

2 Grundlagen und Wechselwirkungen

2.1 Magnetismus und magnetisches Moment

2.1.1 Magnetfeld

Die wichtigsten Grundlagen für die magnetische Resonanz wurden z.B. im integrierten Kurs im Kapitel Magnetismus behandelt und werden hier nur kurz wiederholt, unter anderem um die Notation einzuführen. Im Rahmen dieser Vorlesung werden generell SI-Einheiten verwendet.

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. In dieser Vorlesung stehen dia- und paramagnetische Materialien im Zentrum, welche mit NMR und ESR untersucht werden.

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

$$[B] = \text{T} = \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}.$$

Etwas salopp wird sie häufig auch als Magnetfeld oder B -Feld bezeichnet.

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

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

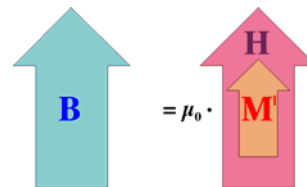


Abbildung 2.1: Flussdichte, Magnetisierung und Magnetfeld.

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, $\mu \sim 1$. Im Verlauf der Vorlesung wird deshalb μ fast immer implizit zu 1 gesetzt. Die Einheiten von H und M' sind $[H] = [M'] = \text{A/m}$. Der Strich wird hier verwendet, um diesen Anteil der Magnetisierung von der Magnetisierung zu unterscheiden, die zum Signal beiträgt und später wichtig sein wird.

2.1.2 Dipole

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 bezeichnen u.a. folgende Größen mit dem Symbol μ :

- magnetische Dipole
- Dipolstärke (relativ zum Kernmagneton)
- magnetische Permeabilität.

Magnetische Dipole kann man sich immer als elektrische Kreisströme vorstellen. Dementsprechend

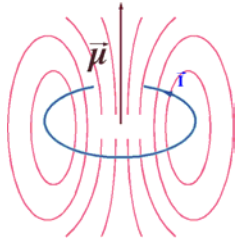


Abbildung 2.2: Kreisstrom als Dipol.

haben magnetische Dipole die Einheit

$$[\vec{\mu}] = \text{Am}^2.$$

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

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

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. In para- und diamagnetischen Materialien ist die Magnetisierung proportional zum externen Feld.

2.1.3 Magnetischer Dipol im Magnetfeld

Wir betrachten als nächstes, wie ein einzelner Dipol durch das äußere Magnetfeld beeinflusst wird.

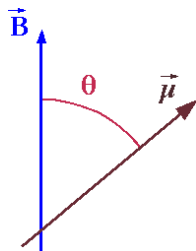


Abbildung 2.3: Orientierung eines magnetischen Dipols im Magnetfeld.

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

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}| \cdot |\vec{B}| \cos \theta,$$

d.h. sie ist minimal wenn der Dipol parallel zum Feld und maximal wenn er antiparallel zum Feld orientiert ist. θ stellt den Winkel zwischen Dipol und Feldrichtung dar.

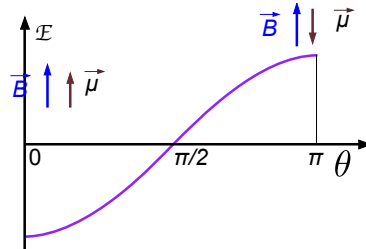


Abbildung 2.4: Potentielle Energie des Dipols im Feld als Funktion der Orientierung.

Die Energie variiert also mit dem Kosinus des Winkels zwischen den beiden Vektoren, wie in Abb. 2.4 gezeigt. Da die Energie als Funktion des Drehwinkels variiert, existiert ein Drehmoment, die Ableitung der potenziellen Energie nach dem Winkel. Dieses Drehmoment bewirkt eine Drehung des Dipol in die energetisch günstigste Position ($\vec{\mu} \parallel \vec{B}$).

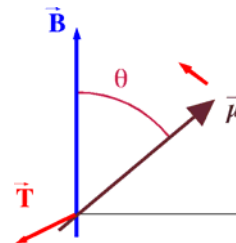


Abbildung 2.5: Drehmoment auf magnetischen Dipol im Magnetfeld.

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

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

Zur Erinnerung: Ein Drehmoment \vec{T} bewirkt eine Drehung um den Vektor \vec{T} im Uhrzeigersinn! Das Drehmoment verschwindet, wenn der Dipol parallel (oder antiparallel) zum äußeren Feld steht, d.h. im stabilen (oder instabilen) Gleichgewicht.

2.1.4 Elementarer Drehimpuls

Drehimpuls kommt in der Form von Eigendrehimpuls (Spin) und Bahndrehimpuls vor. Für die magnetische Resonanz ist vor allem der Spin interessant. Bei der Kernspinresonanz brauchen wir nur den Spin zu betrachten. Bei der Elektronenspinresonanz ist es manchmal etwa komplizierter: der Spin des Elektrons ist häufig durch die Spin-Bahn Kopplung mit dem Bahndrehimpuls vermischt. Dies führt u.a. zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz und zu Relaxationseffekten, die wir hier aber nicht diskutieren.

Die meisten Elementarteilchen besitzen einen Spin. Auch viele Atomkerne besitzen einen Spin, der sich aus den Spins der Nukleonen und deren Bahndrehimpuls zusammensetzt.

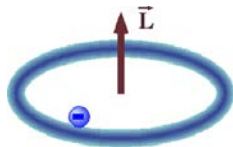


Abbildung 2.6: Kreisstrom als elementarer Dipol

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.

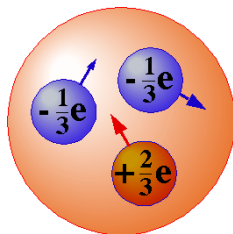


Abbildung 2.7: Beiträge zum Spin des Neutrons.

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,

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

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:

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

2.1.5 Magnetische Dipolmomente

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 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.

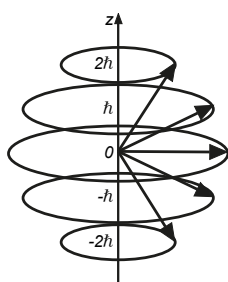


Abbildung 2.8: Drehimpulsquantisierung.

Die einzelnen Komponenten des Drehimpulses sind ebenfalls quantisiert. Wie in Abb. 2.8 für die z-Komponente gezeigt, laufen die Eigenwerte der entsprechenden Operatoren von $-I, -I + 1, \dots, I$.

2.1.6 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.

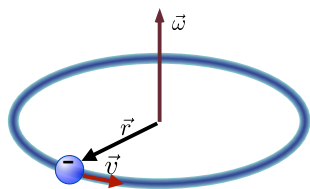


Abbildung 2.9: Elektron als Kreisstrom.

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 entsprechende Drehimpuls ist

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}) = m_e \omega r^2 \vec{n}$$

mit $\vec{n} = \vec{\omega}/\omega$ als Einheitsvektor in Richtung der Rotationsachse. Der Drehimpuls \vec{L} ist somit proportional zur Masse, zur Winkelgeschwindigkeit und zur Fläche des Kreises. Er liegt parallel zur Rotationsachse $\vec{\omega}$.

Gleichzeitig bildet das rotierende Elektron einen Kreisstrom

$$I = -ev = -e \frac{\omega}{2\pi},$$

mit $v = \omega/2\pi$ als Rotationsfrequenz. Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass ein Kreisstrom ein magnetisches Moment erzeugt, das proportional zum Strom und zur Fläche des Kreises ist:

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

Das magnetische Moment steht senkrecht auf der Kreisfläche und damit parallel zum Drehimpuls. Somit sind die beiden Vektoren $\vec{\mu}$ und \vec{L} parallel, $\vec{\mu} \parallel \vec{L}$.

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

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} = -\frac{e\omega r^2}{2m_e \omega r^2} = -\frac{e}{2m_e} \quad (2.1) \\ &= -\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = -8,8 \cdot 10^{10} \frac{\text{As}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

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. Wir lösen Gleichung (2.1) nach μ auf und setzen für $L \rightarrow \hbar$ und erhalten

$$\begin{aligned} \mu_B &= -\hbar \gamma = \frac{e\hbar}{2m_e} \\ &= \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-34} \text{ AsJs}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} \\ &= 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2. \end{aligned}$$

Dieser Wert wird als Bohr'sches Magneton bezeichnet. Die Einheit Am^2 ist die Einheit eines magnetischen Dipols. Dies entspricht der Erwartung, da die

Rechnung das magnetische Moment des Elektrons auf einer Kreisbahn mit Drehimpuls $l = 1$ (d.h. in einem p-Orbital) bestimmt hat.

Wir können die Einheit auch anders schreiben, indem wir

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V A s} \quad \rightarrow \quad 1 \text{ A} = 1 \frac{\text{J}}{\text{V s}}$$

verwenden, so dass

$$\begin{aligned} \mu_B &= 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \\ &= 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}. \end{aligned}$$

Die alternative Einheit J/T zeigt an, dass das Teilchen in einem Feld von einem Tesla gerade die magnetische Energie $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J}$ besitzt. Für viele Anwendungen ist es nützlich, wenn man das magnetische Moment durch die Planck'sche Konstante dividiert und damit die Energie in Frequenzeinheiten umrechnet:

$$\frac{\mu_B}{h} \approx \frac{9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ T J s}} \approx 14 \frac{\text{GHz}}{\text{T}}.$$

2.1.7 Der Elektronenspin

Diese Rechnung bezog sich immer auf einen Bahndrehimpuls, während die magnetische Resonanz sich hauptsächlich mit Spin-Drehimpulsen beschäftigt. Auch dafür existiert 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. Diese Konstante

wird als Landé¹-Faktor oder auch nur als g -Faktor bezeichnet und ist zunächst auf relativistische Effekte zurückzuführen. Berücksichtigt man verschiedene Korrekturen zur Dirac'schen Theorie findet man für ein freies Elektron den Wert

$$g_{th} = 2,0023193048(8).$$

Der experimentelle Wert beträgt

$$g = 2,00231930436182(52)$$

und ist damit etwas genauer, aber innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Die Abweichung vom Wert $g = 2$ wird als "g - 2 Problem" bezeichnet und 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 Moments zum (Gesamt-) Drehimpuls durch den ebenfalls mit $g\mu_B$ (oder $g_J\mu_B$), respektive $g_F\mu_B$ bezeichneten Landé-Faktor ausgedrückt.

2.1.8 Kernmomente

Analog zum Elektron kann man das gyromagnetische Moment eines Kernspins berechnen. Am Nächsten dem Elektron verwandt ist der Kern des leichtesten Wasserstoffatoms, das Proton. In Analogie zum Bohr'schen Magneton definiert man ein Kernmagneton, indem man die Elektronenmasse durch die Protonenmasse ersetzt:

$$\begin{aligned} \mu_N &= \frac{e\hbar}{2m_P} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J}}{2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ T}} \\ &= 5,05 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}}. \end{aligned}$$

Da die Masse des Protons mehr als 1000 mal größer ist als die des Elektrons, ist das Kernmagneton und das gyromagnetische Verhältnis, welches im

¹ Alfred Landé (1888-1976)

Wesentlichen durch das Verhältnis von Ladung und Masse gegeben ist, entsprechend kleiner.

Da das Proton einen Spin $I = 1/2$ besitzt, könnte man erwarten, dass sein magnetisches Moment ein halbes Kernmagneton, also $2,5 \cdot 10^{-27}$ J/T wäre. Das wirkliche magnetische Moment des Protons liegt jedoch um einen Faktor $\mu(^1\text{H})/\mu_N = 2,79$ höher. Diese Abweichung ist einer der Hinweise darauf, dass das Proton kein Elementarteilchen ist, sondern aus mehreren Konstituenten besteht. Sein magnetisches Moment und sein Spin setzen sich aus Beiträgen der Quarks, deren Spin und Bahndrehimpuls zusammen.

Element	KL	MZ	I	μ/μ_N	Häufigkeit
H	1	1	1/2	2.79278	99,99 %
	1	2	1	0.85742	0,015 %
He	2	3	1/2	-2.1275	$10^{-4} \dots 10^{-6}$
C	6	13	1/2	0.7024	1,1 %
P	15	31	1/2	1.1317	100 %

Tabelle 2.1: Magnetische Momente einiger Kerne.

Andere Kerne besitzen andere gyromagnetische Verhältnisse. Im Vergleich zum Proton sind fast alle kleiner, die Mehrheit liegt zwischen dem 0.1- und 0.3-fachen des Protons. Tabelle 2.1 zeigt die wichtigsten Daten von einigen Atomkernen. Neben den magnetischen Kernmomenten μ (in Einheiten des Kernmagnetons) sind jeweils noch der Spin und die natürliche Häufigkeit eingetragen.

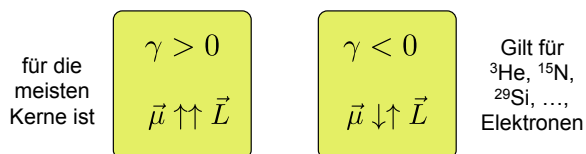


Abbildung 2.10: Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses γ .

Das gyromagnetische Verhältnis γ besitzt ein Vorzeichen: für $\gamma > 0$ stehen magnetisches Moment und Drehimpuls parallel, für $\gamma < 0$ antiparallel. Für die meisten Kerne ist das Vorzeichen positiv, aber es ist negativ für Elektronen und für einige Kerne. Die wichtigsten Kerne mit negativem gyromagnetischem Verhältnis sind ^3He , ^{15}N und ^{29}Si .

2.1.9 Energien und Resonanzfrequenz

Die allgemeine Form $\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ für die Energie kann vereinfacht werden, wenn man ein Koordinatensystem wählt, in dem die z-Achse entlang dem Magnetfeld orientiert ist. Dann wird $\vec{B} = (0, 0, B_z)$ und der Ausdruck für die Energie wird

$$\mathcal{E} = -\mu_z B_z = -\gamma \hbar I_z B_z.$$

Die Eigenwerte von I_z können die Werte

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

annehmen.

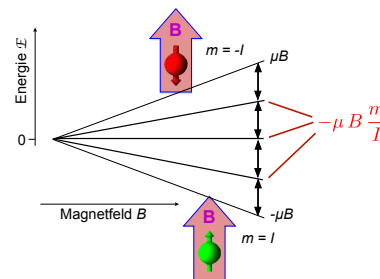


Abbildung 2.11: Energien der Spinzustände.

Die Resonanzfrequenz, also die Frequenz, bei der resonante Einstrahlung absorbiert wird, wird durch die Differenz zwischen den Energien der beteiligten Zustände bestimmt. Der energetisch niedrigste Zustand entspricht (für $\gamma > 0$) dem Fall, dass der Spin und damit das magnetische Moment parallel zum äußeren Magnetfeld stehen, d.h. $m = I$. Die Energie dieses Zustandes ist, in Übereinstimmung mit dem klassischen Modell,

$$\mathcal{E}_0 = -\mu B,$$

wobei μ hier wieder für den Betrag des magnetischen Momentes steht und B für den Betrag des Magnetfeldes. Entsprechend ist die Energie des energetisch am höchsten liegenden Zustandes

$$\mathcal{E}_{max} = \mu B,$$

während die übrigen Energien geschrieben werden können als

$$\mathcal{E}_m = -\mu B \frac{m}{I}.$$

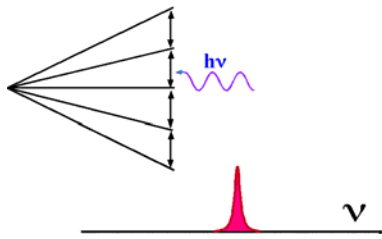


Abbildung 2.12: Resonanzbedingung

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

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

ist.

2.1.10 Beispiele

Für Protonen ist das magnetische Moment $\mu(^1\text{H}) = 2,79 \mu_N$. Damit wird die Resonanzfrequenz

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{\text{res}}(^1\text{H})}{B} &= \frac{\mu}{Ih} = \frac{5,05 \cdot 10^{-27} \cdot 2,79 \text{ J}}{\frac{1}{2} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ TJs}} \\ &= 42,55 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}. \end{aligned}$$

Einige relevante Feldstärken und Resonanzfrequenzen (=Spektrometerfrequenzen) sind $B = 8,1 \text{ T}$, entsprechend $\nu_H = 360 \text{ MHz}$ und $B = 13,5 \text{ T}$ mit $\nu_H = 600 \text{ MHz}$.

Abb. 2.13 zeigt als Beispiel ein Übersichtsspektrum von GaAs, in dem die Resonanzen der drei relevanten Isotope erkennbar sind: ^{75}As , ^{71}Ga und ^{69}Ga . In diesem Fall wurde die eingestrahlte Frequenz konstant gelassen, während das Magnetfeld durchgeföhren wurde. In diesem Fall erwarten wir eine Resonanz wenn die Bohr'sche Bedingung $\Delta \mathcal{E} = h\nu$ erfüllt ist, d.h. wenn

$$B_{\text{res}} = \frac{Ih\nu}{\mu}.$$

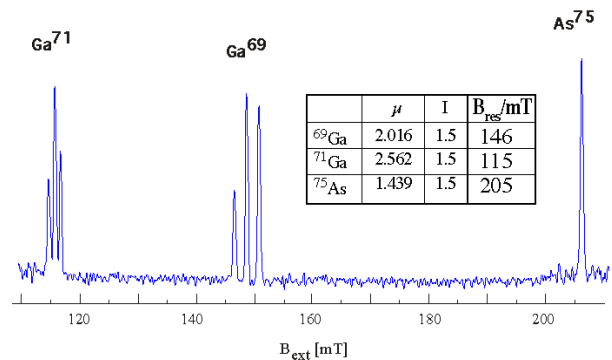


Abbildung 2.13: Breitbandiges NMR Spektrum von GaAs mit den Resonanzen von drei unterschiedlichen Kernsorten. Das Spektrum wurde mit einer Anregung bei 1,5 MHz aufgenommen, während die Stärke des Magnetfeldes variiert wurde.

Für die drei betrachteten Isotope erhalten wir

$$B_{\text{res}}(^{69}\text{Ga}) = \frac{\frac{3}{2} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34}}{5 \cdot 10^{-27} \cdot 2,02} 1,5 \cdot 10^6 \text{ T} = 146 \text{ mT}.$$

$$B_{\text{res}}(^{71}\text{Ga}) = \frac{\frac{3}{2} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34}}{5 \cdot 10^{-27} \cdot 2,56} 1,5 \cdot 10^6 \text{ T} = 115 \text{ mT}.$$

$$B_{\text{res}}(^{75}\text{As}) = \frac{\frac{3}{2} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34}}{5 \cdot 10^{-27} \cdot 1,44} 1,5 \cdot 10^6 \text{ T} = 205 \text{ mT}.$$

Ein Vergleich mit dem 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

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

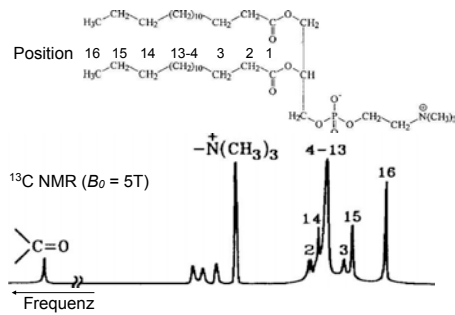


Abbildung 2.14: ^{13}C NMR Spektrum und Struktur des entsprechenden Moleküls. Die Zahlen bezeichnen die einzelnen Kerne.

viele wie unterscheidbare Kerne in der Probe vorhanden sind.

Abb. 2.14 zeigt als Beispiel ein typisches ^{13}C NMR Spektrum eines organischen Moleküls, 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 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, wobei die Resonanzfrequenzen derjenigen Kerne, deren Umgebung ähnlich ist, sich nur wenig unterscheiden. So sind in diesem Beispiel die Resonanzen der Kerne an den Positionen 4-13 praktisch nicht unterscheidbar.

Dies ist einer der wichtigsten Aspekte der NMR: sie erlaubt eine Unterscheidung von Atomen aufgrund ihrer Position in einem Molekül. Bei den ersten Experimenten konnte das nicht beobachtet werden; erst als die Homogenität der verwendeten Magnete gut genug war, wurden diese Aufspaltungen sichtbar. Historisch wurde dieser Effekt 1950 von 2 Arbeitsgruppen unabhängig voneinander erstmals beschrieben [4, 17].

Aus dem Auftreten von mehreren Resonanzfrequenzen folgt, dass die Energieaufspaltung doch nicht für

jeden ^{13}C Kern die Gleiche ist. Bei dieser Art der Verschiebung der Resonanzfrequenz findet man experimentell folgende Fakten:

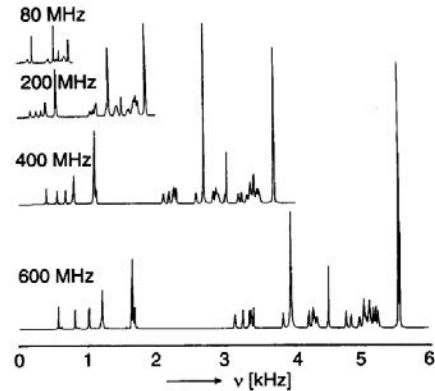


Abbildung 2.15: ^1H NMR Spektren des Peptids Gramicidin in unterschiedlich starken Magnetfeldern.

- 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 deshalb in ppm (parts per million) angegeben.

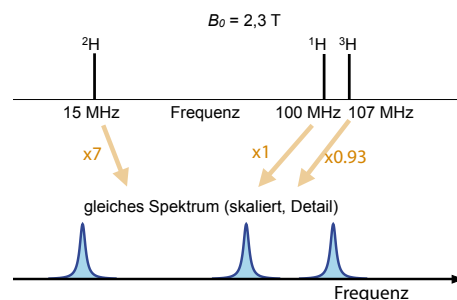


Abbildung 2.16: Vergleich der Spektren unterschiedlicher Isotope des Wasserstoffs.

- Vergleicht man unterschiedliche Isotope der gleichen Ordnungszahl (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}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 dieser experimentellen Befunde ist die Folgende: In die Formel $\Delta\mathcal{E} = h\gamma B$ 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.

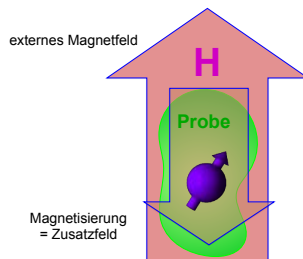


Abbildung 2.17: Lokale Modifikation der Magnetfeldstärke.

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 :

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

Das Vorzeichen ist so gewählt, dass ein positives σ einer Abschwächung des Feldes entspricht, also einem diamagnetischen Effekt. Dies wird als Abschirmung bezeichnet. Im Allgemeinen ist $\underline{\underline{\sigma}}$ 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 neun Elementen der 3×3 Matrix sind nur 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. Der Tensor wird somit zu einem Vielfachen der Einheitsmatrix;

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sigma \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

und man benötigt nur einen skalaren Parameter σ für die Beschreibung.

Da man nie nackte Kerne beobachtet, findet man immer einen Effekt der Hüllenelektronen. Es ist deshalb nicht möglich, ihren Beitrag absolut zu quantifizieren. 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. Abb. 2.18 zeigt die Struktur dieses Moleküls, welches mehrere Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthält, die jeweils identische Umgebung besitzen und deshalb identische Signale liefern.

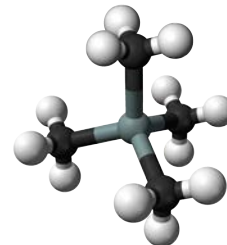


Abbildung 2.18: Struktur von Tetramethyl-Silan (TMS).

Man definiert die relative chemische Verschiebung einer Resonanz x als

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

Eine äquivalente Definition ist

$$\delta_x = \frac{\omega_x - \omega_{TMS}}{\omega_{TMS}} \cdot 10^6,$$

mit ω den Resonanzfrequenzen der entsprechenden Kerne.

2.2.3 Phänomenologische Übersicht

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.

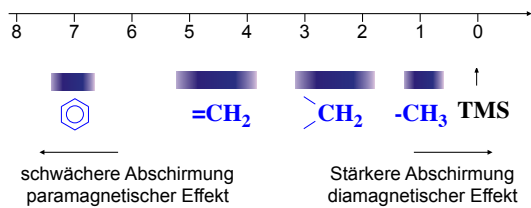


Abbildung 2.19: Übersicht über die wichtigsten Bereiche der chemischen Verschiebung von ^1H .

Als Beispiel betrachten wir die wichtigsten Bereiche für Wasserstoff (\rightarrow Abb. 2.19). Man findet

- CH_3 : ~ 1 ppm Entschirmung gegenüber TMS
- CH_2 : $\sim 2-3$ ppm
- $=\text{CH}$: $\sim 4-5$ ppm
- aromatische CH : ~ 7 ppm

Da man NMR Spektren ursprünglich aufgenommen hat, indem man die Absorption eines RF Feldes mit konstanter Frequenz als Funktion des Magnetfeldes aufzeichnete, 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 zeigt Abb. 2.20 dasjenige von Ethylbenzol, zusammen mit der Struktur des Moleküls, welches drei unterschiedliche Arten von Protonen enthält. Die

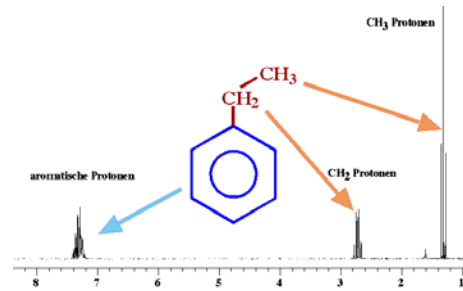


Abbildung 2.20: ^1H -NMR Spektrum von Ethylbenzol in CDCl_3 .

niedrigste chemische Verschiebung besitzen immer die Methylgruppen; bei ca. 2.8 ppm findet man die Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$), während die Signale der aromatischen Protonen (in der Struktur nicht eingezeichnet) bei > 7 ppm erscheinen.

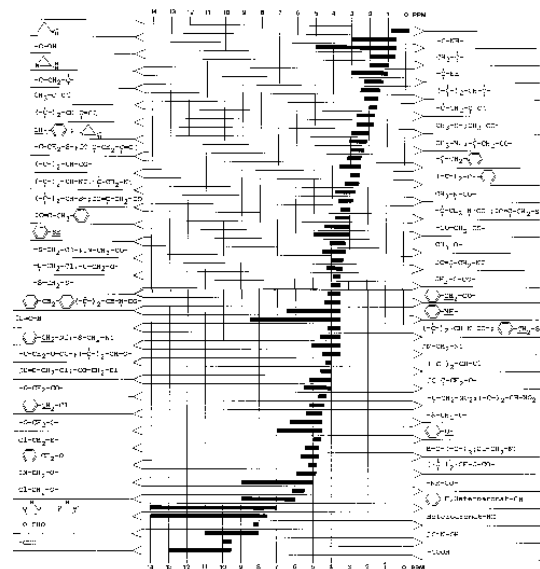


Abbildung 2.21: Übersicht über die Bereiche der chemischen Verschiebung von ^1H . [16]

Wie in Abb. 2.21 gezeigt, kann man noch sehr viel detailliertere Regeln aufstellen. In der Tabelle sind die wichtigsten Bereiche 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

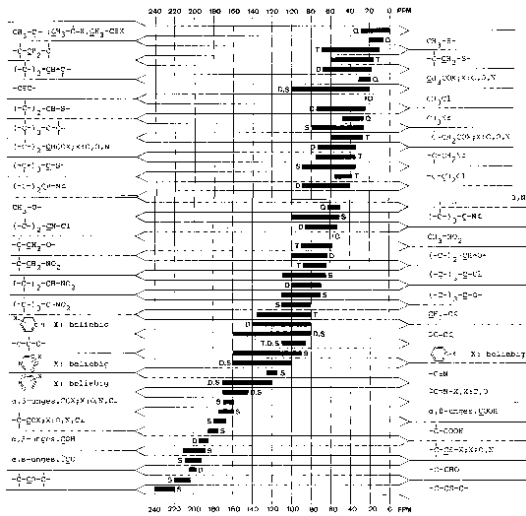


Abbildung 2.22: Chemische Verschiebung: Bereiche für ^{13}C [16].

te stärker als bei den Protonen. Auch hier erscheinen die Methylgruppen bei kleinen Verschiebungen, Kerne in aromatischer Umgebung bei großen Verschiebungen.

2.2.4 Qualitative Theorie der chemischen Verschiebung

Eine quantitative Theorie der chemischen Verschiebung ist sehr aufwendig. Die grundlegende Arbeit dazu stammt von Ramsey [20]. 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

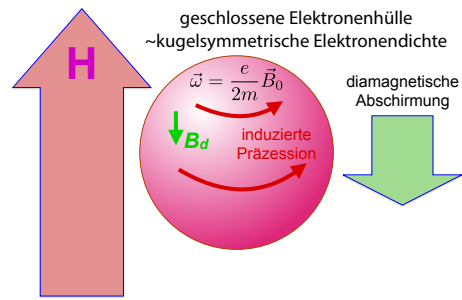


Abbildung 2.23: Diamagnetische Abschirmung.

keit gegeben ist durch das Bohr'sche Magneton:

$$\begin{aligned} \vec{\omega} &= \frac{e}{2m_e} \vec{B}_0 = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ AsVs}}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg m}^2} \\ &= 8,8 \cdot 10^{10} \frac{\text{Js}}{\text{kg m}^2} = 8,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

in einem Feld $B_0 = 1 \text{ T}$ beträgt die Frequenz $\omega/2\pi = 14 \text{ GHz}$. Der resultierende Kreisstrom der Elektronen mit Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ erzeugt ein zusätzliches Magnetfeld

$$\vec{B}_d = -\mu_0 \frac{e}{3m_e} \vec{B}_0 \int_0^\infty r \rho(r) dr. \quad (2.2)$$

Das von den Elektronen erzeugte Zusatzfeld ist somit dem äußeren Feld entgegen-gerichtet, 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 Lenz'schen Regel ist dieser Beitrag zur chemischen Verschiebung diamagnetisch, d.h. $\sigma > 0$.

Im Integralkern von Gleichung (2.2) wird die Ladungsdichte mit dem Abstand r vom Atomkern multipliziert. Dies bedeutet, dass die chemische Verschiebung einerseits mit der Anzahl der Elektronen zunehmen sollte (ρ nimmt zu), andererseits mit deren Abstand r vom Kern. Sowohl die Anzahl der Elektronen wie auch der mittlere Kernabstand nehmen mit der Ordnungszahl der Atome zu. Es wäre deshalb zu erwarten, dass die diamagnetische Abschirmung und der Bereich der chemischen Verschiebung mit der Ordnungszahl stark zunimmt. Experimentell findet man für die Bereiche der chemischen Verschiebung für einige Kerne folgende Wertebereiche:

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

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.

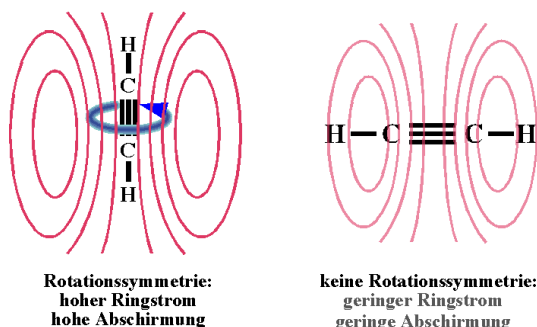


Abbildung 2.24: Ringstromeffekte am Beispiel von Acetylen.

Ein typisches Beispiel ist das Molekül Acetylen. Die Dreifachbindung zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen enthält relativ leicht bewegliche π -Elektronen. Unter dem Einfluss des äußeren Magnetfelds 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

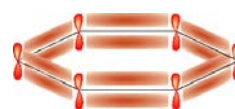


Abbildung 2.25: π -Elektronen im Benzolmolekül.

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.

2.2.5 Anisotropie

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

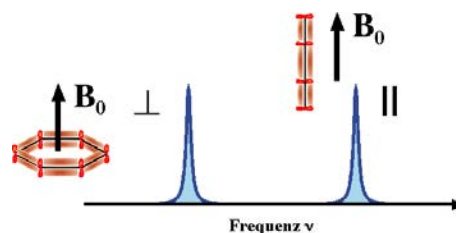


Abbildung 2.26: Anisotrope Abschirmeffekte von Benzol.

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:

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

Hier stellt \vec{B}_0 das äußere Magnetfeld dar. Der Tensor $\underline{\underline{\sigma}}$ 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. $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$.

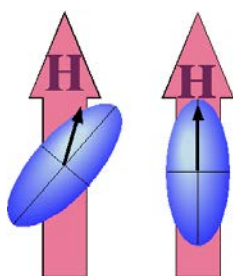


Abbildung 2.27: Allgemeine Orientierung des CS-Tensors (links) und Magnetfeld entlang einer Hauptachse (rechts).

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.



Abbildung 2.28: Ungefähre Lage und Orientierung des Tensors bei einer C-H Bindung.

Häufig kann man die Lage der Hauptachsen aufgrund der molekularen Symmetrie voraussagen. Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für Protonen ist die CH Bindung. Hier ist eine Hauptachse meist entlang der Bindung orientiert.

2.2.6 Allgemeine Orientierung

Mit Hilfe des Tensors der chemischen Verschiebung kann man die Resonanzfrequenz für beliebige Orientierungen des Magnetfeldes berechnen. Dafür verwendet man am besten ein Koordinatensystem, dessen Achsen mit den Hauptachsen des CS Tensors zusammenfallen. Die Orientierung des Magnetfeldes in diesem Koordinatensystem wird durch die Polarwinkel θ und ϕ beschrieben.

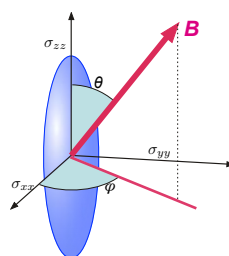


Abbildung 2.29: Orientierung des Magnetfeldes im Hauptachsensystem.

Um die allgemeine Winkelabhängigkeit herzuleiten, machen wir von der Tatsache Gebrauch, dass die durch den Tensor $\underline{\underline{\sigma}}$ und den Vektor \vec{v} definierte Bilinearform $\vec{v} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{v}$ unabhängig vom gewählten Koordinatensystem ist - in enger Analogie zu einem Skalarprodukt. Wir können also z.B. schreiben

$$\vec{v}^{Lab} \underline{\underline{\sigma}}^{Lab} \vec{v}^{Lab} = \vec{v}^{HAS} \underline{\underline{\sigma}}^{HAS} \vec{v}^{HAS}. \quad (2.3)$$

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

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

wobei der Einheitsvektor

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

die Orientierung des externen Magnetfeldes

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

charakterisiert. Das wichtigste Matricelement ist das Element σ_{zz}^{Lab} , welches das externe Magnetfeld an die z -Komponente des Spins koppelt.

Aus der Abb. 2.29 liest man ab, dass im Hauptachsensystem (HAS) des Tensors die Orientierung des B -Feld entsprechend durch

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

beschrieben werden kann. Die linke Seite von Gleichung (2.3) liefert die σ_{zz} -Komponente des Tensors,

$$\begin{aligned} \sigma_{zz}^{Lab} &= (0 \ 0 \ 1) \underline{\underline{\sigma}}^{Lab} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \vec{v}^{Lab} \underline{\underline{\sigma}}^{Lab} \vec{v}^{Lab}, \end{aligned}$$

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

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

liefert die rechte Seite von Gl. (2.3) das gesuchte Ergebnis,

$$\begin{aligned} \sigma(\theta, \varphi) &= \sigma_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \sigma_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \\ &\quad + \sigma_{zz} \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (2.4)$$

für die allgemeine Situation.

Der Tensor kann zerlegt werden in den isotropen, d.h. winkel-unabhängigen Anteil σ_{iso} und den anisotropen Anteil, der nach Subtraktion des isotropen Teils übrig bleibt. Der isotrope Anteil kann leicht aus der Spur des Tensors berechnet werden:

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

Dies ist auch derjenige Anteil, der bei isotroper Mittelung übrig bleibt, also z.B. bei Molekülen in isotropen Flüssigkeiten.

Ähnliche Abhängigkeiten wie für die chemische Verschiebung gelten auch für andere Wechselwirkungen, wie z.B. die Quadrupolwechselwirkung oder die Dipol-Dipol Wechselwirkung.

2.2.7 Axialsymmetrischer Tensor

Ein wichtiger Spezialfall ist der eines axialsymmetrischen Tensors, d.h. bei Rotationssymmetrie um eine Achse. Meist wird dafür die z -Achse verwendet, so dass auf Grund der Symmetrie $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ gelten muss. Damit reduziert sich der Ausdruck (2.4) für die chemische Verschiebung auf

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

d.h. die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel φ entfällt. Durch Subtraktion des isotropen Anteils σ_{iso} wird der verbleibende Tensor

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

spurfrei. Hier sind $\sigma_x = \sigma_{xx} - \sigma_{iso}$ und analog. Da die Spur verschwindet, gilt $2\sigma_x + \sigma_z = 0$ oder

$$\sigma_x = -\sigma_z/2.$$

Insgesamt liefert das die Orientierungsabhängigkeit

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

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, wobei die Amplitude der Variation von σ_z und von der Orientierung der Rotationsachse zur Hauptachse des Tensors abhängt. Da die Verschiebung nur von θ^2 abhängt, ist das Muster periodisch mit π .

Abb. 2.30 zeigt als Beispiel die experimentell gemessene chemische Verschiebung von ^{19}F in einem Kristall aus CF_3COOAg Molekülen der Struktur. Gemessen wurde die Resonanzfrequenz als Funktion der Orientierung [15]. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist von der gleichen Größenordnung wie der isotrope Mittelwert, in diesem Fall

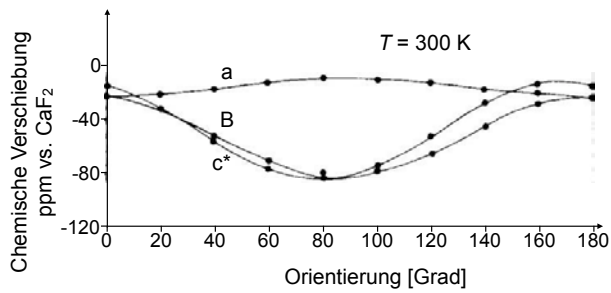


Abbildung 2.30: Rotationsplot: Linienpositionen in einem CF_3COOAg Einkristall als Funktion des Rotationswinkels [15].

im Bereich von 100 ppm. Die Messung von solchen Rotationsplots dient u. a. der Zuordnung der Resonanzlinien und der Bestimmung der Hauptwerte und Hauptachsen des Tensors.

2.2.8 NMR in Ferromagneten

Am stärksten wird das lokale Magnetfeld geändert wenn der Kern sich in einem Ferromagneten befindet. In diesem Fall ist die Resonanzfrequenz nicht mehr proportional zum äußeren Magnetfeld, sondern sie wird in erster Linie durch die Magnetisierung bestimmt. Damit kann auch im Nullfeld die Resonanzfrequenz schon recht hoch sein.

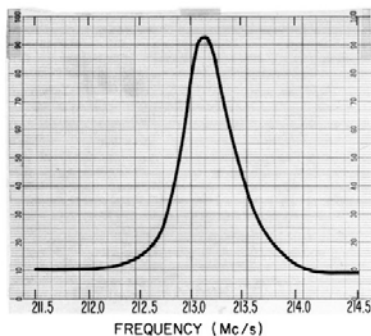


Abbildung 2.31: NMR Spektrum von ^{59}Co in Kobalt Metall ohne äußeres Magnetfeld [12].

Abbildung 2.31 zeigt als Beispiel das NMR Spektrum von ^{59}Co in Kobalt Metall [12]. Es wurde ohne äußeres Magnetfeld gemessen. Die Reso-

nanzfrequenz von 213 MHz entspricht einem Magnetfeld am Ort des Kerns von 21,3 T. Besser kann man dieses starke Feld als direkte Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron (Hyperfein-Wechselwirkung) verstehen. Dies wird in Kapitel 2.4.4 genauer diskutiert.

2.2.9 Knight Shift

Den Effekt der Hyperfein-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern in einem Metall kann man auch in Metallen ohne magnetische Ordnung beobachten. In diesem Fall sind die Verschiebungen wieder proportional zur Stärke des externen Feldes. Hier handelt es sich jedoch nicht um die bisher diskutierte diamagnetische Abschirmung, sondern hier spielt die Hyperfeinwechselwirkung mit ungepaarten Elektronen oder mit den s-Wellen-Anteilen von Leitungselektronen die dominante Rolle.

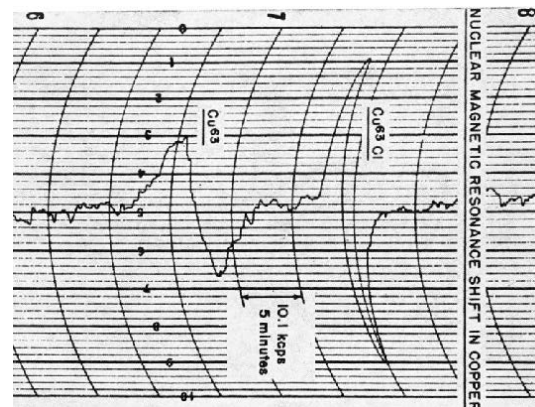


Abbildung 2.32: Originalmessung des Knight-Shifts in Kupfer.

Diese Verschiebung der Resonanzfrequenzen wird nach dem Entdecker Knight-Shift genannt [14]. Sie entspricht der gemittelten Wechselwirkung der Kernspins mit einem polarisierten aber rasch relaxierenden Bad von Elektronenspins. Abb. 2.32 zeigt die Original-Messung von Knight, in der er die Kupfer-Resonanz im Metall mit der entsprechenden Linie in CuCl (einem Dielektrikum) vergleicht. Wie in diesem Beispiel gezeigt, steigt dadurch die Resonanzfrequenz in einem Metall gegenüber einem Dielek-

trikum stark an. Der Knight-Shift

$$K = \frac{V_x - V_{ref}}{V_{ref}}$$

ist nicht nur proportional zum Feld, sondern auch weitgehend temperaturunabhängig. Außerdem steigt er normalerweise mit der Ordnungszahl stark an, wie in der folgenden Tabelle gezeigt.

	⁷ Li	⁶³ Cu	¹⁰⁵ Pd	¹⁰⁹ Hg
K=	0,025%	0,25%	-3%	2,5%

Bis einige wenige Ausnahmen ist der Knight Shift positiv, d.h. er erhöht die Resonanzfrequenz, was einem paramagnetischen Effekt entspricht. Der absolute Wert hängt natürlich davon ab, welches Material für die Referenz v_{ref} gewählt wird.

Diese Befunde lassen sich verstehen, wenn man den Pauli'schen Paramagnetismus der Leitungselektronen zu Grunde legt. Das magnetische Moment eines Leitungselektrons ist

$$\mu = \mu_B g S = 2,0023 \cdot \frac{1}{2} \cdot \mu_B \approx \mu_B.$$

Hier wurde für den Landé Faktor g der Wert für freie Elektronen verwendet.

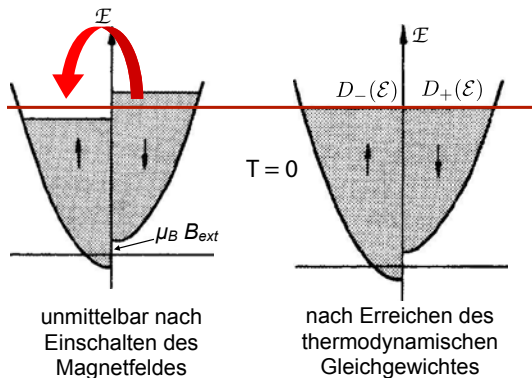


Abbildung 2.33: Pauli-Paramagnetismus von Leitungselektronen.

In einem teilweise gefüllten Band eines Metalls sind beide Spin-Orientierungen gleich wahrscheinlich, so lange kein Magnetfeld anliegt. Ein Magnetfeld verschiebt jedoch die Energien der Zustände in Abhängigkeit von der Spin-Orientierung, wie in Abb. 2.33

gezeigt. Durch die Angleichung der Fermi-Niveaus in den beiden Teilbändern steigt die Zahl der Elektronen mit der energetisch günstigeren Orientierung parallel zum Magnetfeld. Die in Abb. 2.33 zur Illustration gezeigte Relativverschiebung des Spin-up-gegenüber dem Spin-down-Teilband ist jedoch stark übertrieben. Das Verhältnis von magnetischer Energie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m &= \mu_B B \approx 9,27 \cdot 10^{-24} \cdot 5 \text{ J} = 4,6 \cdot 10^{-23} \text{ J} \\ &= 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \end{aligned}$$

beträgt in einem Feld von 5 T lediglich $3 \cdot 10^{-4}$ eV, d.h. das $\approx 10^{-4}$ -fache der Fermi-Energie. Für das freie Elektronengas (der Dichte n) erhalten wir eine temperaturunabhängige Magnetisierung

$$M_e = \delta n \cdot \mu_B = D(\mathcal{E}_F) \cdot \mu_B B_0 \cdot \mu_B.$$

Die Pauli'sche Spinsuszeptibilität ergibt sich daraus durch Division durch das externe Magnetfeld:

$$\chi_{Pauli} = \frac{\mu_0 M_e}{B_0} = \mu_0 \mu_B^2 \cdot D(\mathcal{E}_F).$$

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.

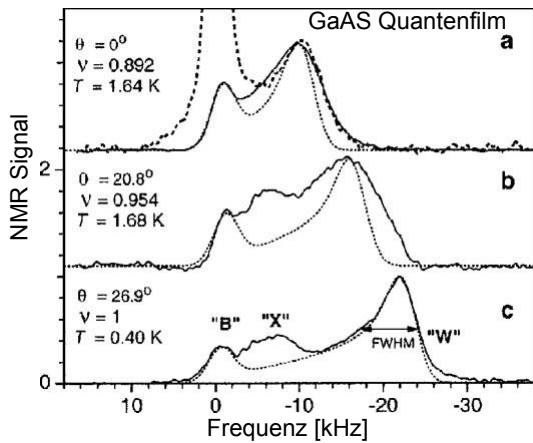


Abbildung 2.34: Knight-Verschiebung in GaAs Quantenfilmen [13].

2.2.10 Knight-Shift in Halbleitern

Auch in Halbleitern treten Knight-Shifts auf, allerdings wesentlich kleinere als in Metallen, da die Elektronendichte geringer ist. Abb. 2.34 zeigt als Beispiel Messungen des Knight-Shifts in GaAs, 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.

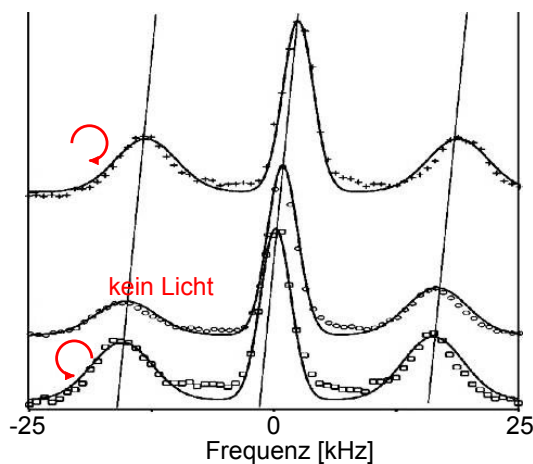


Abbildung 2.35: Knight-Shift durch optische generierte Elektronenspins in GaAs.

Werden die Elektronen durch die Absorption von Photonen erzeugt, so kann man sie mit unterschiedlicher Spin-Orientierung erzeugen. Dadurch sind die Leitungselektronen nicht mehr im thermischen Gleichgewicht und können eine sehr viel höhere Spin-Polarisation aufweisen. Damit ändert sich auch das Vorzeichen der Knight-Verschiebung [6]. Abb. 2.35 zeigt einige Spektren von GaAs, bei denen die Probe mit rechts oder links polarisiertem Licht oder gar nicht bestrahlt wurde. Die beobachtete Verschiebung ist in guter Näherung proportional zur berechneten Spindichte der Leitungselektronen.

2.3 Quadrupolwechselwirkung

2.3.1 Phänomenologie

Der Begriff "magnetische Resonanz" legt nahe, dass nur magnetische Wechselwirkungen relevant sind. 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.

IA																	VIIIA
H	IIA	Spin = 1/2										Spin > 1/2				He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	III A	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Rd	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Abbildung 2.36: Übersicht über Atome mit einem Kernspin.

Diese Quadrupolwechselwirkung tritt auf, wenn der Spin des Kerns $I > 1/2$ beträgt. Dies gilt zwar nicht für die bisher meist diskutierten Kerne ^1H und ^{13}C , aber für die große Mehrheit aller Kerne, wie die

Übersicht über das Periodensystem in Abb. 2.36 zeigt.

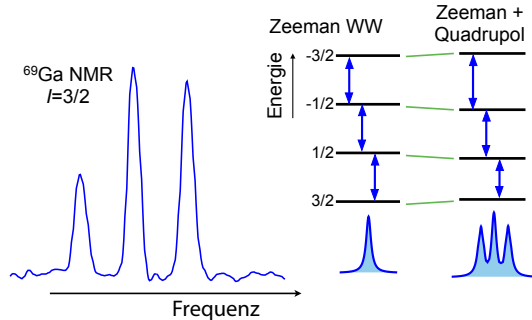


Abbildung 2.37: Aufspaltung der Resonanzlinie von ^{69}Ga in GaAs auf Grund der Quadrupolwechselwirkung.

Ein Beispiel für den Effekt der Quadrupolkopplung ist die Aufspaltung der Resonanzlinien von Gallium und Arsen, die für die Aufspaltung der Resonanzlinien im Spektren von GaAs verantwortlich ist (siehe Abb. 2.37). Diese Aufspaltung (gemessen in Frequenzeinheiten) 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 $m_I \leftrightarrow m_I \pm 1$ für den betreffenden Spin, wie in Abb. 2.37 rechts gezeigt. Auch ohne ein statisches Magnetfeld haben in solchen Systemen die unterschiedlichen Spinzustände unterschiedliche Energien. Der Betrag der Aufspaltung hängt ab vom Kern und von der Umgebung.

2.3.2 Elektrostatische Energie des Kerns

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

Dafür wird der Kern als eine Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ beschrieben. In einem äußeren Potenzial $V(\vec{r})$ ist seine Energie gegeben durch das Integral

$$\mathcal{E} = \iiint V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}.$$

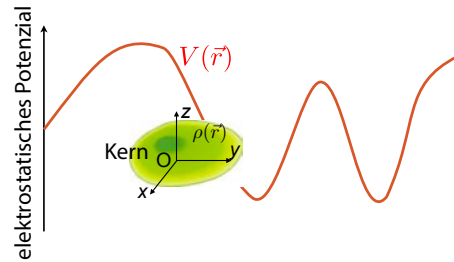


Abbildung 2.38: Elektrostatisches Potenzial des Kerns.

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

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} V_{\alpha}(0) x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(0) x_{\alpha} x_{\beta} + \dots$$

Hier ist $x_{\alpha}, x_{\beta} = x, y, z$ und

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

stellen die erste und zweite Ableitung des Potentials nach den Koordinaten x_{α} und damit das elektrische Feld V_{α} , resp. dessen Gradienten $V_{\alpha\beta}$ dar. Während das Feld ein Vektor ist, also 3 Komponenten besitzt, besteht der Feldgradient aus 3×3 Komponenten. Er wird deshalb 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 und wir deshalb nur den ersten nicht verschwindenden Term betrachten müssen.

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, $V_{\alpha} = 0$. Somit können wir die Wechselwirkungsenergie schrei-

ben als

$$\mathcal{E} = V(0) \iiint \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(0) \iiint \rho(\vec{r}) x_{\alpha} x_{\beta} d\vec{r} \quad (2.5)$$

Der erste Term

$$\mathcal{E}^{(0)} = V(0) \iiint \rho(\vec{r}) d\vec{r} = V(0) Z e$$

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. Wir konzentrieren uns daher auf den zweiten Term. Hier ist $V_{\alpha\beta}$ ein symmetrischer und spurloser Tensor, d.h. $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$ und $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Der erste Punkt folgt aus der Tatsache, dass in einem konservativen Potential die zweiten Ableitungen nicht von der Reihenfolge der Ableitungen abhängt. Die Spurfreiheit folgt aus der Laplace-Gleichung: die Spur des Tensors ist gleich der Divergenz des elektrischen Feldes und somit gegeben durch die eingeschlossene Ladung. Befinden sich im betrachteten Volumen keine Ladungen, muss die Spur somit verschwinden. Die Voraussetzung kann hier als erfüllt betrachtet werden, weil das Volumen infinitesimal klein ist.

2.3.3 Quadrupolmoment

Der zweite Term in Gleichung (2.5) enthält einen Beitrag, der nicht von der Orientierung abhängt. Wir finden ihn durch Summation über die Diagonalelemente:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \iiint \rho(\vec{r}) x_{\alpha}^2 d\vec{r} &= \iiint \rho(\vec{r}) (x^2 + y^2 + z^2) d\vec{r} \\ &= \iiint \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r}. \end{aligned}$$

Dieser Term verschiebt alle Energien um den gleichen Betrag, unabhängig von der Orientierung des Kerns. Er interessiert uns deshalb im Folgenden nicht. Wir eliminieren ihn, indem wir den Integranden entsprechend korrigieren:

$$\iiint \rho(\vec{r}) (x_{\alpha} x_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} r^2) d\vec{r}.$$

Dieser korrigierte Term 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

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

Man verifiziert, dass die Spur dieses Ausdrucks verschwindet:

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

Prinzipiell existieren 9 Matrixelemente $Q_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$); 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 zu werden, wie bei jedem irreduziblen Tensor zweiter Stufe. Das bekannteste Beispiel dafür sind die d -Orbitale, mit $\ell = 2, m_{\ell} = -2..2$.

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

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \iiint \rho(\vec{r}) (x_{\alpha} x_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} r^2) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dies ist die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments Q mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor V . Vereinfacht wird sie als Quadrupolwechselwirkung bezeichnet. Das Quadrupolmoment ist eine Eigenschaft des Kerns, der Feldgradient eine Eigenschaft der Umgebung. Die Herleitung und auch Gleichung (2.6) verwenden kartesische Koordinaten. In vielen Fällen ist es jedoch vorteilhaft, irreduzible Tensoren zu verwenden. In diesem Fall reduziert sich die Summe von 9 auf 5 Terme.

Offensichtlich verschwindet dieser Beitrag zur Gesamtenergie, wenn der Feldgradient V 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.

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.

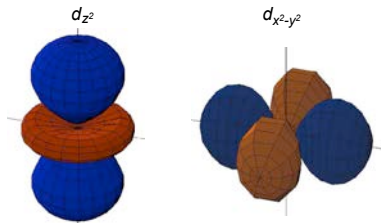


Abbildung 2.39: Komponenten des Feldgradiententensors.

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 $d_{x^2-y^2}$.

2.3.4 Modellsystem

Um den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Energie des Kerns darzustellen, betrachten wir ein Modell aus diskreten Punktladungen. Wir verwenden hier ein Modellsystem aus sechs Punktladungen q , welche auf den Koordinatenachsen liegen. Sie können z.B. als Platzhalter für Ionen in einem Kristall dienen.

Auf der z -Achse sei der Abstand vom Ursprung a , auf den x - und y -Achsen b . Für $a = b$ bildet die An-

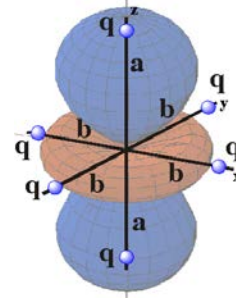


Abbildung 2.40: Punktladungsmodell für die Umgebung.

ordnung somit ein reguläres Oktaeder, für $a \neq b$ ist es entlang der z -Achse gestreckt. Die entspricht in etwa der Umgebung eines Kerns in einem kristallinen Festkörper geeigneter Symmetrie.

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

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

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

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

Damit erhalten wir für

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{3(x-b)^2}{[(x-b)^2 + y^2 + z^2]^{5/2}} - \frac{1}{[(x-b)^2 + y^2 + z^2]^{3/2}} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{3(x+b)^2}{[(x+b)^2 + y^2 + z^2]^{5/2}} - \frac{1}{[(x+b)^2 + y^2 + z^2]^{3/2}} \\
 & + \frac{3x^2}{[x^2 + (y-b)^2 + z^2]^{5/2}} - \frac{1}{[x^2 + (y-b)^2 + z^2]^{3/2}} \\
 & + \frac{3x^2}{[x^2 + (y+b)^2 + z^2]^{5/2}} - \frac{1}{[x^2 + (y+b)^2 + z^2]^{3/2}} \\
 & + \frac{3x^2}{[x^2 + y^2 + (z-a)^2]^{5/2}} - \frac{1}{[x^2 + y^2 + (z-a)^2]^{3/2}} \\
 & + \left. \frac{3x^2}{[x^2 + y^2 + (z+a)^2]^{5/2}} - \frac{1}{[x^2 + y^2 + (z+a)^2]^{3/2}} \right\}.
 \end{aligned}$$

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

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

2.3.5 Symmetrie

Da wir ein axial symmetrisches System betrachten, muss gelten

$$V_{yy}|_0 = V_{xx}|_0.$$

Außerdem verschwindet die Spur des Tensors (siehe oben),

$$\begin{aligned}
 V_{xx}(0) + V_{yy}(0) + V_{zz}(0) &= 2V_{xx}(0) + V_{zz}(0) \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Somit muss

$$V_{zz}|_0 = -2V_{xx}|_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4}{a^3} - \frac{4}{b^3} \right).$$

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

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. 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.

2.3.6 Spektren

Wir betrachten hier nur die ‘‘Hochfeldnäherung’’, also den Fall, dass die Quadrupolwechselwirkung deutlich schwächer ist als die Zeeman-Wechselwirkung. Die Quadrupolwechselwirkung erzeugt eine Verschiebung der Energien, welche proportional zum Quadrat der magnetischen Quantenzahl m ist. Der Hamiltonoperator wird damit

$$\mathcal{H} = \omega_L I_z + q(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)).$$

Der Term $I(I+1)/3$ sorgt dafür, dass die Spur des Quadrupolbeitrags verschwindet. Die Kopplungskonstante q ist proportional zum Feldgradiententensor und hängt ab von der Orientierung des Magnetfeldes gegenüber dem Quadrupoltensor. Die Zustände werden damit um

$$\delta \mathcal{E} = q(m^2 - \frac{1}{3}I(I+1))$$

verschoben. Im Fall von $I = 3/2$ erhalten wir

$$\delta \mathcal{E}(I = 3/2) = q(m^2 - \frac{5}{4}) = q(1, -1, -1, 1)$$

für $m = (-3/2, -1/2, 1/2, 3/2)$.

Die Energie der Zustände mit $m = \pm 3/2$ werden somit um q angehoben, die mit $\pm 1/2$ um den gleichen

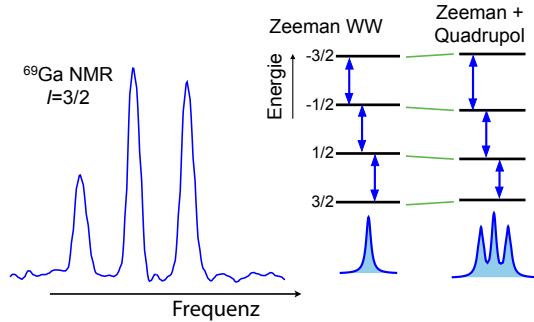


Abbildung 2.41: Spektrum eines Kerns $I = 3/2$ mit Quadrupolaufspaltung.

Betrag gesenkt (für $q > 0$). Dadurch wird die Frequenz des Übergangs $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ um $2q$ nach unten verschoben, die des Übergangs $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ bleibt gleich, und diejenige des Übergangs $1/2 \leftrightarrow 3/2$ um $2q$ nach oben. Allgemein werden durch die Quadrupolwechselwirkung die NMR Übergänge in $2I$ Übergänge aufgespalten, wobei die Abstände zwischen den Linien für alle gleich sind. Bei halbzahligen Spins wird der Übergang $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ nicht verschoben.

2.4 Spin-Spin Wechselwirkungen

2.4.1 Phänomenologie

Die bisher diskutierten Wechselwirkungen fanden zwischen Spins und magnetischen oder elektrischen Feldern statt. 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 zunächst anhand des HD Moleküls eingeführt werden. Abb. 2.42 zeigt die Spektren von Protonen und Deuteronen in einem HD-Molekül. 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

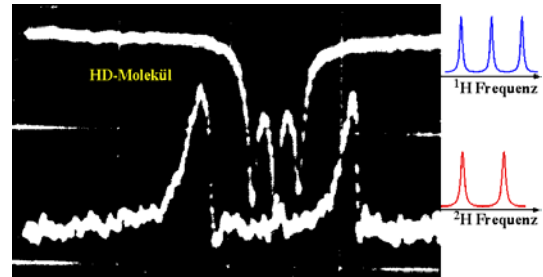


Abbildung 2.42: ^1H - und ^2H NMR Spektrum des HD Moleküls.

Aufspaltung nicht auf unterschiedliche chemische Verschiebungen zurückzuführen sein. Die Spektren wurden in isotroper Umgebung aufgenommen, die Aufspaltungen sind also nicht auf Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen. Feldabhängige Messungen zeigen, dass die Aufspaltungen konstant sind in Frequenzeinheiten. Man findet sie nur dann, wenn die Spins nicht isoliert sind, sondern in räumlicher Nähe zu anderen Spins befinden.

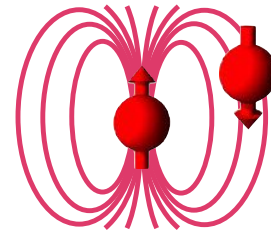


Abbildung 2.43: Das Dipolfeld eines Spins wirkt auf einen Nachbarspin.

Es handelt sich hier offenbar um Wechselwirkungen zwischen den Spins. Wie in Abb. 2.43. gezeigt, kann man diese Wechselwirkung als ein zusätzliches Magnetfeld verstehen, welches von einem Spin erzeugt wird und am Ort des anderen Kerns das äußere Magnetfeld verstärkt oder abschwächt.

Damit kann man die Aufspaltungen anhand eines einfachen Modellsystems verstehen, wie in Abb. 2.44 gezeigt. Das relevante System ist ein Paar von Spins $1/2$, welche als A und X bezeichnet werden (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

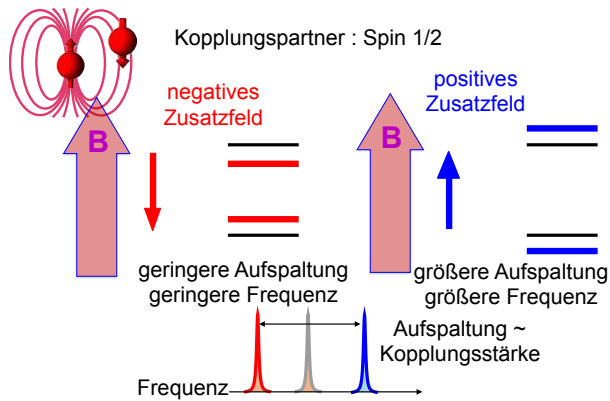


Abbildung 2.44: Energieverschiebungen durch das Zusatzfeld.

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. Unter normalen Bedingungen sind in einer Probe (fast) gleich viele Spins im \uparrow -Zustand wie im \downarrow -Zustand; man findet deshalb zwei Linien mit (fast) gleicher Amplitude.

Wir betrachten nun, wie dieses ‘‘Zusatzfeld’’ zustande kommt. Es existieren dafür zwei unterschiedliche Mechanismen, die Dipol-Dipol Wechselwirkung und die skalare Kopplung.

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

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

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

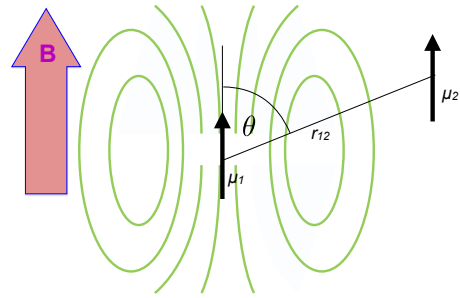


Abbildung 2.45: Dipol μ_1 erzeugt ein magnetisches Dipolfeld. Die Pfeile geben Betrag und Richtung dieses Feldes an.

selwirkungsenergie

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

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

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

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

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

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

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

Die Wechselwirkungsenergie hängt also ab von der relativen Orientierung der beiden Spins und ist invers proportional zur dritten Potenz des Abstandes.

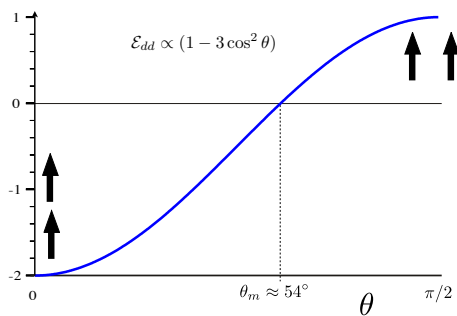


Abbildung 2.46: Orientierungsabhängigkeit der Dipol-Dipol Wechselwirkung.

Sie 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 $\theta_m \approx 54^\circ$ und erreicht bei senkrechter Orientierung einen um $-1/2$ skalierten Wert. Der isotrope Mittelwert verschwindet deshalb:

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

Dies bedeutet z.B., dass bei Molekülen, welche sich in isotroper Umgebung bewegen, die Dipol-Dipol Wechselwirkung im zeitlichen Mittel verschwindet.

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. Ohne Spin-abhängige Wechselwirkungen sind die Zustandsfunktionen der beiden Elektronenspins (\uparrow und \downarrow) identisch. Die Wechselwirkung mit dem Kernspin ist jedoch für die beiden Elektronen unterschiedlich.

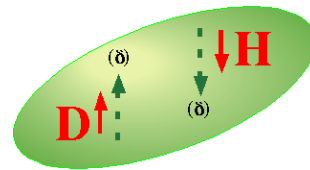


Abbildung 2.47: Indirekte Kopplung zwischen Kernspins über teilweise Polarisation der Bindungselektronen.

Dadurch wird die Spindichte der energetisch günstigeren Spin-Orientierung an der Stelle des Kerns etwas höher 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.

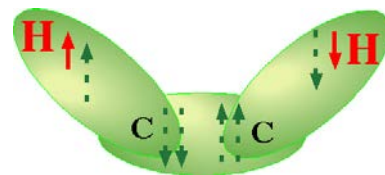


Abbildung 2.48: Indirekte Kopplung über 3 Bindungen.

Der gleiche Mechanismus kann auch über mehrere Bindungen wirken, da die Elektronen in den einzelnen Orbitalen durch Austausch-Wechselwirkung aneinander koppeln. Abbildung 2.48 zeigt das Prinzip für eine indirekte Kopplung zwischen 2 Wasserstoffkernen. Die Elektronen in der C-H-Bindung werden polarisiert und polarisieren ihrerseits die Elektronen in der C-C Bindung und diese wiederum diejenigen in der zweiten C-H-Bindung. Die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit der Zahl der Bindungen ab.

Die Kopplung ist im einfachsten Fall isotrop, d.h. ihre Stärke hängt nicht von der Orientierung des Moleküls gegenüber dem Magnetfeld ab. Die Energie der indirekten Spin-Spin Wechselwirkung hat dann die Form

$$\mathcal{E}_J = -J \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2.$$

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.








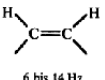

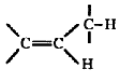
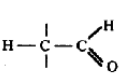

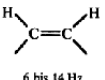

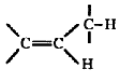
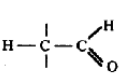

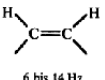

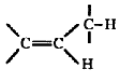
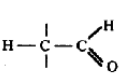
Kopplungstyp	Strukturelemente												
1J	<table border="0"> <tr> <td>C - C</td> <td>C - H</td> <td>H - H</td> </tr> <tr> <td>(30 bis 80 Hz)</td> <td>(120 bis 200 Hz)</td> <td>(280 Hz)</td> </tr> </table>	C - C	C - H	H - H	(30 bis 80 Hz)	(120 bis 200 Hz)	(280 Hz)						
C - C	C - H	H - H											
(30 bis 80 Hz)	(120 bis 200 Hz)	(280 Hz)											
geminal $^2J_{HH}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(-12) bis (-20) Hz</td> <td>0 bis 3,5 Hz</td> </tr> </table>			(-12) bis (-20) Hz	0 bis 3,5 Hz								
													
(-12) bis (-20) Hz	0 bis 3,5 Hz												
vicinal $^3J_{HH}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>2 bis 9 Hz</td> <td>6 bis 14 Hz</td> <td>11 bis 18 Hz</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>4 bis 10 Hz</td> <td>3 bis 7 Hz</td> <td></td> </tr> </table>				2 bis 9 Hz	6 bis 14 Hz	11 bis 18 Hz				4 bis 10 Hz	3 bis 7 Hz	
													
2 bis 9 Hz	6 bis 14 Hz	11 bis 18 Hz											
													
4 bis 10 Hz	3 bis 7 Hz												

Abbildung 2.49: Typische Werte für Kopplungskonstanten.

Abb. 2.49 zeigt den Wertebereich typischer J-gekoppelter Protonen, wobei die Wechselwirkung über zwei, bzw. drei Bindungen vermittelt wird [3]. Im H_2 Molekül ist die Kopplung mit 280 Hz deutlich am stärksten. Die J-Kopplung von direkt benachbarter Kohlenstoff-Atomen beträgt dem gegenüber nur ca. 30-80 Hz, abhängig von den weiteren Bindungspartnern.

2.4.4 Hyperfeinkopplung

Auch zwischen Elektronen und Kernen gibt es Kopplungen, wie bereits in der Physik IV diskutiert. Diese werden als Hyperfeinkopplung bezeichnet. Zur Hyperfein-Wechselwirkung trägt einerseits die magnetische Dipol-Dipol Kopplung bei, welche bereits für Kernspins diskutiert wurde, und zusätzlich die Fermi-Kontakt Wechselwirkung. Diese hat allgemein die Form

$$\mathcal{H}_{hf} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I}.$$

Die Kopplungskonstante $\mathbf{A} \propto g\mu_B\gamma|\Psi|^2$ hängt ab vom Produkt der beiden magnetischen Momente und von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort des Kerns. Sie ist dementsprechend am größten, wenn das Elektron sich in einem s-Orbital befindet. Sie ist im allgemeinen ein Tensor.

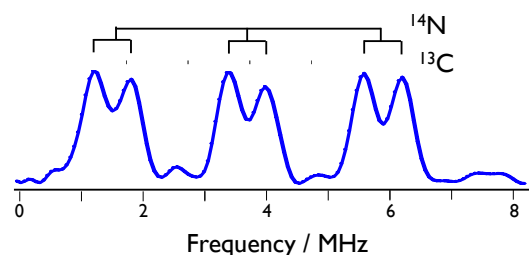


Abbildung 2.50: ESR Spektrum des Stickstoff-Leerstellen Zentrums (NV-Zentrum) im Diamant mit Hyperfeinkopplung zu einem ^{14}N und einem ^{13}C Kernspin.

Abb. 2.50 zeigt als Beispiel das ESR Spektrum des Stickstoff-Leerstellen Zentrums (NV-Zentrum) im Diamant. Dieses besitzt einen Elektronenspin ($S = 1$), welcher gut optisch detektiert werden kann. Er ist immer über die Hyperfein-Wechselwirkung an den Stickstoffkern gebunden (meist ^{14}N , $I = 1$), was zu einer Aufspaltung in drei Linien führt ($\Delta\nu = 2,1$ MHz). Im gezeigten Beispiel beobachtet man zusätzlich eine Kopplung an einen ^{13}C Kernspin ($I = 1/2$), was zu einer weiteren Verdopplung der Anzahl Resonanzlinien führt. Die Stärke der Kopplung nimmt mit dem Abstand ab. Für die Fermi-Kontakt Wechselwirkung ist die Abstandsabhängigkeit näherungsweise exponentiell, für Dipol-Dipol Kopplungen invers proportional zur dritten Potenz des Abstandes.