlich mit Spin-Drehimpulsen beschäftigen. Auch dort erwarten wir eine Proportionalität zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment, allerdings mit einer anderen Proportionalitätskonstanten.

Für die Berechnung des magnetischen Moments eines Spins benötigt man eine relativistische Theorie. Diese wurde zuerst von Dirac für das Elektron hergeleitet. Sie ergibt in erster Näherung, dass der Spin des Elektrons im Vakuum bei gleichem Drehimpuls ein doppelt so starkes magnetisches Moment besitzt wie ein gleich großer Bahndrehimpuls. Man schreibt deshalb

$$\vec{\mu}_S = - \mu_B g \vec{S} \quad \text{mit } g \approx 2 .$$

$S$  stellt hier wiederum den dimensionslosen Teil des elektronischen Spins dar und  $g$  die Proportionalitätskonstante für den Elektronenspin. Dieser sogenannte g-Faktor ist zunächst auf relativistische Effekte zurückzuführen. Berücksichtigt man verschiedene Korrekturen zur Dirac'schen Theorie findet man für ein freies Elektron den Wert

$$g = 2.002\,319\,304\,386(20)$$

Das sogenannte g-2 Problem hat sowohl die Theoretiker wie auch die Experimentatoren zu Höchstleistungen angespornt. Die meisten Korrekturen stammen aus der Quanten-Elektrodynamik, aber auch die Quanten-Chromodynamik liefert signifikante Beiträge.

### 2.1.6 Kernmomente

Wir berechnen nun analog das gyromagnetische Moment eines Kernspins. Am nächsten dem Elektron verwandt ist der Kern des leichtesten Wasserstoffatoms, das Proton. In Analogie zum Bohr'schen Magneton definiert man ein **Kernmagneton**

$$\mu_N = e \hbar / (2 m_p) = 1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} / (2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}) = 5.03 \cdot 10^{-27} \text{ J/T} ,$$

in dem die Protonenmasse die Elektronenmasse ersetzt hat. Da die Masse des Protons mehr als 1000 mal größer ist als die des Elektrons ist das gyromagnetische Verhältnis, welches im wesentlichen durch das Verhältnis von Ladung und Masse gegeben ist, entsprechend kleiner.

Da das Proton einen Spin  $I = 1/2$  besitzt, wäre sein magnetisches Moment ein halbes Kernmagneton, also  $2.5 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ . Das wirkliche magnetische Moment des Protons liegt jedoch um einen Faktor 2.79 höher. Dies ist einer der Hinweise darauf, dass das Proton kein Elementarteilchen ist, sondern aus mehreren Konstituenten besteht.

Die meisten anderen Kerne besitzen etwas kleinere gyromagnetische Verhältnisse. Im Vergleich zum Proton sind fast alle kleiner, die Mehrheit liegt zwischen 0.1 und 0.3-fachen des Protons.

Kernmomente der stabilen Isotope			
	I	$\mu$	
$^1_1\text{H}^1$	1/2	2.79278	
$^1_1\text{H}^2$	1	0.85742	
$^2_2\text{He}^3$	1/2	-2.1275	
$^2_2\text{He}^4$	0	-	
$^3_3\text{Li}^6$	1	0.82202	7.42 %
$^3_3\text{Li}^7$	3/2	3.2564	92.58 %
$^4_4\text{Be}^9$	3/2	-1.1776	
$^5_5\text{B}^{10}$	3	1.8007	19.78 %
$^5_5\text{B}^{11}$	3/2	2.6885	80.22 %
$^6_6\text{C}^{13}$	1/2	0.7024	1.11 %
$^7_7\text{N}^{14}$	1	0.4036	99.63 %
$^7_7\text{N}^{15}$	1/2	-0.2813	0.37 %
$^8_8\text{O}^{17}$	5/2	-1.8937	0.037 %
$^9_9\text{F}^{19}$	1/2	2.6288	
$^{10}_{10}\text{Ne}^{21}$	3/2	-0.6618	0.257 %
$^{11}_{11}\text{Na}^{23}$	3/2	2.2175	
$^{12}_{12}\text{Mg}^{25}$	5/2	-0.8553	10.13 %
$^{13}_{13}\text{Al}^{27}$	5/2	3.6414	
$^{14}_{14}\text{Si}^{29}$	1/2	-0.5553	4.7 %
$^{15}_{15}\text{P}^{31}$	1/2	1.1317	
$^{16}_{16}\text{S}^{33}$	3/2	0.6433	0.76 %
$^{17}_{17}\text{Cl}^{35}$	3/2	0.82183	75.53 %
$^{17}_{17}\text{Cl}^{37}$	3/2	0.68411	24.47 %
$^{19}_{19}\text{K}^{39}$	3/2	0.3914	93.1 %
$^{19}_{19}\text{K}^{41}$	3/2	0.2149	6.88 %
$^{20}_{20}\text{Ca}^{43}$	7/2	-1.317	0.135 %
$^{21}_{21}\text{Sc}^{45}$	7/2	4.7564	
$^{22}_{22}\text{Ti}^{47}$	5/2	-0.7883	7.28 %
$^{22}_{22}\text{Ti}^{49}$	7/2	-1.1039	5.51 %
$^{23}_{23}\text{V}^{50}$	6	3.3470	0.24 %
$^{23}_{23}\text{V}^{51}$	7/2	5.149	99.76 %
$^{24}_{24}\text{Cr}^{53}$	3/2	-0.4744	9.55 %
$^{25}_{25}\text{Mn}^{55}$	5/2	$\pm 3.444$	
$^{26}_{26}\text{Fe}^{57}$	1/2	0.0902	2.19 %
$^{27}_{27}\text{Co}^{59}$	7/2	4.649	
$^{28}_{28}\text{Ni}^{61}$	3/2	-0.7487	1.134 %
$^{29}_{29}\text{Cu}^{63}$	3/2	2.226	69.09 %
$^{29}_{29}\text{Cu}^{65}$	3/2	2.385	30.91 %
$^{30}_{30}\text{Zn}^{67}$	5/2	0.8755	4.11 %
$^{31}_{31}\text{Ga}^{69}$	3/2	2.016	60.4 %
$^{31}_{31}\text{Ga}^{71}$	3/2	2.562	39.6 %
$^{32}_{32}\text{Ge}^{73}$	9/2	-0.8792	7.76 %
$^{33}_{33}\text{As}^{75}$	3/2	1.439	
$^{34}_{34}\text{Se}^{77}$	1/2	0.534	7.58 %
$^{35}_{35}\text{B}^{79}$	3/2	2.106	50.54 %
$^{35}_{35}\text{B}^{81}$	3/2	2.270	49.46 %

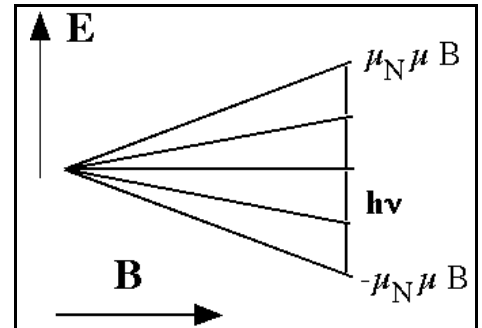
In der Tabelle sind neben dem magnetischen Moment  $\mu$  (in Einheiten des Kernmagnetons) jeweils noch der Spin und die natürliche Häufigkeit eingetragen (falls nicht 100% oder 0%).

### 2.1.7 Resonanzfrequenz

Ein Spin I besitzt  $2I+1$  stationäre Zustände, welche mit der magnetischen Quantenzahl

$$m = -I, -I+1 \dots I-1, I$$

bezeichnet werden können.



Der energetisch niedrigste Zustand entspricht dem Fall wo der Spin und damit das magnetische Moment parallel zum äußeren Magnetfeld stehen

in Übereinstimmung mit dem klassischen Modell,

$$E_0 = - \mu_N \mu B.$$

Entsprechend ist die Energie des energetisch am höchsten liegenden Zustandes

$$E_0 = \mu_N \mu B,$$

während die übrigen Energien als

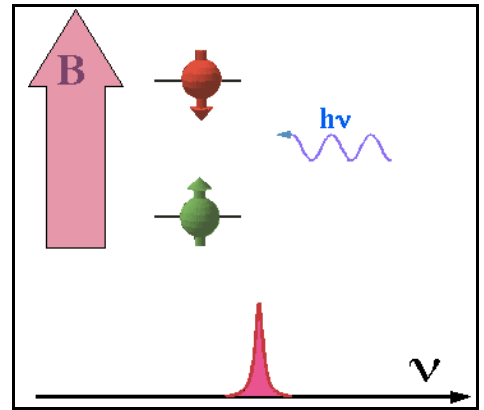
$$E_m = \mu_N \mu B m/I$$

geschrieben werden können.

Man findet immer dann eine resonante Überhöhung der Absorption (=Absorptionslinie) wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. Dies ist dann der Fall wenn die Photonenenergie mit der Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zuständen entspricht, d.h. wenn

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{m+1} - \mathcal{E}_m = \frac{\Delta N \Delta B}{I} = h \nu$$

ist.





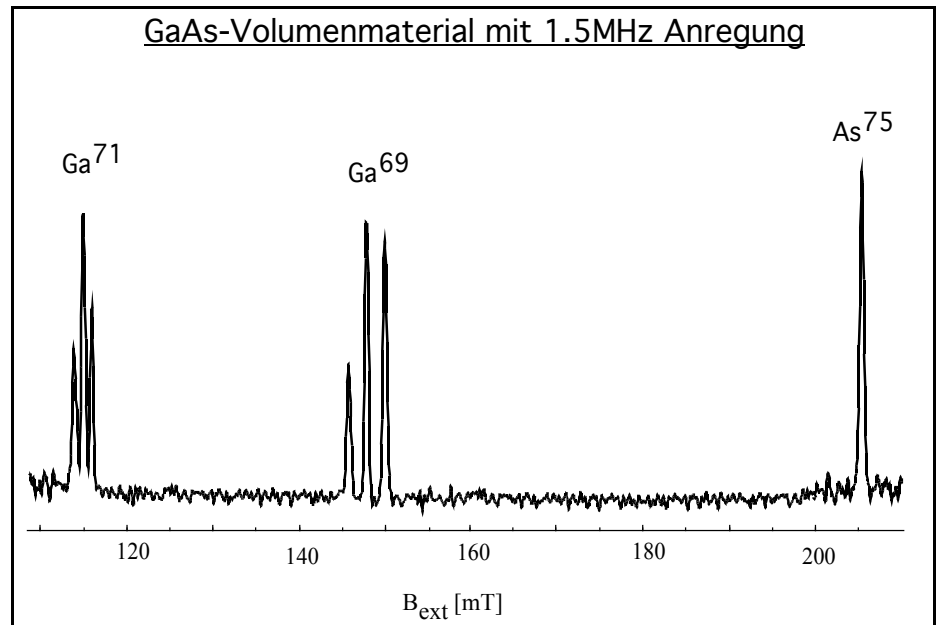
## 2.2 Chemische Verschiebung

### 2.2.1 Larmorfrequenz

Wir hatten in der Einleitung festgestellt, dass das gyromagnetische Verhältnis für jedes Isotop eine Konstante darstellt.

Wenn wir also bei gegebenem Magnetfeld die Anregungsfrequenz variieren oder bei gegebener Anregungsfrequenz das Magnetfeld variieren, so finden wir bei verschiedenen Feldstärken Signale, welche unterschiedlichen Kernen entsprechen. Die Position jedes Kerns, resp. Isotops wird durch das entsprechende gyromagnetische Verhältnis bestimmt durch die Bedingung

$$\omega_{\text{Res}} = \frac{\gamma_N \hbar B}{I \hbar}$$



Für Protonen z.B. erhalten wir

$$\omega_{\text{Res}}(^1\text{H}) = \frac{5 \cdot 10^{27} \cdot 2.8}{\frac{1}{2} \cdot 6.6 \cdot 10^{34}} \frac{\text{J}}{\text{TJs}} = 44.6 \text{ MHz/T}$$

Im Fall von GaAs finden wir die Isotope  $^{75}\text{As}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  und  $^{69}\text{Ga}$ . Wir erhalten dafür die folgenden Resonanzfrequenzen:

	$\mu$	I	$\gamma_{\text{Larmor}}/B$ MHz/T	$B_{\text{res}}@1.5 \text{ MHz}$ mT
$^{69}\text{Ga}$	2.016	1.5	10.2	146
$^{71}\text{Ga}$	2.562	1.5	13.0	115
$^{75}\text{As}$	1.439	1.5	7.31	205

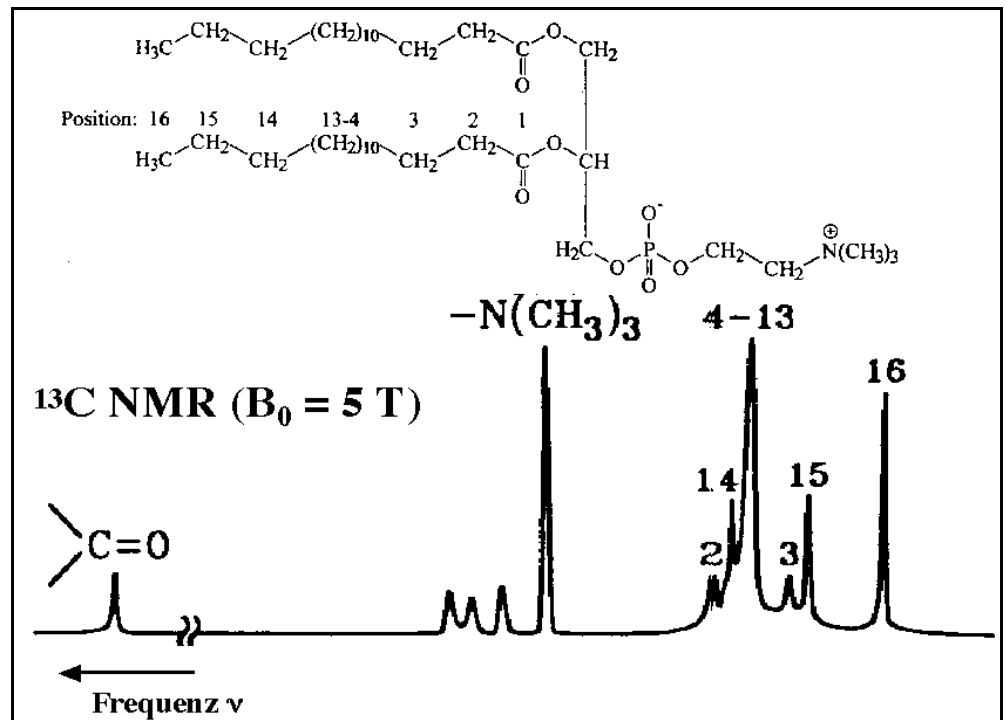
In der letzten Kolonne wurde außerdem das Feld eingetragen, bei dem eine Resonanz erscheinen sollte wenn mit einer Frequenz von 1.5 MHz angeregt wird. Ein Vergleich mit dem obigen Spektrum zeigt, dass die verschiedenen Isotope auch wirklich in der Nähe der hier berechneten Felder Resonanzlinien aufweisen.

Wenn wir eine solche Resonanzlinie genauer anschauen, so finden wir, dass sie aus mehreren Linien bestehen. In diesem Beispiel finden wir eine sogenannte Quadrupolaufspaltung, auf die etwas später noch eingegangen wird.

## 2.2.2 Phänomenologie der chemischen Verschiebung

Zunächst betrachten wir eine andere Wechselwirkung am Beispiel von  $^{13}\text{C}$ .

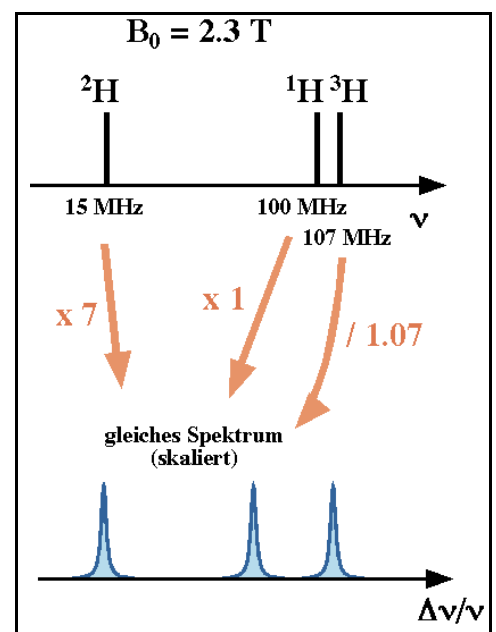
Das Isotop 13 kommt in natürlichem Kohlenstoff mit etwas mehr als 1% Häufigkeit vor.  $^{13}\text{C}$  Kerne werden nach Protonen am häufigsten untersucht. In der Figur ist ein typisches  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum eines organischen Moleküls dargestellt, welches in einem Feld von 5 T aufgenommen wurde. Die beobachteten Resonanzfrequenzen liegen in der Nähe von 50 MHz und die Breite des Spektrums beträgt etwa 10 kHz.



Die Zahl der Resonanzlinien in einem Spektrum wird bestimmt durch die Zahl der unterscheidbaren Kohlenstoffatome im Molekül: Jeder Kern liefert eine Resonanzlinie. Dies ist eine der wichtigsten Aspekte der NMR: sie erlaubt eine Unterscheidung von Atomen aufgrund ihrer Position in einem Molekül.

Offenbar ist die Energieaufspaltung doch nicht für jeden  $^{13}\text{C}$  Kern die gleiche. Bei dieser Art der Verschiebung der Resonanzfrequenz findet man experimentell folgende Fakten:

- Die Verschiebung ist proportional zur Feldstärke
- Vergleicht man unterschiedliche Isotopen der gleichen Atomsorte (z.B.  $^1\text{H}$  /  $^2\text{H}$  /  $^3\text{H}$ ), welche an die gleiche Position eines Moleküls oder Festkörpers substituiert werden, so findet man dass die Verschiebung den gleichen Bruchteil der Resonanzfrequenz ausmacht.
- Die Verschiebung ist für unterschiedliche Atomsorten unterschiedlich und nimmt generell mit steigender Ordnungszahl zu; für  $^{13}\text{C}$  liegen sie in der Größenordnung von  $< 2 \cdot 10^{-4}$  (200 ppm). Damit sind die Unterschiede in den Resonanzfrequenzen von Kernen des gleichen Isotops aber an verschiedenen Positionen im Molekül klein im Vergleich mit den Unterschieden zwischen unterschiedlichen Isotopen.



### 2.2.3 Interpretation

Die übliche Interpretation dieses experimentellen Befundes ist die folgende: In die Formel für die Energieaufspaltung geht das Feld am Ort des Kerns als

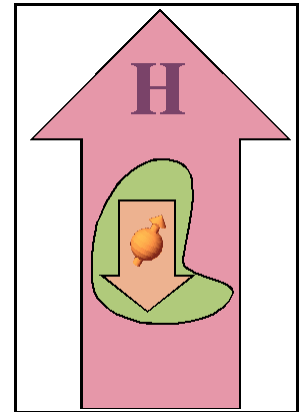
$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}')$$

ein.

Dieses lokale Feld ist nicht identisch mit dem äußeren Feld  $\mu_0 \vec{H}$ , sondern es wird modifiziert um die Magnetisierung  $M'$ , welche durch die Elektronen erzeugt wird, welche die Kerne umgeben. Diese Modifikation ist in den hier untersuchten Materialien proportional zur Stärke des äußeren Feldes. Sie wird formal beschrieben durch die Abschirmkonstante  $\sigma$ :

$$\vec{B}_{\text{lok}} = (1 - \sigma) \vec{B}_0 .$$

Im Allgemeinen ist  $\sigma$  ein Tensor; in isotropen Flüssigkeiten wird jedoch nur der Mittelwert  $\bar{\sigma}$  beobachtet.



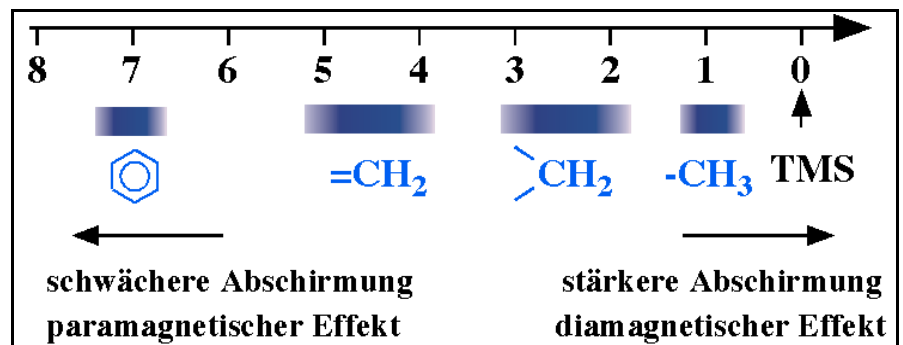
Da man nie nackte Kerne beobachtet findet man immer einen Effekt der Hüllenelektronen. Man definiert deshalb die chemische Verschiebung als Differenz zwischen der Abschirmkonstante des betreffenden Kerns und derjenigen einer Standardverbindung. Für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  wird als Standardverbindung allgemein Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

$$\sigma_x = (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_x) \cdot 10^6 \text{ (gemessen in ppm).}$$

Diese Verschiebungen bieten die Möglichkeit, chemische Gruppen in Molekülen zu identifizieren. Während eine formelle Theorie der chemischen Verschiebung sehr aufwendig ist kann man aufgrund von Erfahrungswerten recht einfach die chemische Verschiebung nach Bereichen zuordnen: ähnliche chemische Umgebungen erzeugen ähnliche Verschiebungen.

Als Beispiel betrachten wir die wichtigsten Bereiche für Wasserstoff. Man findet

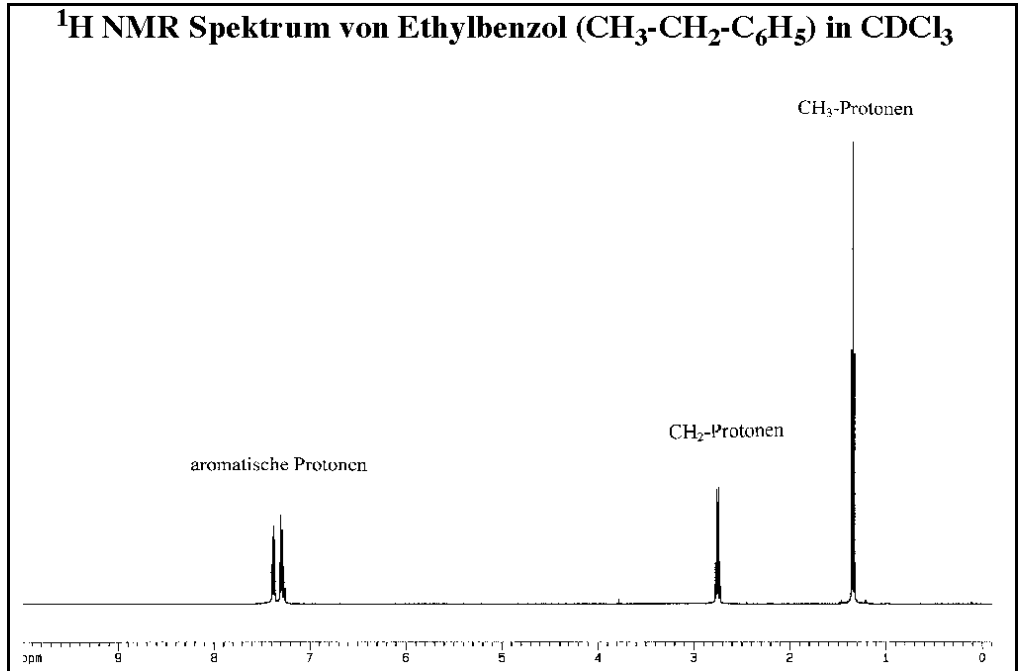
- $\text{CH}_3$  :  $\sim 1$  ppm Entschirmung gegenüber TMS
- $\text{CH}_2$  - :  $\sim 2-3$  ppm
- $=\text{CH}$  - :  $\sim 4-5$  ppm
- aromatische CH :  $\sim 7$  ppm



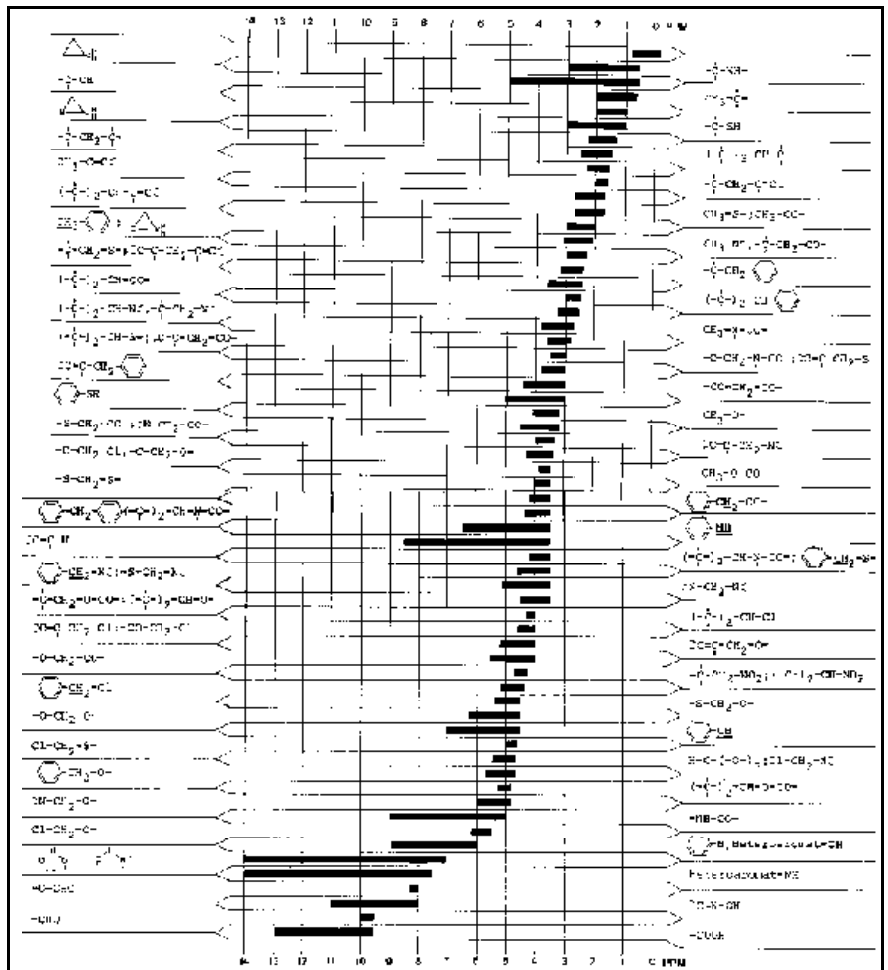
Da man NMR Spektren ursprünglich aufgenommen hat, indem man die Absorption eines RF Feldes mit konstanter Frequenz als Funktion des Magnetfeldes maß, ist die x-Achse in einem Spektrum häufig eine Magnetfeldachse. Dies bedeutet, dass die Magnetfeldstärke von links nach rechts wächst. Das gleiche Spektrum erhält man bei konstantem Magnetfeld wenn die Frequenz von rechts nach links zunimmt. Deshalb ist in einem solchen Spektrum die chemische Verschiebung links maximal. Es sei auch gleich bemerkt, dass verschiedene Grup-

pen in den letzten Jahren umgestellt haben und die Frequenz von links nach rechts zunehmen lassen.

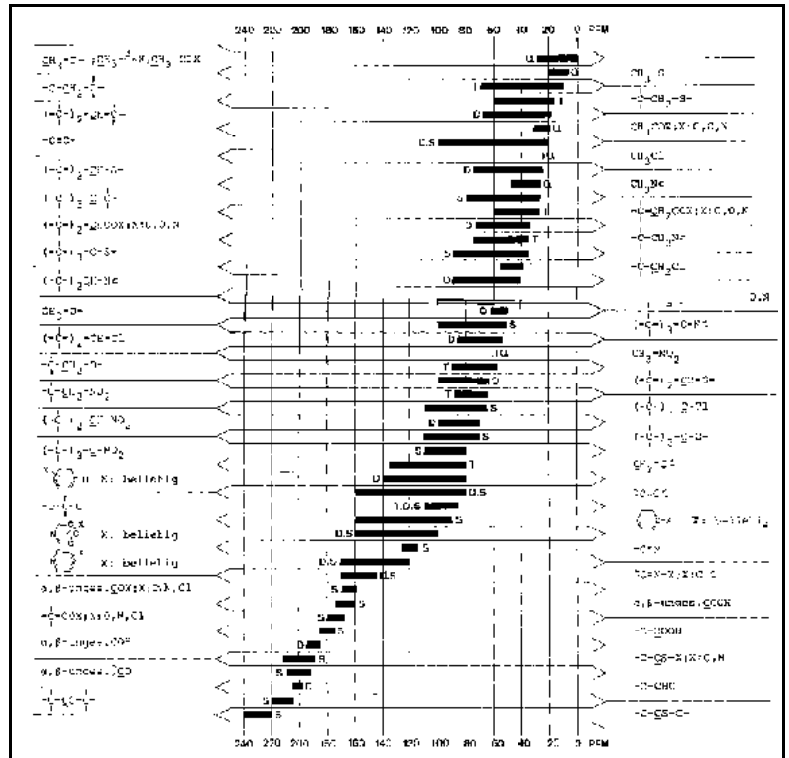
Als typisches Beispiel eines  $^1\text{H}$  NMR Spektrums ist hier dasjenige von Ethylbenzol dargestellt. Die niedrigste chemische Verschiebung besitzen immer die Methylgruppen; bei ca. 2.8 ppm findet man die Methylengruppe, während die aromatischen Protonen bei  $> 7$  ppm erscheinen.



Natürlich kann man noch sehr viel detailliertere Regeln aufstellen, wie in dieser Liste gezeigt. In der Tabelle sind die wichtigsten Regeln für die chemische Verschiebung von Protonen in organischen Molekülen zusammengestellt.



Ähnliches gilt für  $^{13}\text{C}$ . Da dieser Kern eine größere Kernladung und damit eine größere Anzahl von Elektronen besitzt, sind hier die Abschirmeffekte stärker als bei den Protonen. Auch hier erscheinen die Methylgruppen bei kleinen Verschiebungen, Kerne in aromatischer Umgebung, Kerne in aromatischer Umgebung, Kerne in großen Verschiebungen. (Die Tabellen stammen aus Pretsch, Clerc, Seibl, Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer, 1976.).



### 2.2.4 Qualitative Theorie der chemischen Verschiebung

Eine quantitative Theorie der chemischen Verschiebung ist sehr aufwendig. Die grundlegende Arbeit dazu stammt von Ramsey (Phys. Rev. 80, 476 (1950)). Betrachtet werden dabei nur Systeme die aus gepaarten Elektronen bestehen, so dass der Elektronenspin verschwindet.

Man kann vier Beiträge unterscheiden:

1. Diamagnetische Abschirmung durch kugelsymmetrische Elektronendichte. Die Grundlage dafür wird meist bei der Theorie des Diamagnetismus diskutiert. Der Einfluss des Magnetfeldes auf gepaarte Elektronen kann in erster Näherung so beschrieben werden, dass diese eine zusätzliche Präzessionsbewegung um das äußere Feld ausführen, wobei die Präzessionsgeschwindigkeit gegeben ist als

$$\omega = e/2m_e B_0$$

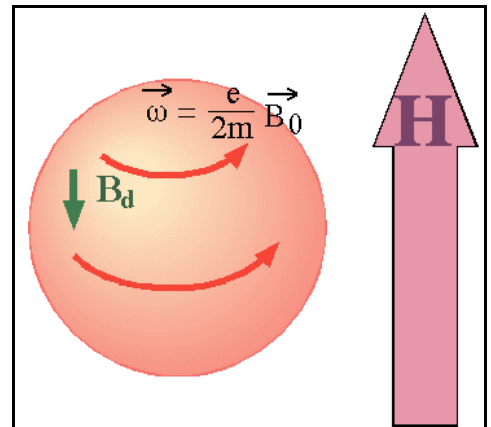
Für ein Feld  $B_0 = 1 \text{ T}$  findet man eine Präzessionsfrequenz von

$$\omega = 1.6 \cdot 10^{-19} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s T/kg} = 8.8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

oder

$$\nu = \omega/2\pi = 14 \text{ GHz} .$$

Der resultierende Kreisstrom der Elektronen mit Ladungsdichte  $\rho(r)$  erzeugt ein zusätzliches Magnetfeld



$$\Delta B_d = -\mu_0 \frac{e}{3m_e} B_0 \int_0^{\infty} r \rho(r) dr .$$

Das von den Elektronen erzeugte Zusatzfeld ist somit dem äußeren Feld entgegengerichtet, d.h. die Elektronen schirmen das Feld ab. Setzt man Zahlen ein, findet man für Wasserstoff eine relative Änderung von etwa  $10^{-6}$ . Dieser Beitrag zur chemischen Verschiebung ist diamagnetisch, d.h.  $\Delta > 0$ .

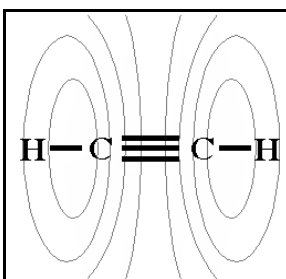
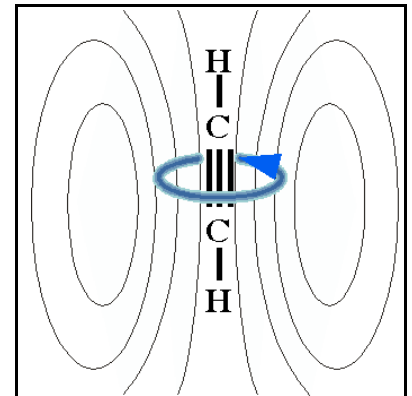
Es ist aber zu beachten, dass im Integral die Ladungsdichte mit dem Abstand vom Atomkern multipliziert wird. Dies bedeutet, dass die chemische Verschiebung einerseits mit der Anzahl der Elektronen zunehmen sollte, andererseits mit deren Abstand vom Kern. Experimentell findet man für die Bereiche der chemischen Verschiebung für einige Kerne folgende Wertebereiche:

$^1_1\text{H}$	$18 \cdot 10^{-6}$ .
$^3_2\text{He}$	$60 \cdot 10^{-6}$ .
$^7_3\text{Li}$	$101 \cdot 10^{-6}$ .
$^{235}_{92}\text{U} (I=7/2)$	$11600 \cdot 10^{-6}$ . $\sim 1\%$ .

**2. Paramagnetische Abschirmung:** Ist die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, so kann die Elektronenhülle auch eine Verstärkung des äußeren Feldes bewirken. Man spricht dann von paramagnetischer Abschirmung. Dieser Effekt kann als eine Mischung zwischen Grund- und angeregten Zuständen erklärt werden, welche durch Spin-Bahn Wechselwirkung zustande kommt.

**3. Anisotrope Nachbareffekte:** Elektronendichte an benachbarten Atomen ergibt einen Beitrag zur chemischen Verschiebung.

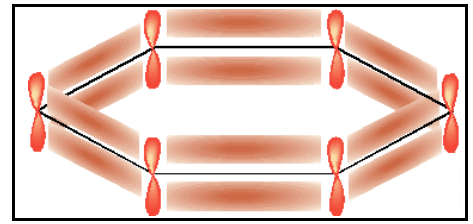
Eintypisches Beispiel ist das Molekül Acetylen. Die Dreifachbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen enthält relativ leicht bewegliche  $\pi$ -Elektronen. Unter dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes entsteht darin ein Ringstrom. Der Beitrag dieser Magnetisierung zur magnetischen Induktion hat die Form eines magnetischen Dipols. Ist das Molekül parallel zum Feld orientiert spüren die Kerne eine starke diamagnetische Abschirmung.



Ist die molekulare Achse senkrecht zum äußeren Feld orientiert, so wird ebenfalls eine Magnetisierung erzeugt, welche aufgrund der unterschiedlichen Orientierung für die Kerne eine Verstärkung des Feldes ergibt, also einen paramagnetischen Beitrag liefert. Allerdings ist die Magnetisierung in dieser Orientierung erheblich geringer, da die Suszeptibilität kleiner ist.

In Flüssigkeiten beobachtet man nur den isotropen Mittelwert dieses Beitrages; er verschwindet dann nicht wenn die Suszeptibilität des entsprechenden molekularen Bruchstücks anisotrop ist, also z.B. bei Acetylen.

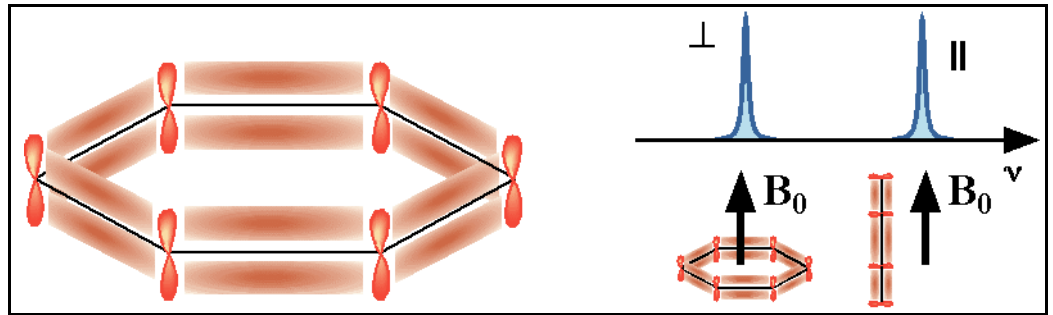
4. Ringstromeffekte: In einem zyklischen  $\pi$ -Elektronensystem sind die Elektronen besonders beweglich. Ein äußeres Magnetfeld kann deshalb Ringströme induzieren, welche einen relativ starken Beitrag zur Abschirmung liefern.



### 2.2.5 Anisotropie

In Festkörpern hängt die chemische Verschiebung (d.h. die Lage der Resonanzfrequenz) im Allgemeinen von der Orientierung des Moleküls ab.

Dieser Befund lässt sich im Rahmen des oben skizzierten Modells relativ leicht verstehen. Die Kreisströme, welche das externe Magnetfeld in den Elektronen induziert, fließen je nach



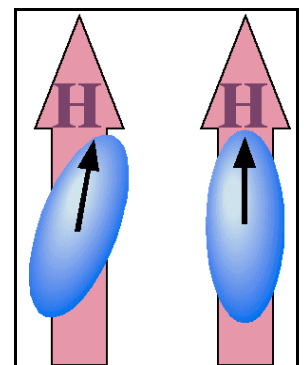
Orientierung des Moleküls leichter. Eine Voraussage über die Art der Orientierungsabhängigkeit zu machen bleibt aber schwierig, da ja alle Elektronen dazu beitragen.

Die Orientierungsabhängigkeit kann mit Hilfe eines Tensors zweiter Stufe beschrieben werden.

$$\Delta \mathcal{E} = - \mu \Delta B_0$$

Der Tensor  $\Delta$  ist somit im Allgemeinen eine 3x3 Matrix, jede Komponente des magnetischen Moments kann dadurch an jede Komponente des Magnetfeldes gekoppelt werden. Der Tensor ist symmetrisch, d.h.  $\Delta_{xy} = \Delta_{yx}$ .

Wie bei jedem symmetrischen Tensor zweiter Stufe gibt es aber ein Koordinatensystem, in dem der Tensor diagonal wird. Dieses Koordinatensystem wird als Hauptachsensystem bezeichnet. In diesem System koppelt also die z-Komponente des Magnetfeldes nur an die z-Komponente des magnetischen Moments. Häufig kann man die Lage der Hauptachsen aufgrund der molekularen Symmetrie voraussagen.



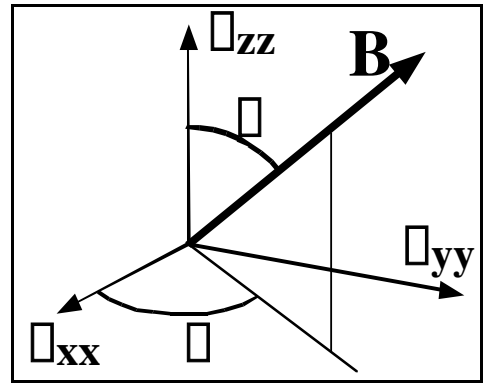
Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für Protonen ist die C-H Bindung. Hier ist eine Hauptachse meist entlang der Bindung orientiert.



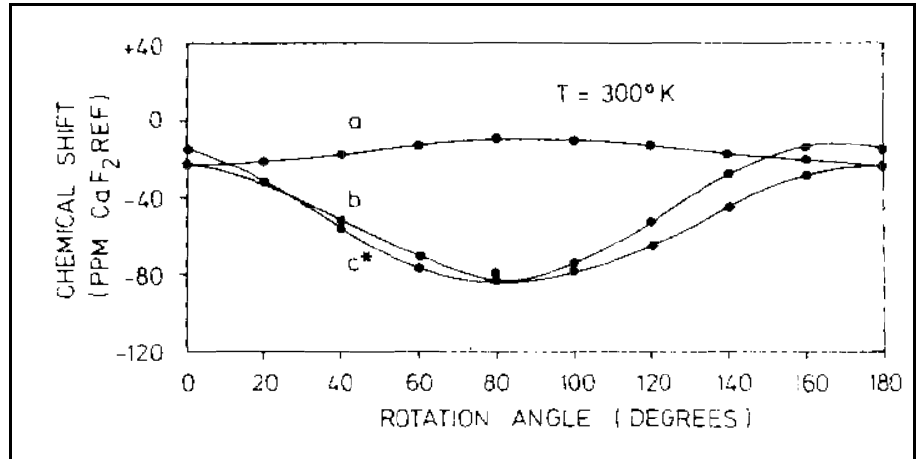
Mit der üblichen Definition der Polarwinkel lautet die Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung

$$\sigma(\theta, \phi) = \sigma_{xx} \sin^2\theta \cos^2\phi + \sigma_{yy} \sin^2\theta \sin^2\phi + \sigma_{zz} \cos^2\theta,$$

wobei  $\sigma_{xx}$  die Hauptachsenelemente des Tensors bezeichnen und  $\theta, \phi$  die Polarwinkel der Magnetfeldrichtung im Hauptachsensystem.



Eine Drehung des Kristalls um eine beliebige Achse ergibt somit eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Rotationswinkel. In diesem Beispiel wurde die chemische Verschiebung von  $^{19}\text{F}$  in  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  als Funktion des Drehwinkels gemessen [Mehring S. 21]. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist von der gleichen Größenordnung wie der isotope Mittelwert.





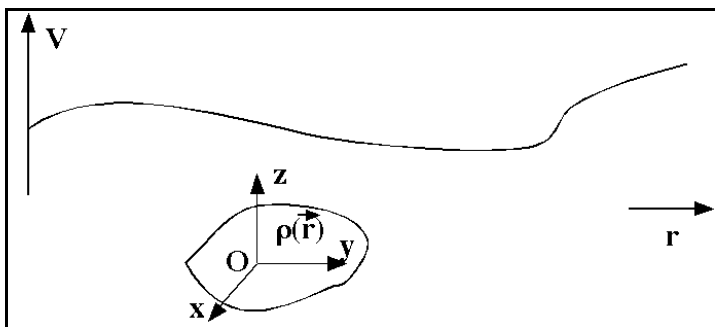
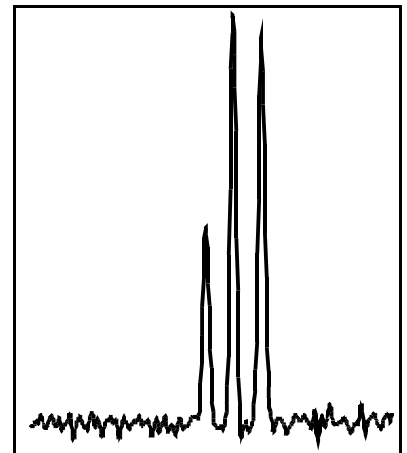
## 2.3 Quadrupolwechselwirkung

### 2.3.1 Elektrostatische Energie des Kerns

Der Begriff "magnetische Resonanz" impliziert, dass wir uns nur mit magnetischen Wechselwirkungen beschäftigen. Dies ist aber nicht der Fall. Grundsätzlich mißt man Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Spinzuständen. Diese werden primär, aber nicht ausschließlich durch magnetische Wechselwirkungen beeinflusst. Eine wichtige Ausnahme ist die elektrostatische Wechselwirkung der Kerne mit ihrer Umgebung. Sie hängt vom Spinzustand des Kerns ab und beeinflusst deshalb die Resonanzfrequenzen in der kernmagnetischen Resonanz.

Ein Beispiel dafür ist die Aufspaltung der Zeeman-Übergänge in Gallium und Arsen die wir in den Spektren von GaAs gefunden hatten. Diese Aufspaltung ist im Gegensatz zur chemischen Verschiebung nicht proportional zur Stärke des magnetischen Feldes, sondern unabhängig davon.

Wir berechnen hier im Rahmen der klassischen Elektrostatik den orientierungsabhängigen Teil der Wechselwirkungsenergie des Kerns mit seiner Umgebung, welche für diese Aufspaltung verantwortlich ist.



Um die elektrostatische Energie eines Kerns zu berechnen betrachten wir ihn als eine Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$ . Als Funktion eines äußeren Potentials  $V(\mathbf{r})$  beträgt seine Energie

$$\mathcal{E} = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 .$$

Einen nützlicheren Ausdruck erhält man, wenn man das Potenzial als eine Taylorreihe schreibt:

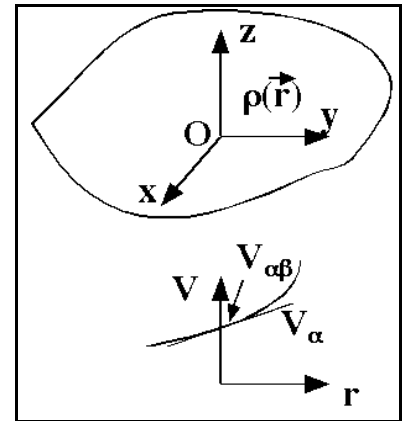
$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} V_{,\alpha}(0) x_{\alpha} + 1/2! \sum_{\alpha, \beta} V_{,\alpha\beta}(0) x_{\alpha} x_{\beta} \dots \quad \alpha, \beta = x, y, z .$$

Hier stellen

$$V_{,\alpha} = \partial V / \partial x_{\alpha} \quad \text{und} \quad V_{,\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}$$

die erste und zweite Ableitung des Potentials und damit das elektrische Feld, resp. dessen Gradienten dar. Letzteres wird als elektrischer Feldgradienten-Tensor bezeichnet.

Der Ursprung des Koordinatensystems soll im Zentrum des Kerns liegen. Da dieser durch elektrostatische Kräfte in einer Gleichgewichtsposition gehalten wird, muss das Feld, d. h. die erste Ableitung des Potentials an dieser Stelle verschwinden. Somit können wir die Wechselwirkungsenergie schreiben als



$$\mathcal{E} = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) d^3r + 1/2! \int \rho(\mathbf{r}) V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta d^3r + \dots$$

Der erste Term beschreibt die Energie der elektrischen Punktladung, welche nur vom Potenzial an der Stelle der Ladung abhängt. Er wird uns deshalb im Folgenden nicht mehr interessieren.

Es ist nützlich, das Integral im zweiten Term in zwei Teile aufzuteilen:

$$\int \rho(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta d^3r = 1/3 \int \rho(\mathbf{r}) (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) d^3r + 1/3 \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d^3r$$

Der zweite Term ist offensichtlich nicht orientierungsabhängig. Er stellt eine Verschiebung der Energie dar, welche uns nicht mehr interessiert.

Der erste Term hingegen hat jetzt die Form eines irreduziblen Tensors zweiter Stufe. Er stellt den asymmetrischen Teil der Ladungsverteilung des Kerns dar und wird als sein Quadrupolmoment bezeichnet. Die einzelnen Matrixelemente sind gegeben durch

$$Q_{\alpha\beta} = \int \rho(\mathbf{r}) (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) d^3r$$

Prinzipiell existieren 9 Matrixelemente  $Q_{\alpha\beta}$ ; aufgrund der Symmetriebedingung  $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$  und der Spurfreiheit  $\sum_a Q_{aa} = 0$  brauchen aber nur fünf unabhängige Größen diskutiert werden.

Wir setzen nun diese Definition in die Taylorentwicklung der Energie ein und erhalten für den quadratischen Term

$$\mathcal{E}^{(2)} = 1/6 \int \rho(\mathbf{r}) V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} d^3r$$

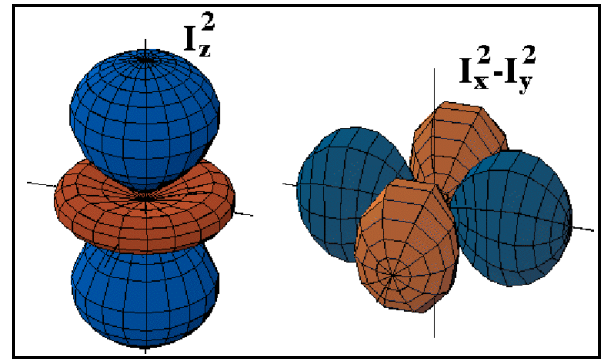
Dies ist die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor. Vereinfacht wird dies als Quadrupolwechselwirkung bezeichnet.

Offensichtlich verschwindet dieser Beitrag zur Gesamtenergie wenn der Feldgradient verschwindet. Dies ist z.B. immer dann der Fall wenn der Kern sich an einer Stelle mit kubischer Symmetrie befindet. Allgemein ist der Feldgradient ein Maß für die Änderung des Feldes.

### 2.3.2 Modellsystem

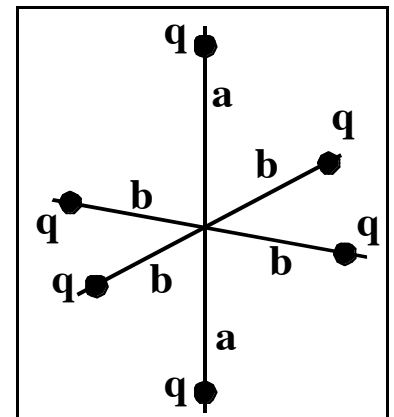
Über die elektrische Quadrupolwechselwirkung sind Kernspins somit Sensoren für den Verlauf des elektrischen Feldes in der Umgebung der Kerne. Natürlich kann diese Kopplung nicht den gesamten Verlauf des Feldes erfassen. Aufgrund der Herleitung ist aber klar auf welche Teile der Ladungsverteilung die Wechselwirkung empfindlich ist.

Es handelt sich um einen Tensor zweiter Stufe und wir haben die Darstellung so gewählt dass wir einen irreduziblen Tensor erhalten. Dieser beschreibt eine Ladungsverteilung wie sie durch d-Orbitale dargestellt wird: für eine axial symmetrische Umgebung kann die Empfindlichkeit durch ein  $d_{z^2}$  Orbital dargestellt werden, wobei die blauen Teile z.B. positive und die roten negative Partialladungen darstellen. Abweichungen von der axialen Symmetrie entsprechen z.B. einem Beitrag von  $d_{x^2-y^2}$ .



Um den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Energie des Kerns darzustellen kann man aber auch ein Modell aus diskreten Punktladungen betrachten.

Wir plazieren auf jeder Koordinatenachse eine Punktladung  $q$ . Auf der  $z$ -Achse sei der Abstand  $a$ , auf den  $x$ - und  $y$ -Achsen  $b$ . Für  $a=b$  bildet die Anordnung somit ein reguläres Oktaeder, für  $a \neq b$  ist es entlang der  $z$ -Achse gestreckt.



Das Potenzial kann als Funktion des Ortes  $\vec{r}$  geschrieben werden als

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} =$$

$$= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{|\vec{r} - (0,0,a)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,0,-a)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (-b,0,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,b,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,-b,0)|} \right].$$

Die Komponenten des EFG Tensors erhalten wir durch zweimaliges Ableiten, z.B.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} \right) = - \frac{x - b}{\left( (x - b)^2 + y^2 + z^2 \right)^{3/2}} .$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} \right) = - \frac{1}{\left( (x - b)^2 + y^2 + z^2 \right)^{3/2}} + \frac{3(x - b)^2}{\left( (x - b)^2 + y^2 + z^2 \right)^{5/2}} .$$

Damit erhalten wir für

$$V_{xx} = \partial^2 V / \partial x^2 =$$

$$\begin{array}{cccc} \frac{3(-b+x)^2}{((-b+x)^2+y^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{((-b+x)^2+y^2+z^2)^{3/2}} + \frac{3(b+x)^2}{((b+x)^2+y^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{((b+x)^2+y^2+z^2)^{3/2}} + \\ \frac{3x^2}{(x^2+(-b+y)^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+(-b+y)^2+z^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2+(b+y)^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+(b+y)^2+z^2)^{3/2}} + \\ \frac{3x^2}{(x^2+y^2+(-a+z)^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+y^2+(-a+z)^2)^{3/2}} + \frac{3x^2}{(x^2+y^2+(a+z)^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+y^2+(a+z)^2)^{3/2}} \end{array}$$

Da uns nur der Wert am Ursprung interessiert können wir  $x = y = z = 0$  setzen und erhalten

$$V_{xx}|_0 = q/4\pi\epsilon_0(-2/a^3 + 2/b^3)$$

und entsprechend für die anderen Komponenten

$$V_{yy}|_0 = V_{xx}|_0 \quad V_{zz}|_0 = q/4\pi\epsilon_0(4/a^3 - 4/b^3).$$

Die gemischten Komponenten  $V_{\alpha\beta} = 0$  verschwinden alle in diesem Koordinatensystem. Es handelt sich offenbar um ein symmetrieangepasstes Hauptachsensystem. Wir lassen im Folgenden die Spezifizierung des Nullpunktes weg.

### 2.3.3 Symmetrie

Offensichtlich gilt im Falle der oktaedrischen Symmetrie ( $a=b$ )

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0,$$

d.h. die Quadrupolwechselwirkung verschwindet. Dies ist kompatibel mit der allgemeinen Aussage dass sie ein Maß für die Abweichung von der Rotationssymmetrie ist.

Im hier diskutierten Beispiel hatten wir axiale Symmetrie bezüglich der z-Achse angesetzt. Daraus folgt

$$V_{xx} = V_{yy}.$$

Außerdem hatten wir den Teil der nicht von der Orientierung abhängt eliminiert. Deshalb gilt allgemein

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0.$$

Damit folgt für den Fall axialer Symmetrie

$$V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz} / 2.$$

Der Feldgradient ist ein Maß für die Asymmetrie der Ladungsverteilung. In ähnlicher Weise ist das elektrische Kern-Quadrupolmoment ein Ausdruck für die Asymmetrie der Ladungsverteilung im Kern. Er verschwindet für eine kugelförmige Ladungsverteilung. Aus der Theorie der Kerne folgt, dass für einen Kern mit Spin 0 oder 1/2 das Quadrupolmoment verschwindet. Dieser Beitrag zur Resonanzfrequenz in NMR Spektren muss somit nur für Spins  $I > 1/2$  berücksichtigt werden.

Die am häufigsten untersuchten Kerne sind mit Sicherheit  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ . Beide besitzen einen Kernspin  $I=1/2$ . Viele anderen Kerne haben aber einen größeren Spin und damit eine Quadrupolwechselwirkung. Am häufigsten tritt der Spin  $3/2$  auf.

## 2.4 Spin-Spin Wechselwirkung

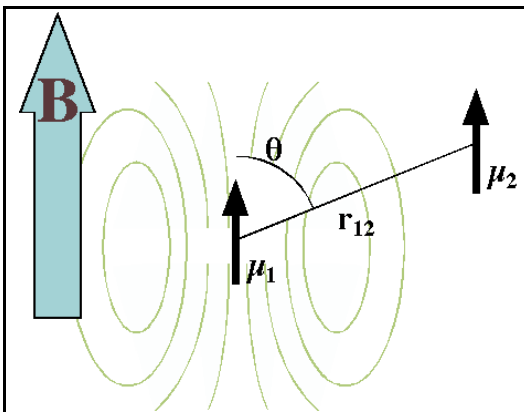
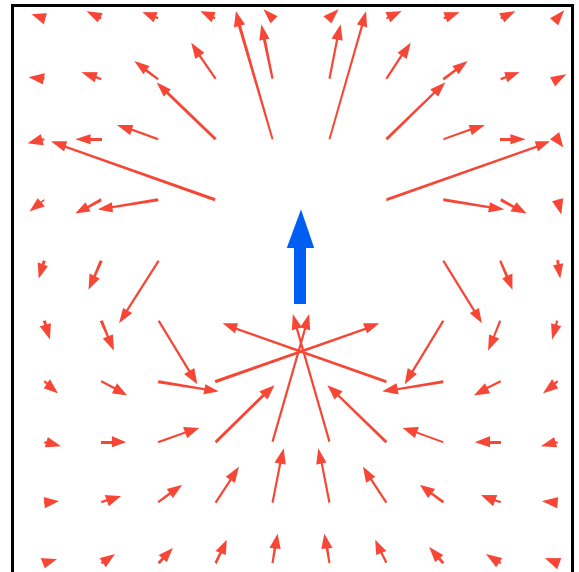
### 2.4.1 Dipol-Dipol Wechselwirkung

Wie aus der klassischen Theorie des magnetischen Dipols bekannt erzeugt ein magnetischer Dipol  $\mu$  im Ursprung des Koordinatensystems ein Feld der Form

$$\mathbf{B}_\mu(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - (r \cdot r) \boldsymbol{\mu}] .$$

Ein zweiter magnetischer Dipol am Ort  $\mathbf{r}_{12}$  koppelt an dieses Feld, so dass die beiden eine Wechselwirkungsenergie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{dd} &= -\mathbf{B}_{\mu_1}(\mathbf{r}_{12}) \cdot \boldsymbol{\mu}_2 = \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} [\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r}_{12}) (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})] . \end{aligned}$$



Wenn die beiden Dipole durch ein starkes Magnetfeld in Richtung der z-Achse ausgerichtet werden, so wird das Skalarprodukt

$$(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})/r_{12} = \mu_1 \cos\theta$$

und entsprechend für  $\boldsymbol{\mu}_2$ . Der Winkel  $\theta$  bezeichnet die Abweichung des Verbindungsvektors  $\mathbf{r}_{12}$  von der Magnetfeldrichtung. Das Skalarprodukt

$$\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 = \mu_1 \mu_2$$

ist dann gleich dem Produkt der Absolutbeträge.

Die Energie der Dipol-Dipol Wechselwirkung wird somit

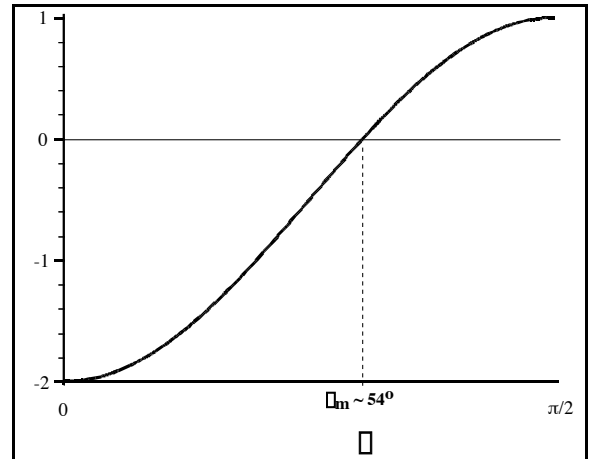
$$\mathcal{E}_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \mu_1 \mu_2 [1 - 3\cos^2\theta] .$$

Die Wechselwirkungsenergie hängt also ab von der relativen Orientierung der beiden Spins und ist invers proportional zur dritten Potenz des Abstandes. Er ist weiter proportional zum Produkt der beiden magnetischen Momente und variiert mit der Orientierung des internuklearen Vektors.

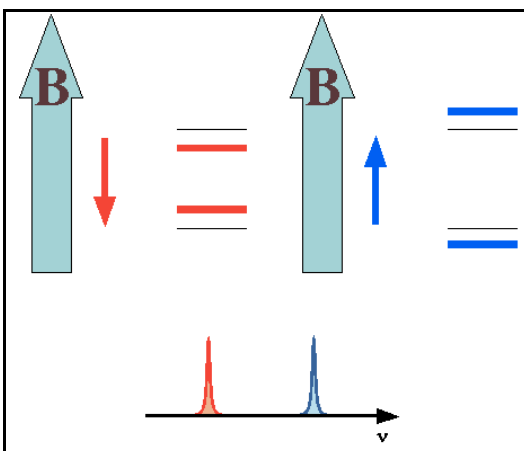
Am stärksten ist die Wechselwirkung wenn der Verbindungsvektor parallel zur Richtung des Magnetfeldes steht; sie wechselt das Vorzeichen beim sogenannten magischen Winkel  $\theta_m \sim 54^\circ$  und erreicht bei senkrechter Orientierung einen um  $-1/2$  skalierten Wert. Der isotrope Mittelwert

$$\int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta) \sin\theta d\theta = 0$$

verschwindet deshalb.



### 2.4.2 Gekoppelte Spektren

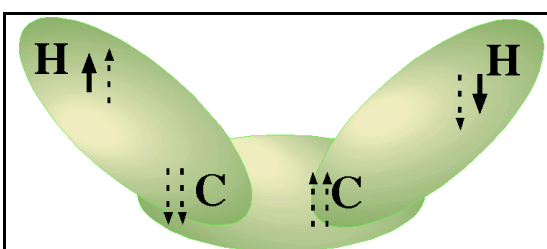
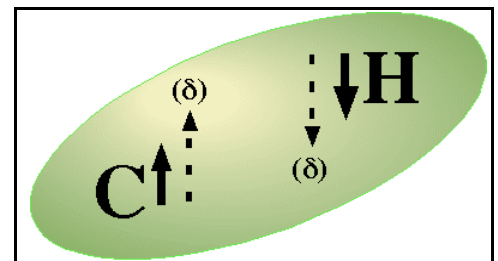


Die Dipolwechselwirkung kann in erster Näherung als ein zusätzliches Feld betrachtet werden, das ein Spin an der Stelle seines Kopplungspartners erzeugt. Damit wird z.B. die Resonanzfrequenz des Kerns X erhöht oder erniedrigt, je nach Spin-Zustand des Kerns A. Da beide Zustände annähernd gleich häufig vorkommen findet man für einen Spin  $1/2$  dass die Resonanzlinie des Kopplungspartners in zwei gleich große Linien aufgespalten wird. Für einen Spin  $1$  wird entsprechend die Linie in 3 gleich große Linien aufgespalten.

### 2.4.3 Indirekte (skalare, J-) Kopplung

Kopplungen zwischen Kernspins können nicht nur über die Dipol-Dipol Wechselwirkung stattfinden, es gibt eine zweite Art von Kopplungen mit etwas anderem Verhalten. Diese Art von Kopplungen wird als indirekte oder skalare Kopplung bezeichnet. Sie wird durch gepaarte Bindungselektronen vermittelt.

Man kann sich dies so vorstellen, dass der Kernspin (z.B. der  $^{13}\text{C}$  Kern) die beiden Elektronen in einem doppelt besetzten Orbital etwas polarisiert: Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Kernspin wird die Spindichte der energetisch günstigeren Spin-Orientierung an der Stelle des Kerns etwas höher sein und damit am andern Ende der Bindung die entgegengesetzte Polarisation bevorzugt sein. Ein Kern am andern Ende sieht damit eine leichte Polarisation des Elektronenspins, welche wie ein externes Magnetfeld wirkt. Da diese Polarisation von der Orientierung des  $^{13}\text{C}$  Kernspins abhängt entsteht somit eine effektive Kopplung zwischen den beiden Kernen, welche durch die Bindungselektronen vermittelt wird.



Der gleiche Mechanismus kann auch über mehrere Bindungen wirken, da die Elektronen in den einzelnen Orbitalen durch Austausch-Wechselwirkung aneinander koppeln. Die Stärke nimmt mit der Zahl der Bindungen ab.

Die Kopplung ist im einfachsten Fall isotrop und kann dann durch einen Term im Hamiltonoperator beschrieben, welcher die Form

$$\mathcal{H}_J = -J \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$$

hat.  $J$  wird meist als Symbol für die Kopplungskonstante verwendet und die Kopplung wird deshalb auch häufig als J-Kopplung bezeichnet. Die Wechselwirkung ist somit unabhängig von der Orientierung des Moleküls bezüglich des externen Magnetfeldes, dies im Gegensatz zur Dipol-Dipol Kopplung. Obwohl im Festkörper die Kopplungskonstante ebenfalls orientierungsabhängige Anteile enthalten kann bleibt immer ein isotroper Teil. Dieser Teil bleibt auch in isotropen Flüssigkeiten erhalten, wo die Dipol-Dipol Kopplung aufgrund der molekularen Bewegung ausgemittelt wird.