

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 Materialien angewendet, wobei man für unterschiedliche Substanzen 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 werden wir 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

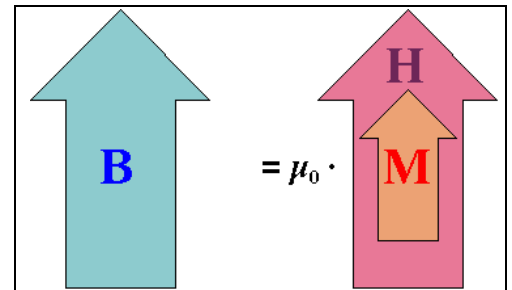
$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$$

die Induktionskonstante des Vakuums und μ die Permeabilität des Mediums. μ 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 μ wird in der magnetischen Resonanz für sehr unterschiedliche Größen verwendet. Wir folgen hier der üblichen Notation und schreiben μ unter anderem für Dipole (absolut und relativ zum Kernmagneton), wie auch für die magnetische Permeabilität.

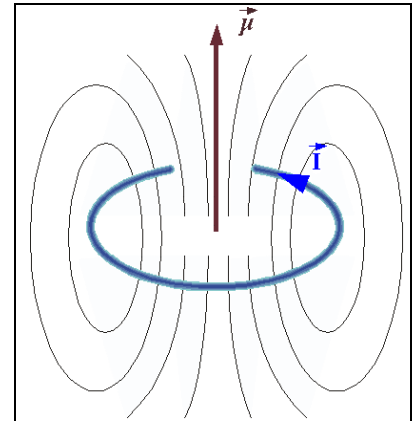
Magnetische Dipole kann man sich immer als elektrische Kreisströme vorstellen. Dementsprechend haben magnetische Dipole die Einheit

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

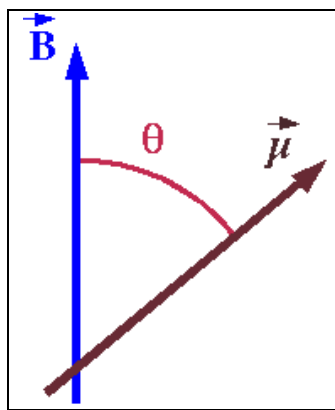
Die Magnetisierung ist gegeben durch das räumliche Mittel über alle Dipole,

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

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



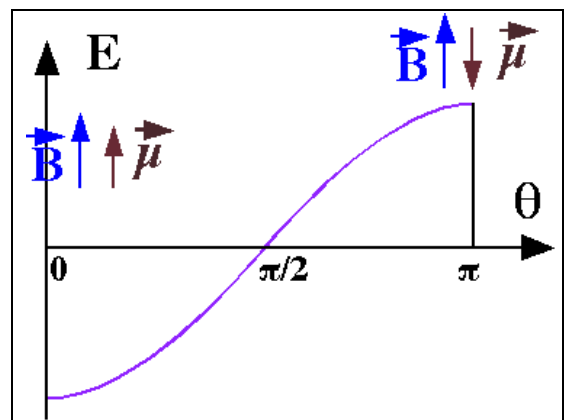
Die Energie eines magnetischen Dipols $\vec{\mu}$ in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} ist

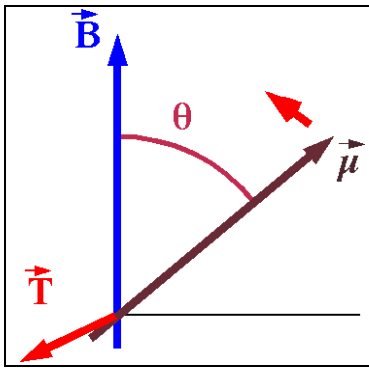
$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} ,$$

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 θ 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.





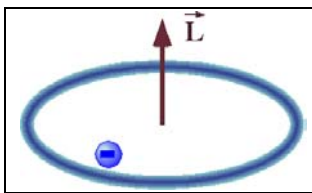
Das Drehmoment \vec{T} steht senkrecht auf dem Magnetfeld und auf dem Dipol:

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

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

2.1.3 Drehimpuls und magnetische Dipole

Drehimpuls kommt in der Form von Eigendrehimpuls (Spin) und Bahndrehimpuls vor. Für die magnetische Resonanz ist vor allem der Spin interessant. Allerdings kann er beim elektronischen Drehimpuls aufgrund der Spin-Bahn Kopplung nicht immer sauber vom Bahndrehimpuls getrennt werden. Die meisten Elementarteilchen besitzen einen Spin. Auch viele Atomkerne besitzen einen Spin, der sich aus den Spins der Nukleonen und deren Bahndrehimpuls zusammensetzt.



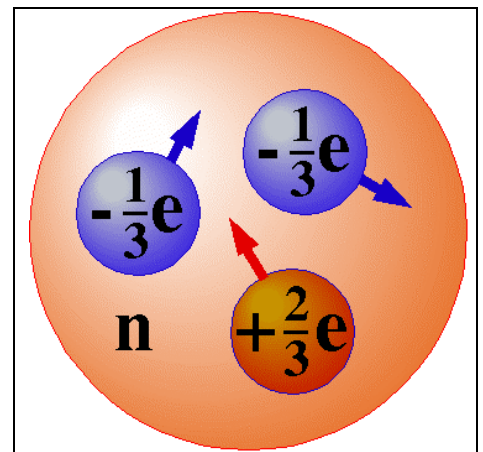
Wenn man sich den Spin als Eigenrotation vorstellt erwartet man, dass bei geladenen Elementarteilchen die rotierende elektrische Ladung einen Kreisstrom erzeugt, mit welchem in der Elektrodynamik immer ein magnetisches Moment assoziiert ist. Geladene Teilchen mit einem Spin > 0 sollten somit immer ein magnetisches Moment aufweisen. 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

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



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

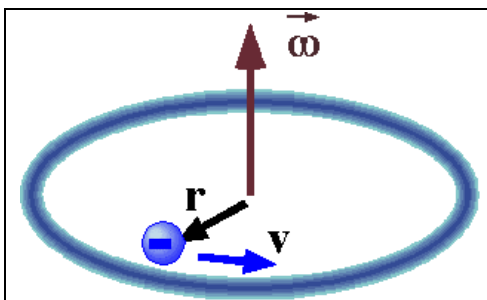
Aus dieser Proportionalität folgt sogleich, dass das magnetische Moment immer parallel zum Spin orientiert ist. Dies ist die wichtigste Grundlage für die magnetische Resonanz: sie führt zur Möglichkeit, die Energie der Spinzustände zu beeinflussen und Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen 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.

Die einzelnen Komponenten des Drehimpulses sind ebenfalls quantisiert; die Eigenwerte der entsprechenden Operatoren laufen von $-I, -I+1, \dots, I$.

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.



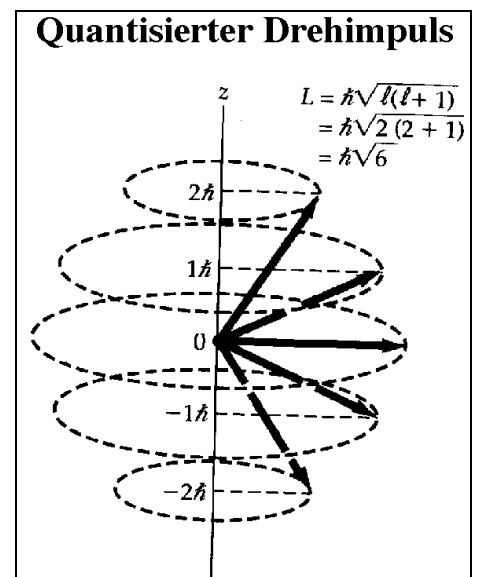
Wir betrachten z.B. ein Elektron, welches auf einer Kreisbahn mit Radius r mit der Kreisfrequenz ω rotiert. Sein Impuls ist somit

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

Der Drehimpuls ist somit

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

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



Gleichzeitig bildet das rotierende Elektron einen Kreisstrom

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

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

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

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:

$$\begin{aligned} \gamma &= |\vec{\mu}| / |\vec{L}| = -e \omega r^2 / (2 m_e \omega r^2) = -e / (2 m_e) = \\ &= -1.6 \cdot 10^{-19} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s / kg} = -8.8 \cdot 10^{10} \text{ A s / kg}. \end{aligned}$$

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

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

und wird als **Bohr'sche Magneton** bezeichnet. Wenn wir als Einheit 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.

In der Atomphysik, wo neben elektronischen Eigen- auch Bahndrehimpulse wichtig sind, wird das Verhältnis des atomaren magnetischen Moment zum (Gesamt-) Drehimpuls durch den ebenfalls mit $g \mu_B$ (oder $g_J \mu_B$) bezeichneten Landé-Faktor ausgedrückt.

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	μ			
$^1\text{H}^1$	1/2	2.79278		$^{17}\text{Cl}^{37}$	3/2 0.68411 24.47 %
$^1\text{H}^2$	1	0.85742		$^{19}\text{K}^{39}$	3/2 0.3914 93.1 %
$^2\text{He}^3$	1/2	-1.1275		$^{19}\text{K}^{41}$	3/2 0.2149 6.88 %
$^2\text{He}^4$	0	-		$^{20}\text{Ca}^{43}$	7/2 -1.317 0.135 %
$^3\text{Li}^6$	1	0.82202	7.42 %	$^{21}\text{Sc}^{45}$	7/2 4.7564
$^3\text{Li}^7$	3/2	3.2564	92.58 %	$^{22}\text{Ti}^{47}$	5/2 -0.7883 7.28 %
$^4\text{Be}^9$	3/2	-1.1776		$^{22}\text{Ti}^{49}$	7/2 -1.1039 5.51 %
$^5\text{B}^{10}$	3	1.8007	19.78 %	$^{23}\text{V}^{50}$	6 3.3470 0.24 %
$^5\text{B}^{11}$	3/2	2.6885	80.22 %	$^{23}\text{V}^{51}$	7/2 5.149 99.76 %
$^6\text{C}^{13}$	1/2	0.7024	1.11 %	$^{24}\text{Cr}^{53}$	3/2 -0.4744 9.55 %
$^7\text{N}^{14}$	1	0.4036	99.63 %	$^{25}\text{Mn}^{55}$	5/2 ± 3.444
$^7\text{N}^{15}$	1/2	-0.2813	0.37 %	$^{26}\text{Fe}^{57}$	1/2 0.0902 2.19 %
$^8\text{O}^{17}$	5/2	-1.8937	0.037 %	$^{27}\text{Co}^{59}$	7/2 4.649
$^9\text{F}^{19}$	1/2	2.6288		$^{28}\text{Ni}^{61}$	3/2 -0.7487 1.134 %
$^{10}\text{Ne}^{21}$	3/2	-0.6618	0.257 %	$^{29}\text{Cu}^{63}$	3/2 2.226 69.09 %
$^{11}\text{Na}^{23}$	3/2	2.2175		$^{29}\text{Cu}^{65}$	5/2 2.385 30.91 %
$^{12}\text{Mg}^{25}$	5/2	-0.8553	10.13 %	$^{30}\text{Zn}^{67}$	5/2 0.8755 4.11 %
$^{13}\text{Al}^{27}$	5/2	3.6414		$^{31}\text{Ga}^{69}$	3/2 2.016 60.4 %
$^{14}\text{Si}^{29}$	1/2	-0.5553	4.7 %	$^{31}\text{Ga}^{71}$	3/2 2.562 39.6 %
$^{15}\text{P}^{31}$	1/2	1.1317		$^{32}\text{Ge}^{73}$	9/2 -0.8792 7.76 %
$^{16}\text{S}^{33}$	3/2	0.6433	0.76 %	$^{33}\text{As}^{75}$	3/2 1.439
$^{17}\text{Cl}^{35}$	3/2	0.82183	75.53 %	$^{34}\text{Se}^{77}$	1/2 0.534 7.58 %
				$^{35}\text{B}^{79}$	3/2 2.106 50.54 %
				$^{35}\text{B}^{81}$	3/2 2.270 49.46 %

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

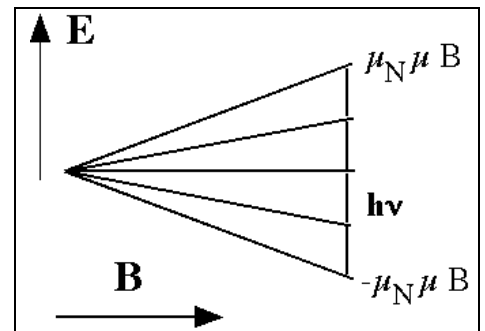
2.1.7 Resonanzfrequenz

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 Mo-



ment parallel zum äußeren Magnetfeld stehen, d.h. $m = I$. Die Energie dieses Zustandes ist, in Übereinstimmung mit dem klassischen Modell,

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

Entsprechend ist die Energie des energetisch am höchsten liegenden Zustandes

$$E_{2I} = \mu_N \mu B,$$

während die übrigen Energien als

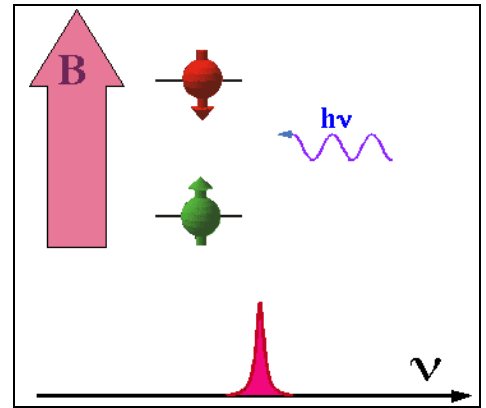
$$E_m = \mu_N \mu B \frac{m}{I}$$

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 der Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zuständen entspricht, d.h. wenn

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = \frac{\mu_N \mu B}{I} = h\nu$$

ist.



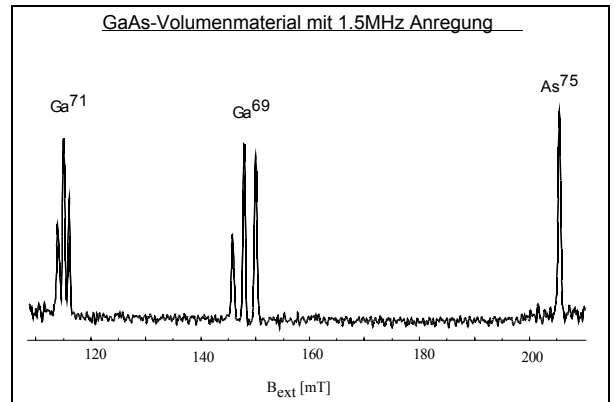
2.1.8 Beispiele

Für Protonen erhalten wir

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

Einige relevante Feldstärken und Resonanzfrequenzen (=Spektrometerfrequenzen) sind $B = 8 \text{ T}$, entsprechend $\nu_{\text{H}} = 360 \text{ MHz}$ und $B = 13.5 \text{ T}$ mit $\nu_{\text{H}} = 600 \text{ MHz}$.

In der Figur ist als Beispiel ein Übersichtsspektrum von GaAs gezeigt, in dem die Resonanzen der drei relevanten Isotope erkennbar sind: ^{75}As , ^{71}Ga und ^{69}Ga . Wir erhalten dafür die folgenden Resonanzfrequenzen:



	μ	I	ν_{Larmor}/B MHz/T	$B_{\text{res}}@1.5 \text{ MHz}$ mT
^{69}Ga	2.016	1.5	10.2	146
^{71}Ga	2.562	1.5	13.0	115
^{75}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.

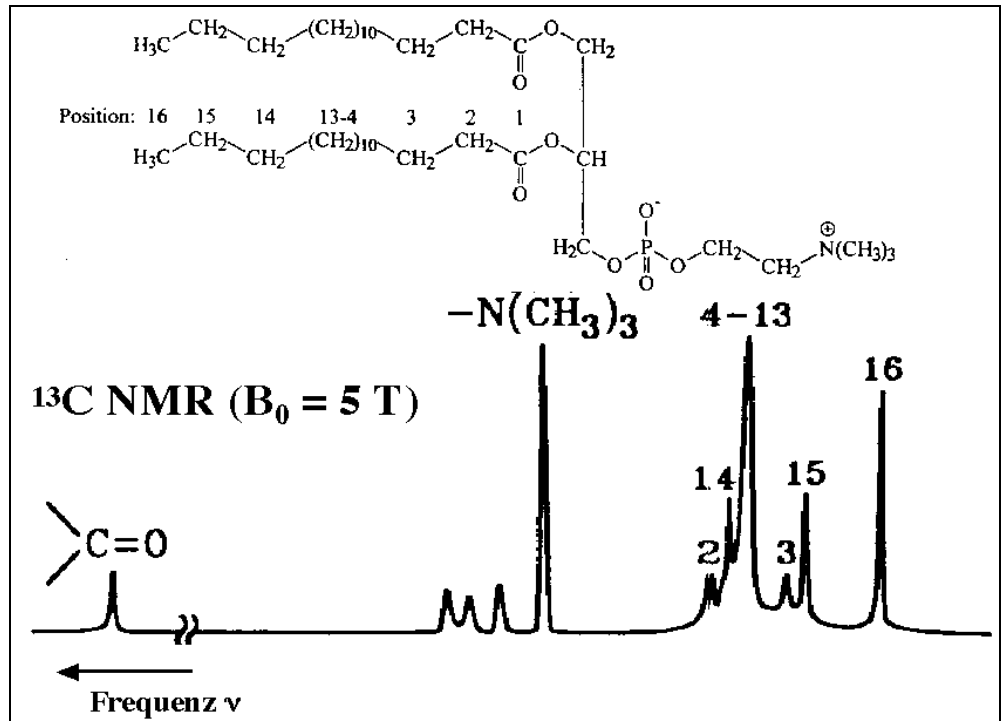
Wenn wir eine solche Resonanzlinie genauer anschauen, so finden wir, dass sie aus mehreren Linien bestehen. In diesem Beispiel finden wir eine sogenannte Quadrupolaufspaltung, auf die etwas später noch eingegangen wird.

2.2 Chemische Verschiebung

2.2.1 Phänomenologie der chemischen Verschiebung

Misst man den spektralen Bereich eines Isotops (z. B. ^{13}C) mit hoher Auflösung, so findet man meist nicht nur eine Resonanzlinie, sondern praktisch so viele wie unterscheidbare Kerne in der Probe vorhanden sind.

In der Figur ist ein typisches ^{13}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. Das Isotop ^{13}C kommt in natürlichem Kohlenstoff mit etwas mehr als 1% Häufigkeit vor. ^{13}C Kerne werden nach Protonen am häufigsten untersucht.

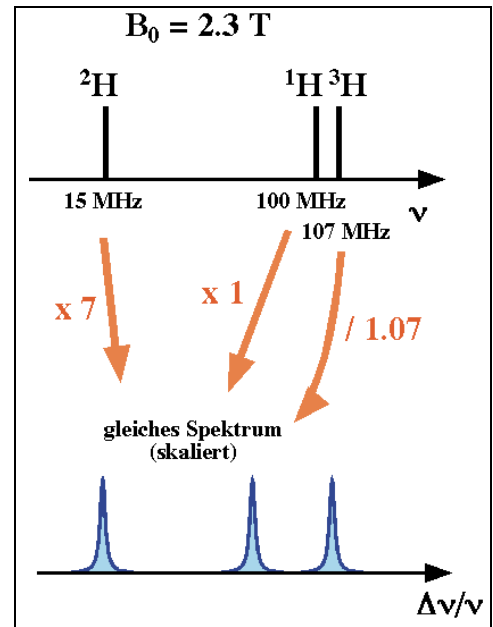


Die Zahl der Resonanzlinien in einem Spektrum wird bestimmt durch die Zahl der unterscheidbaren Kohlenstoffatome im Molekül: Jeder Kern liefert eine Resonanzlinie. Dies ist eine der wichtigsten Aspekte der NMR: sie erlaubt eine Unterscheidung von Atomen aufgrund ihrer Position in einem Molekül.

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

- Die Verschiebung ist proportional zur Feldstärke: misst man die gleiche Probe in unterschiedlichen Feldern so nimmt die Aufspaltung mit der Feldstärke zu, das Verhältnis der Aufspaltung zur Larmorfrequenz bleibt konstant. Es wird in ppm (Parts per Million) angegeben.

- Vergleicht man unterschiedliche Isotope der gleichen Atomsorte (z.B. ^1H / ^2H / ^3H), 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}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.



2.2.2 Interpretation

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

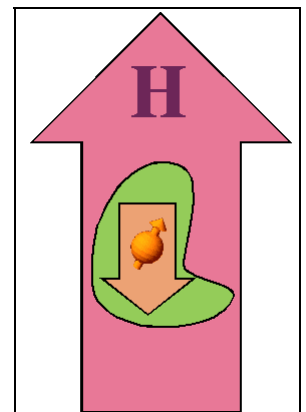
$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}')$$

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 σ :

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

Im Allgemeinen ist $\underline{\sigma}$ ein Tensor, d.h. jede Komponente des lokalen Feldes hängt von jeder Komponente des äußeren Feldes ab. Der Tensor ist symmetrisch, d.h. von den neuen Elementen der 3×3 Matrix sind sechs unabhängig voneinander. In isotropen Flüssigkeiten wird jedoch nur der isotrope Mittelwert σ beobachtet: Das lokale Feld ist parallel zum äußeren Feld, und die Verschiebung ist unabhängig von der Richtung des Feldes, und man benötigt nur einen Parameter.



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 ^1H und ^{13}C wird als Standardverbindung allgemein Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

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

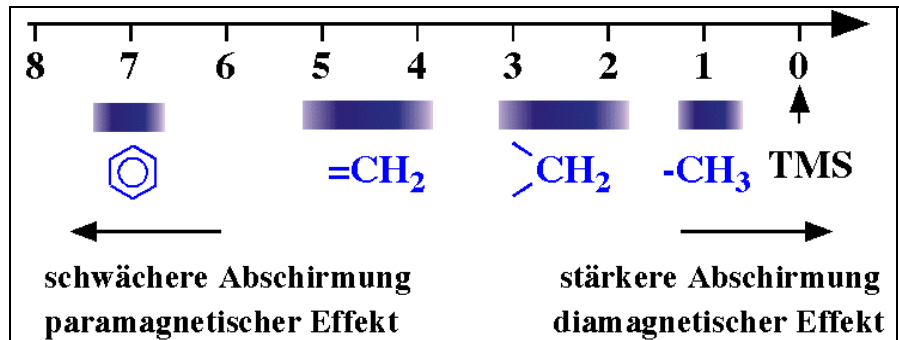
Eine äquivalente Definition ist

$$\delta_x = \frac{\omega_x - \omega_{\text{TMS}}}{\omega_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 = \frac{1 - \sigma_x - (1 - \sigma_{\text{TMS}})}{1 - \sigma_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 \approx \frac{-\sigma_x + \sigma_{\text{TMS}}}{1} \cdot 10^6$$

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.

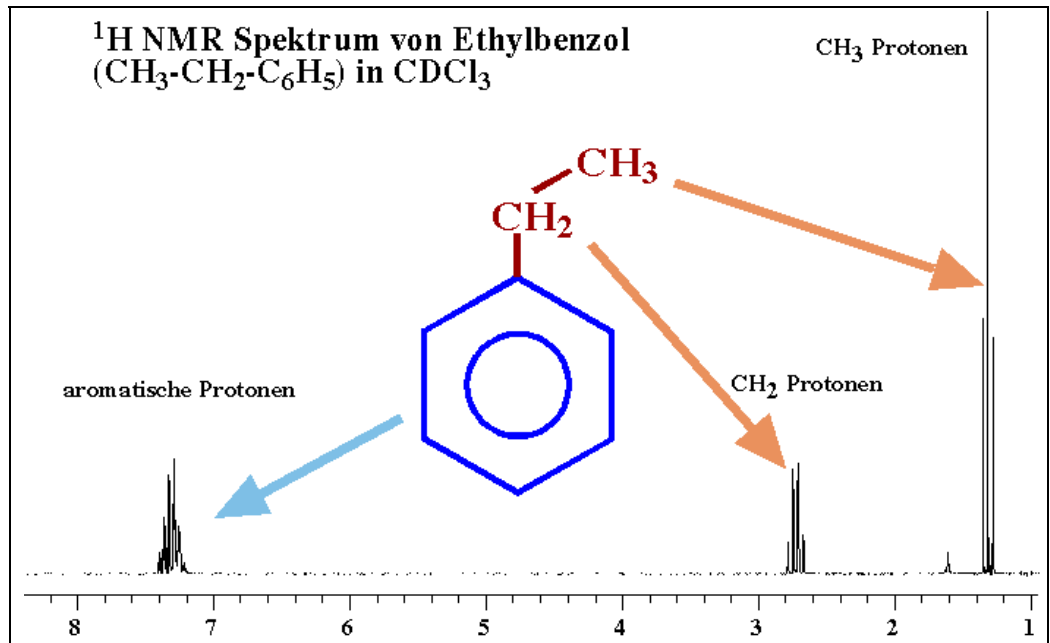
Als Beispiel betrachten wir die wichtigsten Bereiche für Wasserstoff. Man findet

- CH₃ : ~1 ppm Entschirmung gegenüber TMS
- CH₂ - : ~2-3 ppm
- =CH - : ~4-5 ppm
- aromatische CH : ~7 ppm

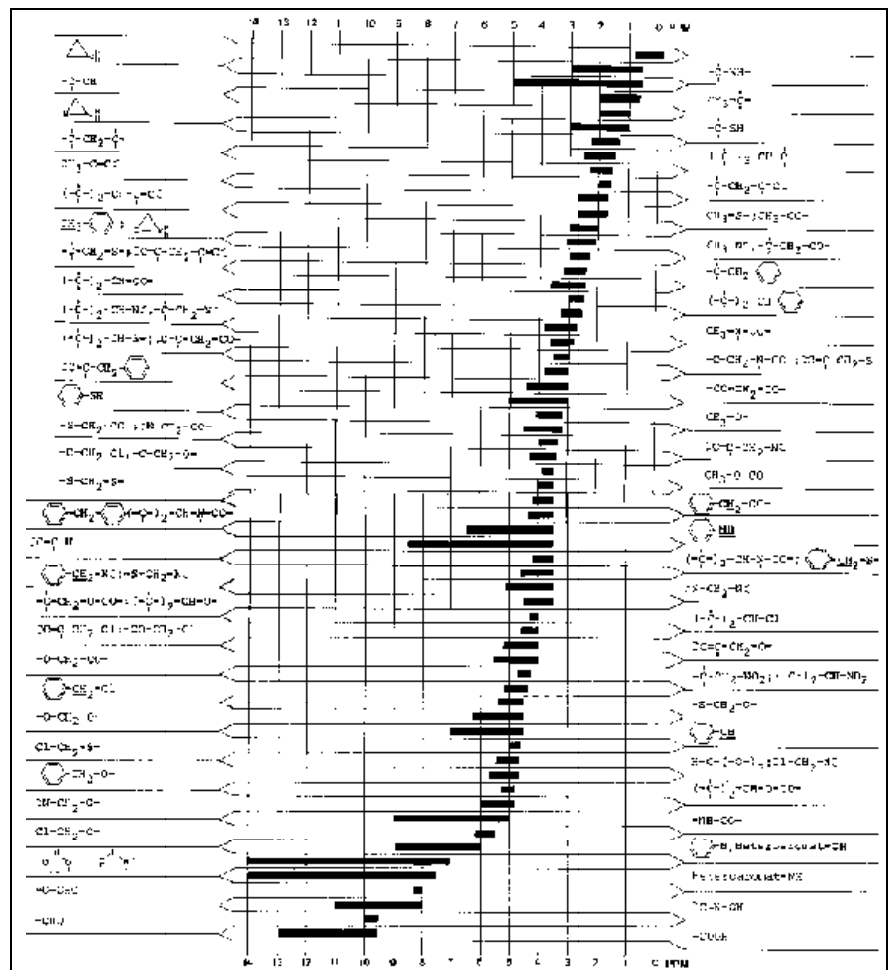


Da man NMR Spektren ursprünglich aufgenommen hat, indem man die Absorption eines RF Feldes mit konstanter Frequenz als Funktion das Magnetfeld maß, ist die x-Achse in einem Spektrum häufig eine Magnetfeldachse. Dies bedeutet, dass die Magnetfeldstärke von links nach rechts wächst. Das gleiche Spektrum 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 Gruppen in den letzten Jahren umgestellt haben und die Frequenz von links nach rechts zunehmen lassen.

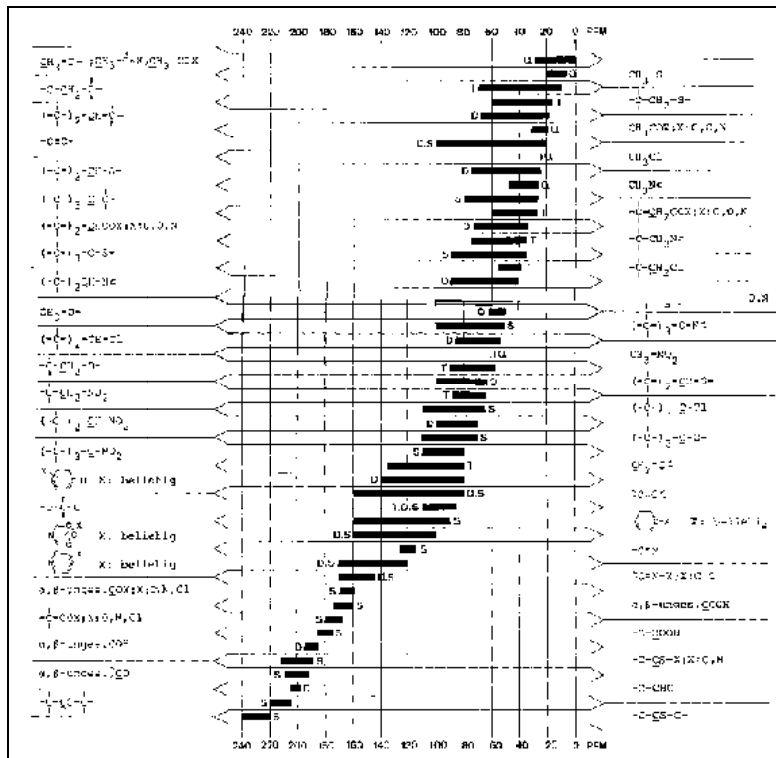
Als typisches Beispiel eines ^1H NMR Spektrums ist hier dasjenige von Ethylbenzol dargestellt. Die niedrigste chemische Verschiebung besitzen immer die Methylgruppen; bei ca. 2.8 ppm findet man die Methylengruppe, während die aromatischen Protonen bei > 7 ppm erscheinen.



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}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 bei großen Verschiebungen. (Die Tabellen stammen aus Pretsch, Clerc, Seibl, Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer, 1976.).



2.2.3 Qualitative Theorie der chemischen Verschiebung

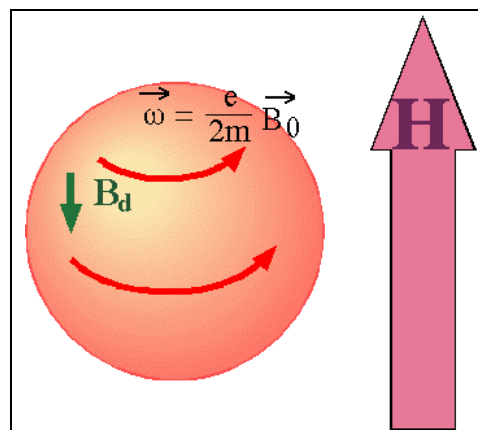
Eine quantitative Theorie der chemischen Verschiebung ist sehr aufwendig. Die grundlegende Arbeit dazu stammt von Ramsey (Phys. Rev. 80, 476 (1950)). Betrachtet werden dabei nur Systeme die aus gepaarten Elektronen bestehen, so dass der Elektronenspin verschwindet.

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 durch das Bohr'sche Magneton,

$$\vec{\omega} = \frac{e}{2m_e} \vec{B}_0,$$

in einem Feld $B_0 = 1 \text{ T}$ also 14 GHz .



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

$$\vec{B}_d = -\mu_0 \frac{e}{3m_e} \vec{B}_0 \int_0^\infty r \rho(r) dr .$$

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} . Entsprechend der Lenzschen Regel ist dieser Beitrag zur chemischen Verschiebung diamagnetisch, d.h. $\sigma > 0$.

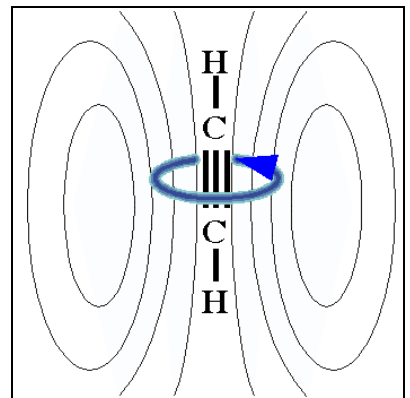
Es ist aber zu beachten, dass im Integral die Ladungsdichte mit dem Abstand vom Atomkern multipliziert wird. Dies bedeutet, dass die chemische Verschiebung einerseits mit der Anzahl der Elektronen zunehmen sollte, andererseits mit deren Abstand vom Kern. Experimentell findet man für die Bereiche der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

^1_1H	$18 \cdot 10^{-6}$.
^3_2He	$60 \cdot 10^{-6}$.
^7_3Li	$101 \cdot 10^{-6}$.
$^{235}_{92}\text{U} (I=7/2)$	$11600 \cdot 10^{-6}$. $\sim 1\%$.

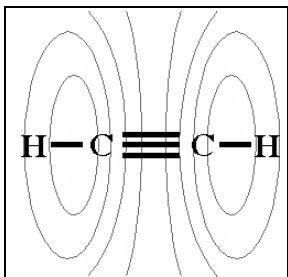
2. Paramagnetische Abschirmung: Ist die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, so kann die Elektronenhülle auch eine Verstärkung des äußeren Feldes bewirken. Man spricht dann von paramagnetischer Abschirmung. Dieser Effekt kann als eine Mischung zwischen Grund- und angeregten Zuständen erklärt werden,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

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

Ein typisches Beispiel ist das Molekül Acetylen. Die Dreifachbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen enthält relativ leicht bewegliche π -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.



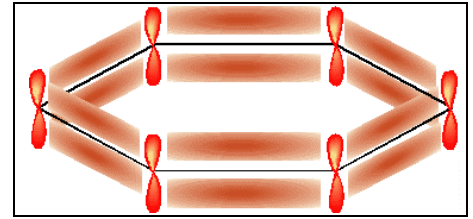
Ist die molekulare Achse senkrecht zum äußeren Feld orientiert, so wird ebenfalls eine Magnetisierung erzeugt, welche aufgrund der unterschiedlichen Orientierung für die Kerne eine Verstärkung des Feldes ergibt, also einen paramagnetischen Beitrag liefert. Allerdings ist die Magnetisierung in dieser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

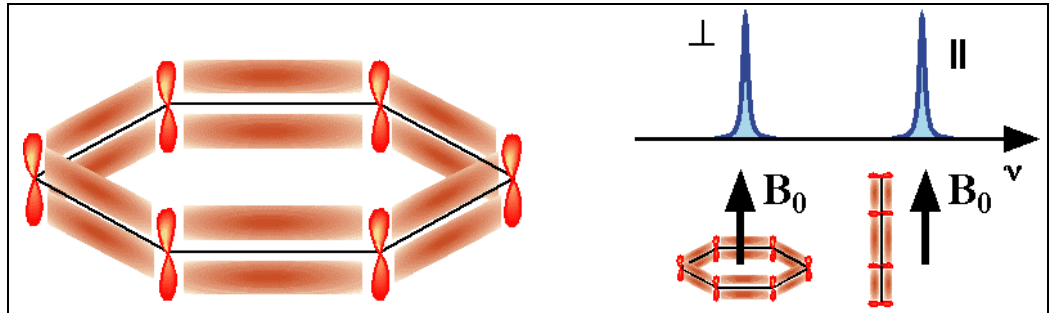
4. Ringstromeffekte: In einem zyklischen π -Elektronensystem sind die Elektronen besonders beweglich. Ein äußeres Magnetfeld kann deshalb Ringströme induzieren, welche einen relativ starken Beitrag zur Abschirmung liefern.



2.2.4 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



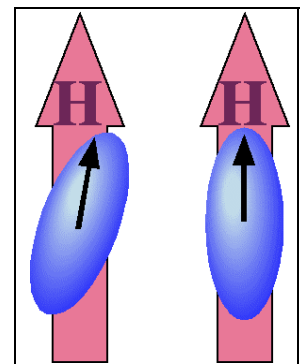
induziert, fließen je nach Orientierung des Moleküls leichter. Eine Voraussage über die Art der Orientierungsabhängigkeit zu machen bleibt aber schwierig, da ja alle Elektronen dazu beitragen.

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

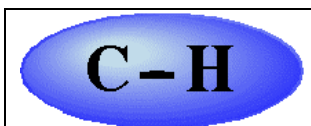
$$\Delta E = - \vec{\mu} \underline{\sigma} \vec{B}_0 .$$

Der Tensor $\underline{\sigma}$ 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. $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$.

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.



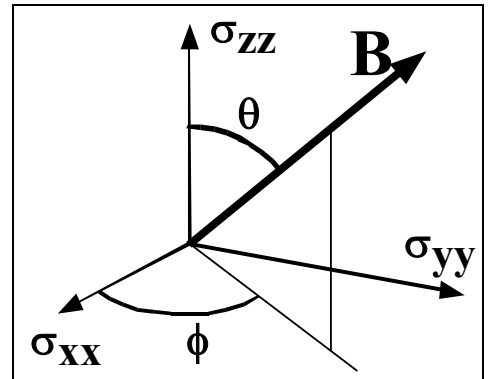
Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für Protonen ist die C-H Bindung. Hier ist eine Hauptachse meist entlang der Bindung orientiert.



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 $\sigma_{\alpha\alpha}$ die Hauptachsenelemente des Tensors bezeichnen sowie θ und ϕ die Polarwinkel und Azimutalwinkel der Magnetfeldrichtung im Hauptachsensystem.



Um die angegebene Winkelabhängigkeit herzuleiten, machen wir von der Tatsache Gebrauch, dass die durch den Tensor $\underline{\underline{\sigma}}$ und den Vektor \vec{v} definierte Bilinearform $\vec{v} \underline{\underline{\sigma}} \vec{v}$ unabhängig vom gewählten Koordinatensystem ist. Wir können also z.B. schreiben $\vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}} = \vec{v}^{\text{HAS}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} \vec{v}^{\text{HAS}}$.

Im Laborsystem (LAB) können wir den Tensor der chemischen Verschiebung schreiben als

$$\underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{LAB}} & \sigma_{xy}^{\text{LAB}} & \sigma_{xz}^{\text{LAB}} \\ \sigma_{yx}^{\text{LAB}} & \sigma_{yy}^{\text{LAB}} & \sigma_{yz}^{\text{LAB}} \\ \sigma_{zx}^{\text{LAB}} & \sigma_{zy}^{\text{LAB}} & \sigma_{zz}^{\text{LAB}} \end{pmatrix}$$

wobei der Einheitsvektor

$$\vec{v}^{\text{LAB}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

die Orientierung des externen Magnetfelds

$$\vec{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

charakterisiert. Aus der Zeichnung liest man ab, dass im Hauptachsensystem (HAS) des Tensors, die Orientierung des B-Feld entsprechend durch

$$\vec{v}^{\text{HAS}} = \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

beschrieben werden kann. Die linke Seite von $\vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}} = \vec{v}^{\text{HAS}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} \vec{v}^{\text{HAS}}$ liefert die σ_{zz} -Komponente des Tensors

$$\underline{\underline{\sigma}}_{zz}^{\text{LAB}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}}$$

die wir mit $\sigma(\theta, \phi)$ bezeichnen wollen. Unter Benutzung des Tensors im Hauptachsensystem

$$\underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

liefert die rechte Seite von $\vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}} = \vec{v}^{\text{HAS}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} \vec{v}^{\text{HAS}}$ das gesuchte Ergebnis

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

für die allgemeine Situation. Wir wollen nun noch den wichtigen Spezialfall eines axial-symmetrischen Tensors, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, betrachten. Bei verschwindendem Asymmetrieparameter, den wir wie folgt definieren

$$\eta = \left| \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz}} \right|$$

reduziert sich der Ausdruck für die chemische Verschiebung auf

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) &= \sigma_{xx} \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \sigma_{zz} \cos^2 \theta \\ &= \sigma_{xx} (1 - \cos^2 \theta) + \sigma_{zz} \cos^2 \theta \end{aligned}$$

d.h. die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel ϕ entfällt. Durch Subtraktion des isotropen (d.h. winkelunabhängigen) Anteils der chemischen Verschiebung, d.h. der Spur

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

des Verschiebungstensors, können wir erreichen, dass der verbleibende Tensor

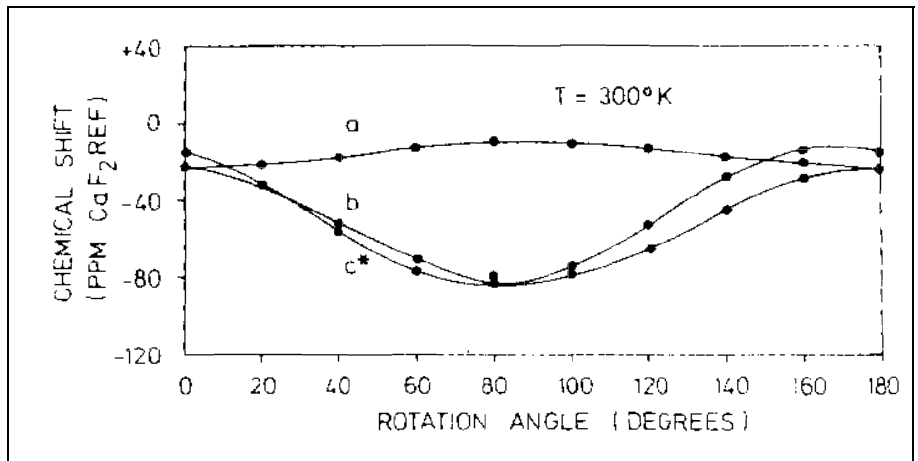
$$\Delta \underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} - \sigma_{\text{iso}} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} - \sigma_{\text{iso}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}$$

spurlos wird. Zusammen mit $\eta = 0$ ergibt das $\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 0 \rightarrow \sigma_x = -\sigma_z/2$. Insgesamt liefert das

$$\Delta \sigma(\theta) = \sigma_z \left[-\frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta) + \cos^2 \theta \right] = \sigma_z \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sigma_z P_2(\cos \theta)$$

wobei P_2 das Legendrepolynom vom Rang 2 bezeichnet.

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}F in CF_3COOAg als Funktion des Drehwinkels gemessen [Mehring S. 21]. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung



ist von der gleichen Größenordnung wie der isotrope Mittelwert. Die Messung von solchen Rotationsplots dient u. a. der Zuordnung der Resonanzlinien und der Bestimmung der Hauptwerte und Hauptachsen des Tensors.

2.2.5 Knight Shift

In Metallen und Halbleitern findet man ebenfalls lokale Felder, welche die Resonanzfrequenz der Kerne sehr stark verschieben können und über weite Parameterbereiche proportional zur Stärke des externen Feldes sind. Hier handelt es sich jedoch nicht um die bisher diskutierte diamagnetische Abschirmung, sondern hier spielt die Hyperfeinwechselwirkung mit ungepaarten Elektronen oder mit den s-Wellenanteilen von Leitungselektronen die dominante Rolle.

Wie in diesem Beispiel gezeigt steigt dadurch die Resonanzfrequenz in einem Metall gegenüber einem Dielektrikum stark an.

Diese Verschiebung der Resonanzfrequenzen wird nach dem Entdecker Knight-Shift genannt (W.D. Knight, Phys. Rev. 76, 1259 (1949)). Sie entspricht der gemittelten Wechselwirkung der Kernspins mit einem polarisierten aber rasch relaxierenden Bad von Elektronenspins. Die Figur zeigt die Original-Messung von Knight, in der er die Kupfer-Resonanz in Metall mit der entsprechenden Linie in CuCl (einem Dielektrikum) vergleicht.

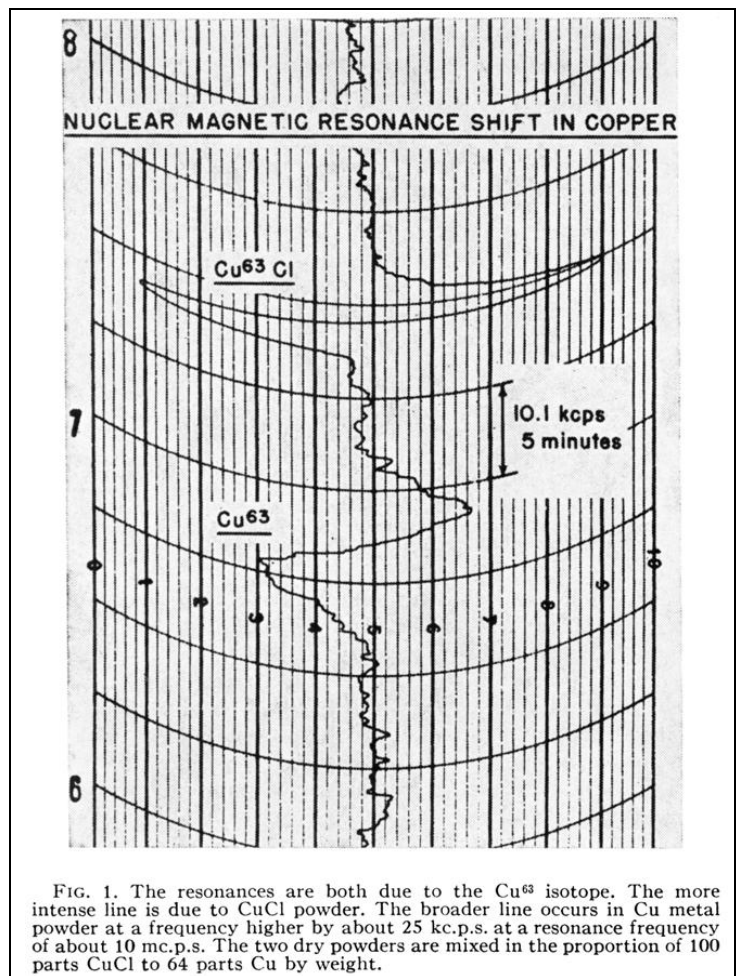


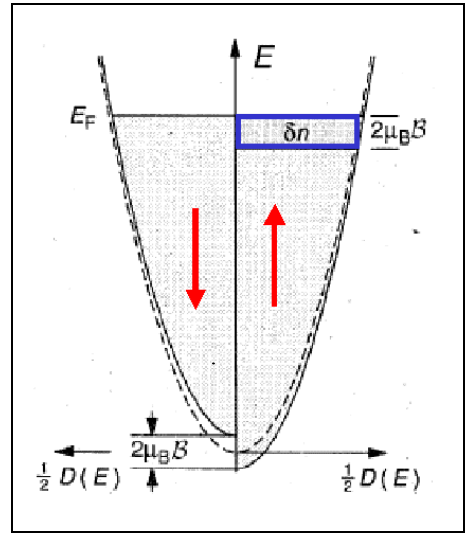
FIG. 1. The resonances are both due to the Cu^{63} isotope. The more intense line is due to CuCl powder. The broader line occurs in Cu metal powder at a frequency higher by about 25 kc.p.s. at a resonance frequency of about 10 mc.p.s. The two dry powders are mixed in the proportion of 100 parts CuCl to 64 parts Cu by weight.

Die Knight-Shift $K = (v_x - v_{\text{ref}})/v_{\text{ref}}$ ist nicht nur proportional zum Feld, sondern auch weitgehend temperaturunabhängig. Außerdem steigt sie normalerweise mit der Ordnungszahl stark an.

	${}^7\text{Li}$	${}^{63}\text{Cu}$	${}^{105}\text{Pd}$	${}^{199}\text{Hg}$
$K =$	0.025%	0.25%	-3%	2.5%

und ist bis einige wenige Ausnahmen positiv. Diese Befunde lassen sich verstehen, wenn man den Pauli'schen Paramagnetismus der Leitungselektronen zu Grunde legt. Das magnetische Moment eines Leitungselektrons ist $\mu = \mu_B g S = 2,0023 \cdot \frac{1}{2} \cdot \mu_B \approx \mu_B$

Allerdings können sich nicht alle, sondern nur diejenigen Spins der Elektronen nahe der Fermi-Kante parallel zum äußeren Feld einstellen. Die hier zur Illustration gezeigte Relativverschiebung des spin-up- gegenüber dem spin-down-Teilbandes ist jedoch maßlos übertrieben. Bei einem Feld von 5 T beträgt $\mu_B B$ lediglich $3 \cdot 10^4$ eV, d.h. $\sim 10^{-4}$ mal der Fermi-Energie. Für das freie Elektronengas (der Dichte n) erhalten wir eine temperaturunabhängige Magnetisierung

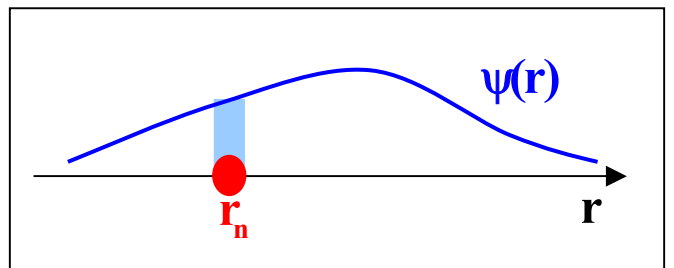


$$M_e = \delta n \cdot \mu_B = \frac{1}{2} D(E_F) \cdot 2\mu_B B \cdot \mu_B$$

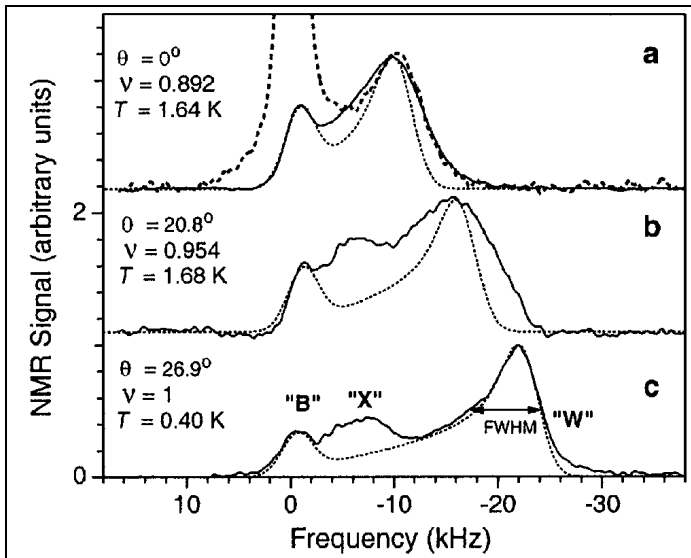
bzw. die Pauli'sche Spinsuszeptibilität

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{\mu_0 M_e}{B} = \mu_0 \mu_B^2 \cdot D(E_F)$$

Die elektronische Magnetisierung kann mit dem Kernmoment wechselwirken, da sie am Kernort ein Feld erzeugt. Dabei muss zwischen der Elektronendichte innerhalb und außerhalb des Kernvolumens unterschieden werden. Die Wechselwirkung mit der äußeren Elektronendichte lässt sich als Dipol-Dipol-Wechselwirkung (zwischen elektronischem und nuklearem Moment) beschreiben. Die (meist dominante) direkte Kontaktwechselwirkung der s-Elektronen, die auch im Kernvolumen V_n eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen, ist nach Fermi benannt. Die Knight-Shift ist daher nicht nur proportional zu χ_{Pauli} , sondern auch zum Bruchteil der polarisierten Elektronendichte am Kernort $|\psi(r_n)|^2 / n$. Das macht auch die Zunahme von K mit der Ordnungszahl plausibel. Aus der unabhängigen Messung von χ_{Pauli} und der Knight-Verschiebung kann man daher auf die relative Erhöhung oder Abschwächung der Elektronendichte $|\psi(r_n)|^2 / n$ schließen.



Auch in Halbleitern treten Knight-Shifts auf, allerdings wesentlich kleinere als in Metallen, da die Elektronendichte geringer ist.



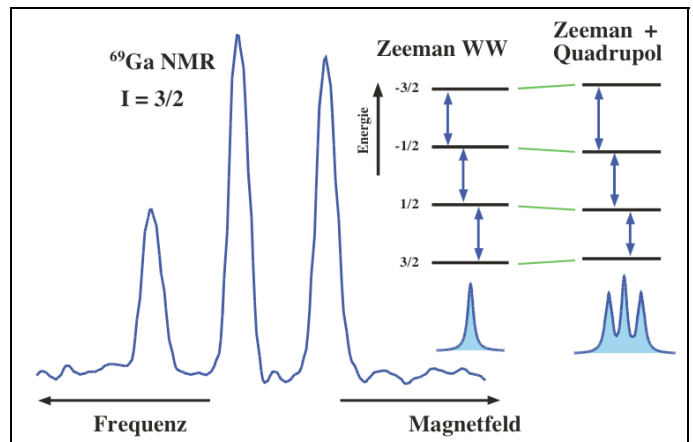
In diesem Beispiel wurde der Knight-Shift in GaAs gemessen, welcher durch unterschiedliche Dichten von Ladungsträgern und unterschiedliche g-Faktoren zustande kommt. Der Knight-shift ist proportional zur Dichte und Polarisation von ungepaarten Elektronen. In diesem Fall wurde er gemessen um daraus Informationen über die Polarisation von Elektronenspins im Bereich des Quanten-Hall Effekts zu erhalten.

2.3 Quadrupolwechselwirkung

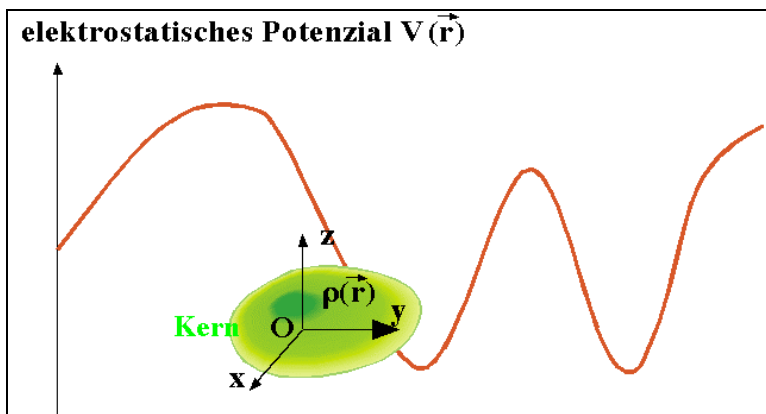
2.3.1 Elektrostatische Energie des Kerns

Der Begriff "magnetische Resonanz" scheint zu implizieren, 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 Resonanzlinien von 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. Die Anzahl der Resonanzlinien, die man in einem starken Magnetfeld beobachten kann, beträgt $2I$, entspricht also der Anzahl der möglichen Dipolübergänge für den betreffenden Spin. Auch ohne ein Magnetfeld kann man in solchen Systemen Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinzuständen messen.



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 $\rho(\vec{r})$. Als Funktion eines äußeren Potentials $V(\vec{r})$ beträgt seine Energie

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

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

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

Hier stellen

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

die erste und zweite Ableitung des Potentials und damit das elektrische Feld, resp. dessen Gradienten dar. Letzteres wird als elektrischer Feldgradienten-Tensor bezeichnet. Die Taylor-Reihe ist deshalb nützlich, weil die Ladungsverteilung des Kerns auf wenige fm konzentriert ist; es ist deshalb zu erwarten, dass die Reihe sehr schnell konvergiert.

Die Taylorreihe wird um den Mittelpunkt des Kerns entwickelt, d.h. die Ableitungen werden an dieser Stelle ausgewertet. Da der Kern 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

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

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

Wir konzentrieren uns daher auf den letzten Term. Hier ist $V_{\alpha\beta}$ ein symmetrischer und spurloser Tensor. Erstens sind in einem konservativen Potential die zweiten Ableitungen von der Reihenfolge unabhängig, d.h. $V_{\beta\alpha} = V_{\alpha\beta}$. Zweitens verschwindet wegen der Laplace-Gleichung $\Delta V = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ die Spur des Tensors, wenn alle das Potential erzeugenden Ladungen außerhalb des Kernvolumens sitzen. Selbst wenn die Spur nicht verschwinden würde, dann trüge dies nur zu einer Energieverschiebung bei, die für alle Niveaus gleich und damit in unserem Kontext irrelevant wäre.

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

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

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. Solche Tensoren transformieren besonders einfach unter Rotationen und benötigen die geringste Zahl von Parametern. Er stellt den asymmetrischen Teil der Ladungsverteilung des Kerns dar und wird als sein Quadrupolmoment bezeichnet. Die einzelnen Matrixelemente sind gegeben durch

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

Man verifiziert, dass die Spur dieses Ausdrucks verschwindet:

$$\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = \int \rho(\vec{r}) (3x^2 - (x^2+y^2+z^2) + 3y^2 - (x^2+y^2+z^2) + 3z^2 - (x^2+y^2+z^2)) d^3r = 0.$$

Prinzipiell existieren 9 Matricelemente $Q_{\alpha\beta}(\alpha, \beta = x, y, z)$; aufgrund der Symmetriebedingung $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$ und der Spurfreiheit $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0$ brauchen aber nur fünf unabhängige Größen diskutiert werden, wie bei jedem irreduziblen Tensor zweiter Stufe.

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

$$E^{(2)} = 1/6 \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} .$$

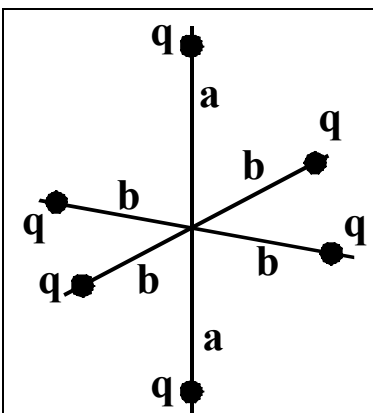
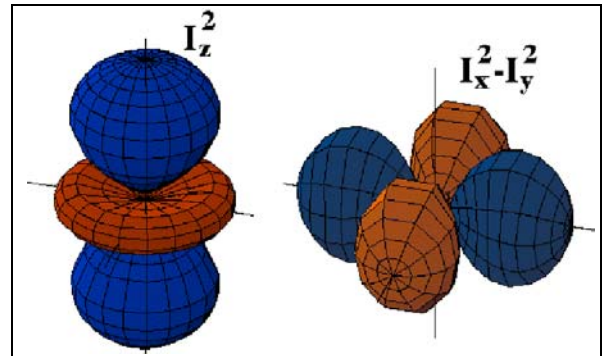
Dies ist die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor. Vereinfacht wird dies als Quadrupolwechselwirkung bezeichnet.

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. Das Modellsystem besteht aus sechs Punktladungen q , welche auf den Koordinatenachsen liegen. Auf der z -Achse sei der Abstand vom Ursprung 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

$$\begin{aligned} \vec{V}(\vec{r}) &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{r} - (0,0,a)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,0,-a)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (b,0,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (-b,0,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,b,0)|} + \frac{1}{|\vec{r} - (0,-b,0)|} \right]. \end{aligned}$$

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

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

Damit erhalten wir für

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

$\frac{3H-b+xL^2}{HH-b+xL^2+y^2+z^2L^{5\hat{e}2}}$	$-\frac{1}{HH-b+xL^2+y^2+z^2L^{3\hat{e}2}}$	$+\frac{3Hb+xL^2}{HHb+xL^2+y^2+z^2L^{5\hat{e}2}}$	$-\frac{1}{HHb+xL^2+y^2+z^2L^{3\hat{e}2}}$	$+$
$\frac{3x^2}{Hx^2+H-b+yL^2+z^2L^{5\hat{e}2}}$	$-\frac{1}{Hx^2+H-b+yL^2+z^2L^{3\hat{e}2}}$	$+\frac{3x^2}{Hx^2+Hb+yL^2+z^2L^{5\hat{e}2}}$	$-\frac{1}{Hx^2+Hb+yL^2+z^2L^{3\hat{e}2}}$	$+$
$\frac{3x^2}{Hx^2+y^2+H-a+zL^2L^{5\hat{e}2}}$	$-\frac{1}{Hx^2+y^2+H-a+zL^2L^{3\hat{e}2}}$	$+\frac{3x^2}{Hx^2+y^2+Ha+zL^2L^{5\hat{e}2}}$	$-\frac{1}{Hx^2+y^2+Ha+zL^2L^{3\hat{e}2}}$	$+$

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 erste dieser Relationen folgt direkt auch aus der Vorgabe einer axialsymmetrischen Ladungsverteilung und die zweite aus der Spurlosigkeit des Tensors, d.h. $2V_{xx}|_0 = -V_{zz}|_0$. Die gemischten Komponenten $V_{\alpha\beta}|_0 = 0$ 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 vollen Rotationssymmetrie ist.

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

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

Da das Potenzial von den Ladungen außerhalb des Kerns erzeugt wird, ist das Feld divergenzfrei. Es gilt somit

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

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.

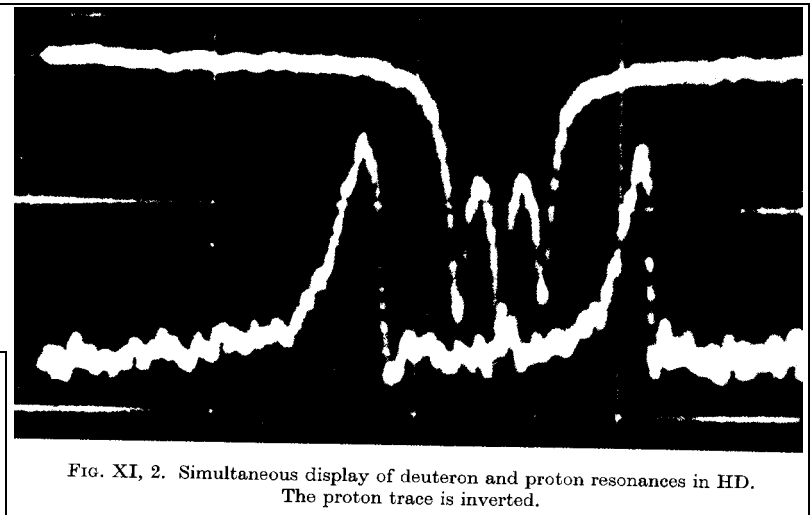
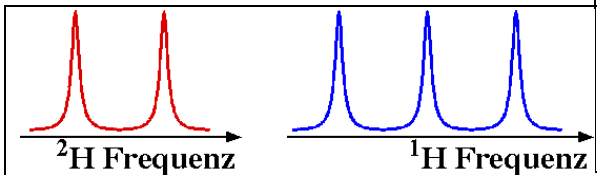
Die am häufigsten untersuchten Kerne sind ^1H und ^{13}C . Beide besitzen einen Kernspin $I=1/2$. Viele andere Kerne haben aber einen größeren Spin und damit eine Quadrupolwechselwirkung. Am häufigsten tritt der Spin 3/2 auf.

2.4 Spin-Spin Wechselwirkungen

2.4.1 Phänomenologie

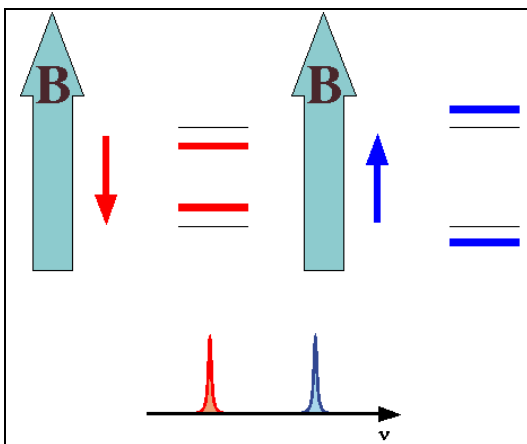
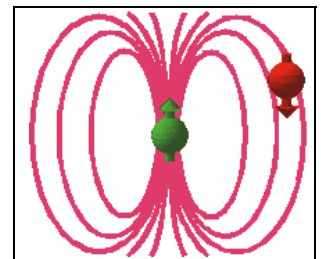
Bisher haben wir immer einzelne Spins und ihre Wechselwirkung mit magnetischen und elektrischen Feldern diskutiert. Wie bereits in der Einleitung angemerkt, findet man aber auch Wechselwirkungen zwischen Spins. Diese Wechselwirkungen führen u. a. zu Linienaufspaltungen, aus denen die Stärke der Wechselwirkung bestimmt werden kann.

Das Prinzip soll hier anhand des HD Moleküls gezeigt werden. Die hellen Linien auf schwarzem Grund sind Oszilloskop-Spuren von NMR-Spektren; die obere (invertierte) Spur stammt von Protonen, die untere von Deuteronen.



Im Spektralbereich der Protonen erkennt man drei Linien, bei den Deuteronen zwei. Da jede der beiden Isotopen nur in einer Umgebung vorliegt, kann die Aufspaltung nicht auf unterschiedliche chemische Verschiebungen zurückzuführen sein. Die Spektren wurden in isotroper Umgebung aufgenommen, sind also nicht auf Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen. Feldabhängige Messungen zeigen, dass die Aufspaltungen konstant sind in Frequenzeinheiten. Man findet sie nur dann, wenn unterschiedliche Spins benachbart sind.

Es handelt sich hier offenbar um Wechselwirkungen zwischen den Spins. Im Rahmen eines einfachen Modells kann man diese Wechselwirkung als ein zusätzliches Magnetfeld am Ort des einen Kerns verstehen, welches durch den anderen Kern erzeugt wird.



Damit kann man die Aufspaltungen anhand eines einfachen Modellsystems verstehen. Wir betrachten ein Paar von Spins $\frac{1}{2}$, welche wir als A und X bezeichnen (z.B. ein ^1H - ^{13}C System). Dabei betrachten wir die Übergänge des A Spins in Abhängigkeit vom Zustand des X Spins. Ist das Zusatzfeld entgegen dem äußeren Feld ausgerichtet, so wird die Aufspaltung geringer und die Resonanzfrequenz nimmt ab. Ist das Zusatzfeld parallel zum

äußeren Feld ausgerichtet, so steigt die Aufspaltung an und die Frequenz nimmt zu.

Die Anzahl der Linien entspricht der Multiplizität $2I+1$ des Kopplungspartners: Im Falle des HD-Moleküls koppeln die Protonen an die Deuteronen mit $I=1$ und spalten deshalb in drei Zustände auf, die Deuteronen koppeln an Protonen mit Spin $I=1/2$ und spalten deshalb in zwei Linien auf.

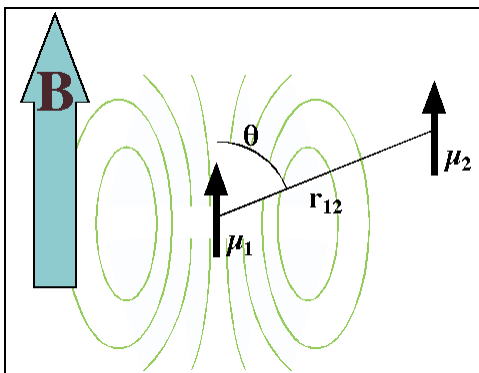
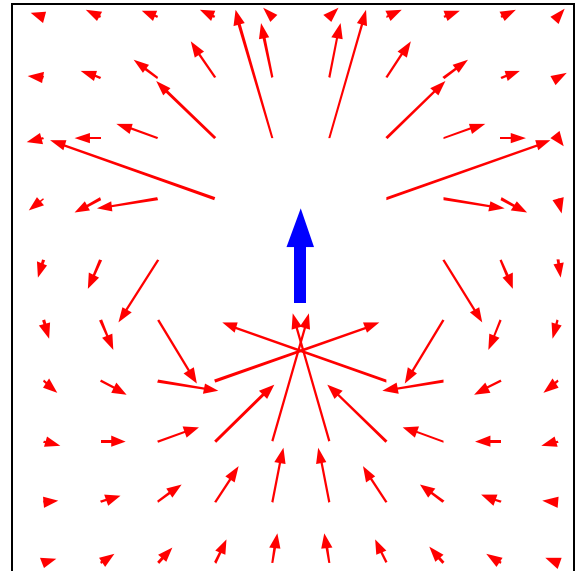
2.4.2 Dipol-Dipol Wechselwirkung

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

$$\vec{B}_{\mu}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^5} [3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \vec{r} - (\vec{r} \cdot \vec{r}) \vec{\mu}] .$$

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

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



beschrieben werden können. Wenn die beiden Dipole durch ein starkes Magnetfeld entlang der z-Achse ausgerichtet werden, so wird das Skalarprodukt

$$(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) / |\vec{r}_{12}| = \mu_1 \cos\theta$$

und entsprechend für $\vec{\mu}_2$. Der Winkel θ bezeichnet die Abweichung des Verbindungsvektors \vec{r}_{12} von der Magnetfeldrichtung. Der zweite Term in der Klammer wird somit

$$\frac{3}{r_{12}^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12}) = \frac{3}{r_{12}^2} \mu_1 \cos^2\theta r_{12}^2 \mu_2 = 3\cos^2\theta \mu_1 \mu_2$$

und das Skalarprodukt

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

ist dann gleich dem Produkt der Absolutbeträge.

Die Energie der Dipol-Dipol Wechselwirkung wird somit

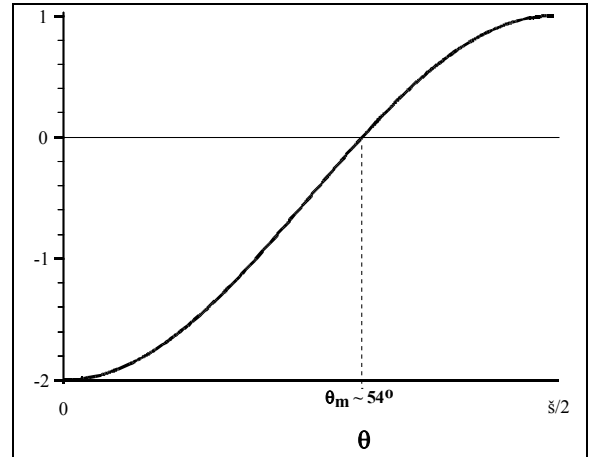
$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \mu_1 \mu_2 [1 - 3\cos^2\theta] .$$

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

$$\int_{0,\pi} (1 - 3\cos^2\theta) \sin\theta d\theta = 0$$

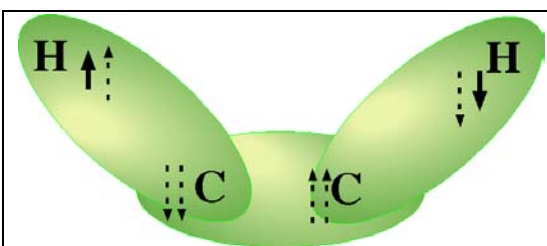
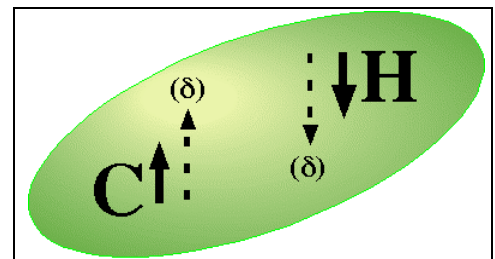
verschwindet deshalb.



2.4.3 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}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}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. Die Energie der indirekten Spin-Spin Wechselwirkung hat dann die Form

$$E_J = -J \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 .$$

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. Sie bleibt deshalb auch in isotropen Flüssigkeiten erhalten, wo die Dipol-Dipol Kopplung aufgrund der molekularen Bewegung ausgemittelt wird.

Die indirekte Kopplung ist meist deutlich schwächer als die direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung. Sie spielt deshalb nur dann eine Rolle wenn die stärkere Dipol-Dipol-Kopplung durch isotrope Bewegung ausgemittelt wird.

Die Figur zeigt den Wertebereich typischer J-gekoppelter Protonen, wobei die Wechselwirkung über zwei bzw. drei Bindungen vermittelt wird (D. Canet, NMR - Konzepte und Methoden, Springer, Berlin, 1994). Im H₂ Molekül ist die Kopplung mit 280 Hz deutlich stärker. Die J-Kopplung direkt benachbarter Kohlenstoff-Atome beträgt dem gegenüber nur ca. 30-80 Hz, abhängig von den weiteren Bindungspartnern.

