

# VORLESUNG

MAGNETISCHE  
RESONANZ

R. R. ERNST

WS 1996 / 97

## Literaturverzeichnis zur Vorlesung “Magnetische Resonanz”

WS 1997/1998

### 1. Allgemeine Einführung in NMR, ESR und NQR

A. Carrington, A.D. McLachlan: “Introduction to Magnetic Resonance”, Harper and Row, 1967 (266 S.), CHEMBIBL. *Gute Einführung für physikalische Chemiker, mit vielen Anwendungen, aber veraltet.*

C.P. Slichter: “Principles of Magnetic Resonance” 3rd ed., Springer, 1996 (655 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Eine der besten Darstellungen der theoretischen Grundlagen auf mäßigem Niveau, stark gegen Physik orientiert.*

### 2. Kernresonanz

#### 2.1 Allgemeine Grundlagen

A. Abragam: “Principles of Nuclear Magnetism”, Oxford, 1983 (599 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Beste und vollständigste Darstellung der theoretischen Grundlagen, auch für EPR nützlich.*

B. Cowan: “Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation”, Cambridge, 1997 (434 S.). *Etwas einseitiger, spezieller Blickwinkel.*

R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: “Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions”, Oxford, 1986 (610 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Theorie und Pulsmethodik.*

M. Goldman: “Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids”, Oxford, 1988 (280 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Gute Einführung ins quantenmechanische Rechenhandwerk für die Behandlung von Spinsystemen und Pulsexperimenten.*

R.K. Harris: “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View”, Longman, 1986 (256 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Gutes Buch für physikalisch-chemische Interesse.*

G.D. Mateescu, A. Valeriu: "2D NMR. Density Matrix and Product Operator Treatment", Solomon Press, 1993 (192 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Einführung in die rechnerische Behandlung der Kernresonanz auf verständlichem Niveau.*

## 2.2 NMR in flüssiger Phase

J.W. Akitt: "NMR and Chemistry: An Introduction to Modern NMR Spectroscopy", 3rd ed, Chapman, 1992 (272 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

Atta-ur-Rahman: "Nuclear Magnetic Resonance: Basic Principles", Springer, 1986 (358 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

Atta-ur-Rahman, M.I. Choudhary: "Solving Problems with NMR Spectroscopy", Academic Press, 1995, ETHICS.

D.M.S. Bagguley (ed.): "Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR, and Optics. A recognition of E.L. Hahn", Clarendon Press, 1992 (514 S.), ETHICS.

A. Bax: "Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids", Kluwer, 1982 (200 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

E. Breitmaier: "Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen. Ein kurzes Praktikum der NMR-Spektroskopie", Teubner, 1990 (267 S.).

D. Canet: "NMR-Konzepte und Methoden" (Springer-Lehrbuch), Springer, 1994 (245 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

W.R. Croasmun, R.M.K. Carlson (eds.): "Two-Dimensional NMR Spectroscopy. Applications for Chemists and Biochemists" (Methods in Stereochemical Analysis Series, vol. 9), 2nd ed., VCH, 1994 (914 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

A.E. Derome: "Modern NMR Techniques for Chemical Research" (Organic Chemistry Series, vol. 6), Pergamon Press, 1987 (300 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

T.C. Farrar, E.D. Becker: "Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Methods", Academic Press, 1971, CHEMBIBL, ETHICS.

R. Freeman: "A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance", Longman/Wiley, 1988 (312 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Nützliches Lesebuch zur Klärung einiger wichtiger Begriffe.*

H. Günther: "NMR-Spektroskopie. Eine Einführung", Thieme, 1973 (423 S.).

H. Günther: "NMR-Spektroskopie. Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen und C-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie" 3. Aufl., Thieme, 1991 (448 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

I.C. Hoch, A.S. Stern: "NMR Data Processing", Wiley, 1996 (196 S.), ETHICS. *Vor allem Fourier Transformation, Linear Prediction und Maximum Entropy Methoden.*

S.W. Homans: "A Dictionary of Concepts in NMR" (Biophysical Technique Series, vol. 1), rev. ed., Clarendon Press, 1995 (372 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger: "Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Grundlagen und Übersicht über die Experimente", Angew. Chem. **100**, 1988, S. 507-554.

E. Pretsch et al.: "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden" 3. Aufl., Springer, 1986, CHEMBIBL, ETHICS.

E. Pretsch et al.: "Aufgabensammlung zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", Springer, 1985 (161 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

J.K.M. Sanders, B.K. Hunter: "Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists", Oxford University Press, 1993 (314 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, E.C. Constable: "Modern NMR Spectroscopy: A Workbook of Chemical Problems", Oxford University Press, 1993 (128 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

D. Shaw: "Fourier Transformation NMR Spectroscopy" (Studies in Physical and Theoretical Chemistry Series), Elsevier, 1987 (344 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

R. Tycko (ed.): "Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics", Kluwer Academic Publishers, 1994 (550 S.). *Guter Sammelband über Methoden zur Untersuchung molekularer Dynamik.*

## 2.3 Spezielle Kerne in flüssiger Phase

S.A. Richards: "Laboratory Guide to Proton NMR Spectroscopy", Oxford, 1988 (229 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

E. Breitmaier, G. Bauer: "<sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie: Eine Arbeitsanleitung mit Übungen", Thieme, 1977 (401 S.), ETHICS.

E. Breitmaier, W. Voelter: "Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry" 3rd rev. ed., VCH, 1987 (515 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Experimentelle Technik und Anwendungen in der organischen Chemie.*

K. Pihlaja, E. Kleinpeter: "Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis" (Methods in Stereochemical Analysis), VCH, 1994 (379 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski: "NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen", 4 Bände; Band 1: "Grundlagen, Sauerstoff, Schwefel, Edelgase", 1991 (176 S.); Band 2: "<sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie", 1991 (176 S.); Band 3: "<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie", 1992 (248 S.); Band 4: "<sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie", 1994 (226 S.); Thieme, CHEMBIBL, ETHICS.

P.S. Pregosin: "Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance" (Studies of Inorganic Chemistry Series, vol. 13), Elsevier, 1991 (351 S.), ETHICS.

M. Witanowski, G.A. Webb: "Nitrogen NMR", Plenum, 1973 (403 S.), CHEMBIBL, ETHICS. <sup>14</sup>N- und <sup>15</sup>N-NMR: *Experimentelle Aspekte, Anwendungen in organischer und anorganischer Chemie.*

## 2.4 Biochemische Anwendungen

J. Cavanagh et al.: "Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice", Academic Press, 1995, ETHICS.

J.N.S. Evans: "Biomolecular NMR Spectroscopy", Oxford University Press, 1995 (444 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

J.L. Markley, S.J. Opella: "Biological NMR Spectroscopy", Oxford, 1997 (357 S.), ETHICS.  
*Nützlicher Sammelband.*

S.K. Sarkar, ed: "NMR Spectroscopy and its Applications to Biomedical Research", Elsevier, 1996 (387 S.), ETHICS. *Nützlicher Sammelband.*

K. Wüthrich: "NMR of Proteins and Nucleic Acids", Wiley, 1986 (292 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Standardbuch über Kernresonanz in der Molekularbiologie.*

## 2.5 Kernresonanz in flüssigen Kristallen

R.Y. Dong: "Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals", Springer, 1994 (260 S.), ETHICS.

J.W. Emsley, J.C. Lindon: "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents", Pergamon, 1975, CHEMBIBL, ETHICS.

## 2.6 Festkörper-Kernresonanz

G. Engelhardt, D. Michel: "High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", Wiley, 1988 (484 S.), ETHICS. *Reichhaltiges Buch für den Spezialisten.*

C.A. Fyfe: "Solid State NMR for Chemists", CFC Press, Ontario Canada, 1983 (592 S.).  
*Gutes Buch für Anwender der Festkörper-Kernresonanz.*

M. Goldman: "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", Oxford, 1970. *Grundlegende Behandlung der Prinzipien der Spindynamik im Festkörper.*

U. Haeberlen: "High Resolution NMR in Solids. Selective Averaging" (Advances in Magnetic Resonance Series, Supplement 1), Academic Press, 1976, CHEMBIBL, ETHICS.  
*Gute Beschreibung der Multipuls-Experimente.*

M. Mehring: "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids" (NMR, Basic Principles and Progress, vol. 11), Springer, 1976, CHEMBIBL, ETHICS. *Gute Übersicht über Theorie und Methoden der modernen Festkörperspektroskopie.*

K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess: "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", Academic Press, 1994 (465 S.), CHEMBIBL, ETHICS. *Gutes, modernes Buch besonders für Anwender im Polymerbereich.*

## 2.7 Biomedizinische Anwendungen, MRI, MRS (kleine Auswahl)

B. Blümich, W. Kuhn (eds.): "Magnetic Resonance Microscopy. Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine", VCH, 1992 (593 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

D.G. Gadian: "Nuclear Magnetic Resonance and its Application to Living Systems", Oxford, 1982 (197 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

P. Mansfield, P.G. Morris: "NMR Imaging in Biomedicine", Academic Press, 1982 (345 S.), ETHICS.

C.L. Partain et al.: "Magnetic Resonance Imaging" (Vol. 1: Clinical Principles, Vol. 2: Physical Principles and Instrumentation), Saunders, 1988.

## 3. Elektronenspinresonanz

### 3.1 Allgemeine Einführung, Theorie

N.M. Atherton: "Principles of Electron Spin Resonance", Ellis Horwood, 1993 (585 S.), ETHICS.

W. Gordy: "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", Wiley, 1980 (625 S.), ETHICS.

J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz: "Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", Wiley, 1994 (568 S.), CHEMBIBL, ETHICS.

### 3.2 ESR Technik und Anwendungen

L. Kevan, M.K. Bowman (eds.): "Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance", Wiley, 1990 (440 S.), ETHICS.

L. Kevan, L.D. Kispert: "Electron Spin Double Resonance Spectroscopy", (Wiley) Books on Demand, 1976, CHEMBIBL, ETHICS.

L. Kevan, R.N. Schwartz: "Time Domain Electron Spin Resonance", Wiley, 1979, ETHICS.

C.P. Poole: "Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques" 2nd ed., Wiley, 1983 (780 S.), ETHICS. *Eingehende Beschreibung von Bau und Betrieb von EPR Spektrometern, ohne Theorie oder Anwendung.*

C.P. Keijzers, E.J. Reijerse, J. Schmidt (eds.): "Pulsed EPR: A New Field of Applications", North Holland, 1989 (238 S.), ETHICS.

J.R. Pilbrow: "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance", Oxford, 1990 (717 S.), ETHICS.

A. Schweiger: "Electron Nuclear Double Resonance of Transition Metal Complexes with Organic Ligands" Structure and Bonding Series, vol. 51), Springer, 1982 (128 S.), ETHICS.

### 4. Elektrische Kernquadrupolresonanz

T.P. Das, E.L. Hahn: "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics" Supplement 1, Academic Press, 1958 (223 S.), ETHICS. *Gute Darstellung der Quadrupolresonanz.*

E.A.C. Lucken: "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press, 1969 (360 S.), ETHICS. *Messung, Berechnung und Interpretation der Quadrupolkopplungskonstante von Kernen in organischen und anorganischen Verbindungen.*

# INHALT

	Seite
1. EINLEITUNG	2 <i>1</i>
2. KLASSISCHE BEWEGUNGSGLEICHUNGEN	6
2.1 Drehimpuls und magnetisches Moment	6
2.2 Wechselwirkung mit Magnetfeld	8
2.3 Magnetisierung	10 <i>w1</i>
2.4 Bewegungsgleichungen des Magnetisierungsvektors	13
2.5 Phänomenologische Einführung der Relaxation	16
2.5.1 Longitudinale Relaxation	16
2.5.2 Transversale Relaxation	17
3. MESSTECHNIK DER MAGNETISCHEN RESONANZ	20 <i>2</i>
3.1 Rotierendes Koordinatensystem	25 <i>3</i>
3.2 Effekt von Radiofrequenz-Pulsen	28
3.3 Freier Induktionszerfall	32
3.4 Messung der longitudinalen Relaxationszeit	34
3.5 Messung der transversalen Relaxationszeit	35
4. MESSUNG CHEMISCHER AUSTAUSCHPHÄNOMENE MIT MAGNETISCHER RESONANZ	38 <i>4</i>
4.1 Modifizierte Bloch'sche Gleichungen	39 <i>w2</i>
4.2 Fourier-Experiment mit chemischem Austausch, Linienformanalyse	40
4.3 Zweidimensionale Austauschspektroskopie	47
5. QUANTENMECHANIK VON SPINSYSTEMEN	55 <i>4</i>
5.1 Matrixdarstellung von Spinoperatoren	58
5.2 Hamiltonoperator und Spinhamiltonoperator	63
5.3 Erwartungswert, Dichteoperator und Zeitevolution	66

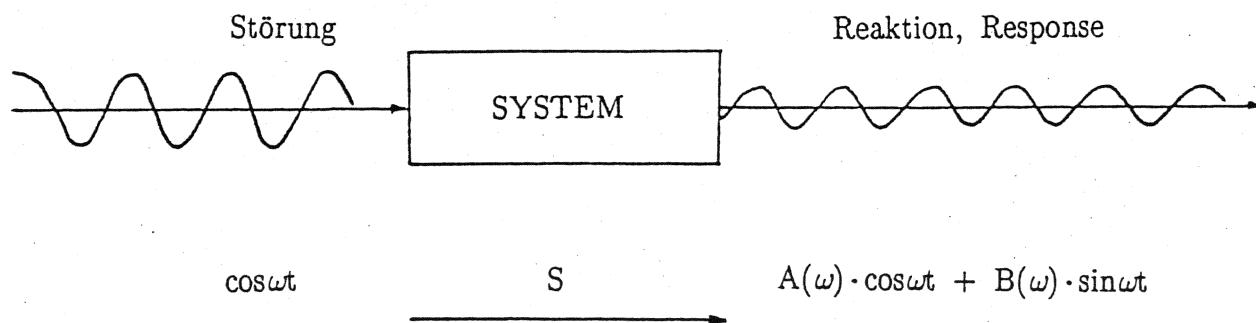
5 Wochen

6.	KERNRESONANZ IN FLUESSIGER PHASE	71
6.1	Kernspinmomente	71
6.2	Hamiltonoperator eines Kernspinsystems in flüssiger Phase	75
6.3	Verfahren zur Berechnung eines Spektrums	76
6.4	Spektrum eines Zweispin-Systems	78
6.5	Auswahlregeln	83
6.6	Spektren schwacher Kopplung	84
6.7	Spektren starker Kopplung	89
6.8	Kernspinsysteme mit Symmetrie	90
6.9	Symmetrie durch interne Bewegung	102
6.10	Interpretation der chemischen Verschiebung	106 <i>Weibraut</i>
6.10.1	Diamagnetische Abschirmung	107
6.10.2	Ringstrom-Effekte	112
6.10.3	Anisotroper Nachbareffekt	113
6.10.4	Paramagnetischer Effekt	115
6.11	Skalare Spin-Spin-Kopplung	117
7.	POLARISATIONS- UND KOHAERENZTRANSFER	123
7.1	Polarisationstransfer	125
7.2	2D Korrelationsspektroskopie	129
8.	RELAXATION	137
8.1	Longitudinale Relaxation	138
8.2	2D Kreuzrelaxationsspektroskopie	142
9.	ELEKTRONEN-PARAMAGNETISCHE RESONANZ IN FLUESSIGKEITEN	145
9.1	Analyse von EPR-Spektren in Lösung für $S=\frac{1}{2}$	146
9.2	Interpretation der Hyperfeinkopplungskonstanten	149

10.	MAGNETISCHE RESONANZ IN ANISOTROPEN MEDIEN	162	↓
10.1	Kernresonanz im Festkörper	162	
10.1.1	Magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung	162	2
10.1.2	Spektrum für 2 isolierte äquivalente Kerne	167	
10.1.3	Anisotrope chemische Verschiebung	171	1
10.1.4	Hochauflösende Kernresonanz im Festkörper	176	2
10.2	Kernresonanz in flüssigen Kristallen	182	
10.2.1	Kernresonanz in nematischen Lösungen	184	2
10.3	ESR in Festkörpern	188	
10.3.1	Anisotrope Hyperfeinkopplungen in organischen Radikalen	189	2
10.4	Elektrische Kernquadrupol–Resonanz	191	
10.4.1	Reine Quadrupol–Resonanz	193	2
10.4.2	Quadrupol–Effekte in hohen Magnetfeldern	196	
11.	MAGNETISCHE DOPPELRESONANZ	196	
11.1	Allgemeines Prinzip	196	2
11.2	Polarisations–Effekte	199	
11.2.1	Selektive Sättigung eines Überganges	199	
11.2.2	Sättigung aller Übergänge eines Spins	202	
11.3	Tickling–Effekte	204	
11.4	Entkopplungs–Effekte	205	

## 1. EINLEITUNG

Die Spektroskopie benutzt die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie zur Charakterisierung und Identifizierung molekularer Systeme. Hierzu wird die Antwort (Response) des Systems auf eine sinusoidale Störung beobachtet. Für ein lineares, zeitunabhängiges System erfolgt die Antwort mit der gleichen Frequenz wie die Störung, aber möglicherweise mit einer Phasenverschiebung:



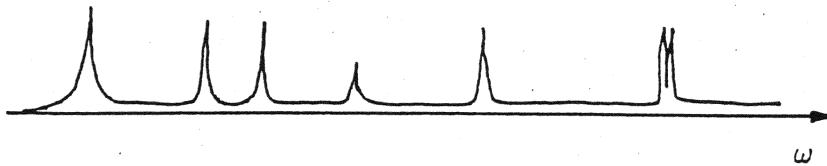
Die frequenzabhängigen Amplituden

$$A(\omega) = \text{In-Phase Komponente}$$

$$B(\omega) = \text{Ausser-Phase Komponente}$$

$$(A^2(\omega) + B^2(\omega))^{1/2} = \text{Betrag}$$

ergeben als Funktion von  $\omega$  aufgetragen ein Spektrum



Um ein molekulares System stören und eine Reaktion beobachten zu können, braucht es eine Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld. Diese Wechselwirkung kann elektrisch oder magnetisch sein:

### Elektrische Wechselwirkung

Wechselwirkungsenergie:  $E = - \vec{\mu}_{el} \cdot \vec{E}$   
 $\vec{\mu}_{el}$  = elektrisches Dipolmoment des Systems  
 $\vec{E}$  = elektrische Feldstärke des Strahlungsfeldes

- Beispiele:
- Elektronenspektroskopie
  - Vibrationsspektroskopie
  - Rotationsspektroskopie

### Magnetische Wechselwirkung

Wechselwirkungsenergie:  $E = - \vec{\mu}_{magn} \cdot \vec{B}$   
 $\vec{\mu}_{magn}$  = magnetisches Dipolmoment des Systems  
 $\vec{B}$  = magnetische Induktion (Feldstärke) des Strahlungsfeldes

- Beispiele:
- Kernresonanz, Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
  - Elektronenspinresonanz (ESR) oder besser Elektronen-paramagnetische Resonanz (EPR)
  - Kernquadrupolresonanz, Nuclear Quadrupole Resonance (NQR)

Die letzten drei Spektroskopien fasst man unter dem Begriff magnetische Resonanz zusammen. Sie bilden den Inhalt dieser Vorlesung.

Die magnetischen Wechselwirkungen sind ausserordentlich schwach:

Kernresonanz:  $\sim 0.2 \text{ J/mol}$ ,

Elektronen-paramagnetische Resonanz:  $\sim 4 \text{ J/mol}$ .

Die Wechselwirkungen sind deshalb chemisch meistens völlig irrelevant und haben für chemische Reaktivität keine Bedeutung. Umsomehr eignen sich diese schwachen Wechselwirkungen für Sonden oder Spione, die lokale molekulare Information sammeln können, ohne das molekulare System merklich zu stören. Magnetische Resonanz ist deshalb eine ideale (zer)störungsfreie analytische Methode. Die Bedeutung der magnetischen Resonanz ist ganz in ihrer analytischen Leistungsfähigkeit zu suchen.

### Praktische Bedeutung der Kernresonanz

Sie ist heute das wichtigste strukturanalytische Hilfsmittel des Chemikers und des Molekularbiologen mit unter anderem folgenden Anwendungen:

- Identifizierung reiner und gemischter chemischer Verbindungen mit Spektrum als "Finger-Print".
- Strukturbestimmung anorganischer, organischer und biologischer Moleküle durch detaillierte Analyse von Spektren in Lösung unter Verwendung von chemischer Verschiebung und Spin-Spin Kopplung.
- Bestimmung der dreidimensionalen Struktur (Konformation) von Molekülen unter Verwendung von Kreuzrelaxationsraten und von Spin-Spin Kopplungen (allgemein von Paarwechselwirkungen).
- Aufklärung von chemischer Reaktionsdynamik: Reaktionsraten und Mechanismen.
- Untersuchung der molekularen Struktur von Festkörpern, z.B. von Polymeren und von biologischen Membranen.
- Anwendung in der Medizin zur tomographischen Bildgebung: MR-Tomographie, und für detaillierte spektroskopische In-vivo-Studien.

Kernresonanz kann mit allen Kern-Isotopen durchgeführt werden, die einen Kernspin und damit ein kernmagnetisches Moment besitzen. Insbesondere von Bedeutung sind (etwa in dieser Reihenfolge)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^2\text{D}$ .

### Praktische Bedeutung der Elektronen-paramagnetischen Resonanz

EPR kann nur in Systemen mit einem Elektronen-Paramagnetismus beobachtet werden. In den meisten Fällen handelt es sich um Systeme mit ungepaarten Elektronen mit einem resultierenden Elektronenspin: Radikale mit einem ungepaarten Elektron, Triplett-Zustände mit zwei ungepaarten Elektronen.

- Analytik von Radikalen in Lösung und Festkörper
- Studium der elektronischen Struktur von Radikalen und von Übergangsmetallkomplexen und von seltenen Erden in Lösung und Festkörper
- Studium von raschen Reaktionen mit intermediären Radikal-Zwischenprodukten
- Markierung von Molekülen mit Spin-Labels zur Aufklärung von Struktur und Mechanismen.

### Praktische Bedeutung der Kernquadrupolresonanz

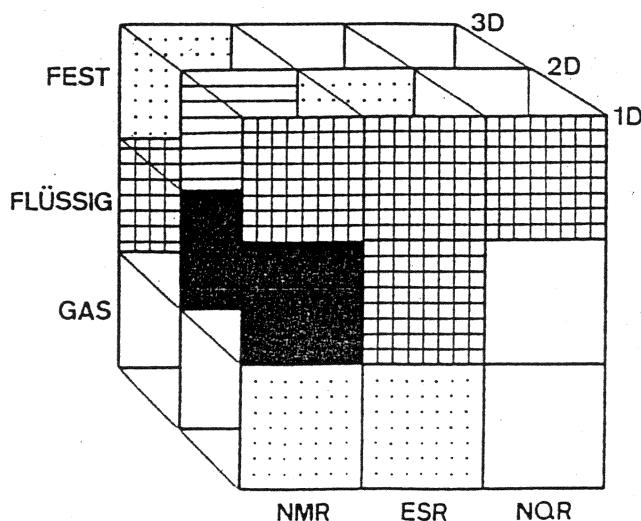
NQR erfordert Kerne mit einem Kernspin  $I \geq 1$ , sodass ein elektrisches Kernquadrupolmoment resultiert. Gebräuchliche Kerne für solche Messungen sind  $^{35}\text{Cl}$  ( $I=3/2$ ),  $^{37}\text{Cl}$  ( $I=3/2$ ),  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ),  $^2\text{D}$  ( $I=1$ ). NQR kann nur in orientierten Medien, wie in Festkörpern und in flüssigen Kristallen beobachtet werden:

- Studium der elektronischen Struktur von anorganischen und organischen Festkörpern
- Untersuchung von Symmetrieeigenschaften molekularer Lagen in Festkörpern,

Elektrische Quadrupoleffekte sind überdies von Bedeutung für Relaxationsphänomene und Linienbreiten in der Kernresonanz.

Magnetische Resonanz-Experimente führen heute zu eindimensionalen (1D), zweidimensionalen (2D), dreidimensionalen (3D) und in seltenen Fällen sogar vierdimensionalen (4D) Spektren, die sukzessive einen höheren Informationsgehalt aufweisen oder zu einer Vereinfachung hochkomplexer Spektren führen können. Nicht in allen Gebieten der magnetischen Resonanz sind diese raffinierten Methoden erforderlich oder anwendbar. Die folgende Figur stellt die praktische Bedeutung der einzelnen Disziplinen in ihren Anwendungen auf die drei Aggregatzustände und in ihren ein- bis dreidimensionalen Erscheinungsformen dar.

### Relative Bedeutung der verschiedenen magnetischen Resonanz-Spektroskopien



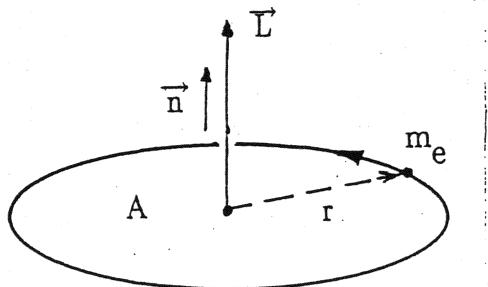
## 2. KLASISCHE BEWEGUNGSGLEICHUNGEN

In diesem Kapitel werden die Bewegungsgleichungen, die Bloch'schen Gleichungen, für einen klassischen Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  in einem magnetischen Feld  $\vec{B}$  hergeleitet.

### 2.1 Drehimpuls und magnetisches Dipolmoment

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem mechanischen Drehimpuls  $\vec{J}$  eines molekularen Systems und dem magnetischen Dipolmoment  $\vec{\mu}$ . Der Drehimpuls  $\vec{J}$  hat seinen Ursprung in der "Bahnbewegung" der Elektronen, die zum Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  führt, sowie im inhärenten Spindrehimpuls der Elektronen,  $\vec{S}$ , und der Kerne,  $\vec{T}$ .

Der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  der Elektronen ist leicht klassisch verständlich als herrührend von der Rotation einer Masse  $m_e$  auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  und Geschwindigkeit  $v$ :



$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ \text{mit dem linearen Impuls } \vec{p} &= m_e \vec{v} \\ \vec{L} &= m_e \vec{r} \times \vec{v} \\ &= m_e r v \vec{n} \end{aligned}$$

wobei  $\vec{n}$  der Einheitsvektor senkrecht zur Kreisfläche  $A = \pi r^2$  ist. Ausgedrückt durch die Umlaufzeit  $T$  erhält man

$$v = 2\pi r / T$$

und für den Drehimpuls

$$\boxed{\vec{L} = m_e \frac{2A}{T} \vec{n}}$$

Der Spindrehimpuls  $\vec{S}$ , resp.  $\vec{T}$ , kann klassisch nicht verstanden werden. Vorstellungsmässig hat er (inkorrekt) etwas mit der Eigenrotation der Elektronen oder Kerne zu tun. Richtigerweise folgt er aber aus einer relativistischen Behandlung der Elektronen- oder Kernbewegung. Er tritt als

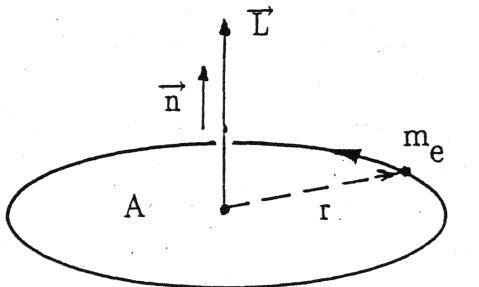
## 2. KLASISCHE BEWEGUNGSGLEICHUNGEN

In diesem Kapitel werden die Bewegungsgleichungen, die Bloch'schen Gleichungen, für einen klassischen Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  in einem magnetischen Feld  $\vec{B}$  hergeleitet.

### 2.1 Drehimpuls und magnetisches Dipolmoment

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem mechanischen Drehimpuls  $\vec{J}$  eines molekularen Systems und dem magnetischen Dipolmoment  $\vec{\mu}$ . Der Drehimpuls  $\vec{J}$  hat seinen Ursprung in der "Bahnbewegung" der Elektronen, die zum Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  führt, sowie im inhärenten Spindrehimpuls der Elektronen,  $\vec{S}$ , und der Kerne,  $\vec{T}$ .

Der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  der Elektronen ist leicht klassisch verständlich als herrührend von der Rotation einer Masse  $m_e$  auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  und Geschwindigkeit  $v$ :



$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ \text{mit dem linearen Impuls } \vec{p} &= m_e \vec{v} \\ \vec{L} &= m_e \vec{r} \times \vec{v} \\ &= m_e r v \vec{n} \end{aligned}$$

wobei  $\vec{n}$  der Einheitsvektor senkrecht zur Kreisfläche  $A = \pi r^2$  ist. Ausgedrückt durch die Umlaufzeit  $T$  erhält man

$$v = 2\pi r / T$$

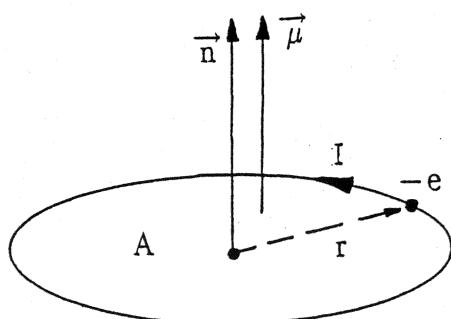
und für den Drehimpuls

$$\boxed{\vec{L} = m_e \frac{2A}{T} \vec{n}}$$

Der Spindrehimpuls  $\vec{S}$ , resp.  $\vec{T}$ , kann klassisch nicht verstanden werden. Vorstellungsmässig hat er (inkorrekt) etwas mit der Eigenrotation der Elektronen oder Kerne zu tun. Richtigerweise folgt er aber aus einer relativistischen Behandlung der Elektronen- oder Kernbewegung. Er tritt als

notwendige Konsequenz der quantenmechanischen relativistischen Bewegungsgleichung, der Dirac-Gleichung, auf. Beim Grenzübergang auf eine nicht-relativistische Behandlung bei langsamer translatorischer Bewegung bleibt der Spindrehimpuls übrig. Im Rahmen dieser Vorlesung muss die Existenz eines Spindrehimpulses als eine experimentelle Tatsache hingenommen werden. Ein wirkliches Verständnis dafür kann hier nicht vermittelt werden.

Auch das magnetische Dipolmoment  $\vec{\mu}$  herrührend von der Bahnbewegung des Elektrons ist leicht klassisch verständlich:



Für eine Fläche  $A$ , die von einem Strom  $I$  umflossen wird, erhält man allgemein ein magnetisches Dipolmoment  $\vec{\mu}$ ,

das durch Wechselwirkung mit einem Magnetfeld nachgewiesen werden kann:

$$\vec{\mu} = I A \vec{n}.$$

Dabei ist der Strom  $I$

$$I = -e/T$$

und somit das magnetische Dipolmoment  $\vec{\mu}$

$$\boxed{\vec{\mu} = -e \frac{A}{T} \vec{n}}$$

Durch Vergleich mit der Beziehung für  $\vec{L}$  findet man

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

oder abgekürzt

$$\boxed{\vec{\mu} = \gamma_L \vec{L} \quad \text{mit } \gamma_L = -\frac{e}{2m_e}}$$

Dies ist die wichtige gyromagnetische Beziehung mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_L$ , die ausdrückt, dass ein magnetisches Dipolmoment auf einen Drehimpuls  $\vec{L}$  zurückgeführt werden kann.

Diese gyromagnetische Beziehung gilt allgemein für alle Teilchen, und ein magnetisches Dipolmoment ist immer die Folge von einem Drehimpuls. Doch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist abhängig vom System und ist nicht immer durch die obige Beziehung gegeben. Die Konstante  $\gamma$  variiert zum Beispiel von Kern zu Kern und ist eine charakteristische Kerneigenschaft. Für das magnetische Dipolmoment herrührend vom Elektronenspindrehimpuls gilt anderseits

$$\vec{\mu}_S = \frac{-e}{m_e} \vec{S}$$

$\gamma_S = -e/m_e = -1.7588 \cdot 10^{11} \text{ A} \cdot \text{s/kg}$  ist also doppelt so gross als für den entsprechenden Bahndrehimpuls.

## 2.2 Wechselwirkung mit Magnetfeld

Wir charakterisieren hier das Magnetfeld nicht durch die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$ , sondern meist durch die magnetische Induktion  $\vec{B}$ , die magnetischen Eigenschaften des Mediums, ausgedrückt durch die Permeabilität  $\mu$  miteinschliesst:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$$

dabei ist  $\mu_0$  die Induktionskonstante

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

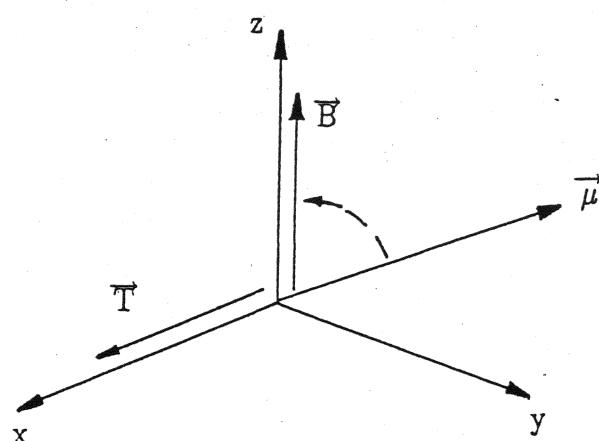
Im Gegensatz zu einem grossen Teil der Fachliteratur rechnen wir ausschliesslich im SI-System. Hier sind die Einheiten:

$$[\vec{B}] = \text{Tesla} \quad (1 \text{ Tesla} = 10^4 \text{ Gauss})$$

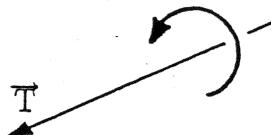
$$[\vec{H}] = \text{A/m}$$

Bringt man ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  in ein Magnetfeld  $\vec{B}$ , so wirkt auf  $\vec{\mu}$  ein Drehmoment  $\vec{T}$  das versucht, das magnetische Moment in eine zum Magnetfeld parallele Lage zu drehen:

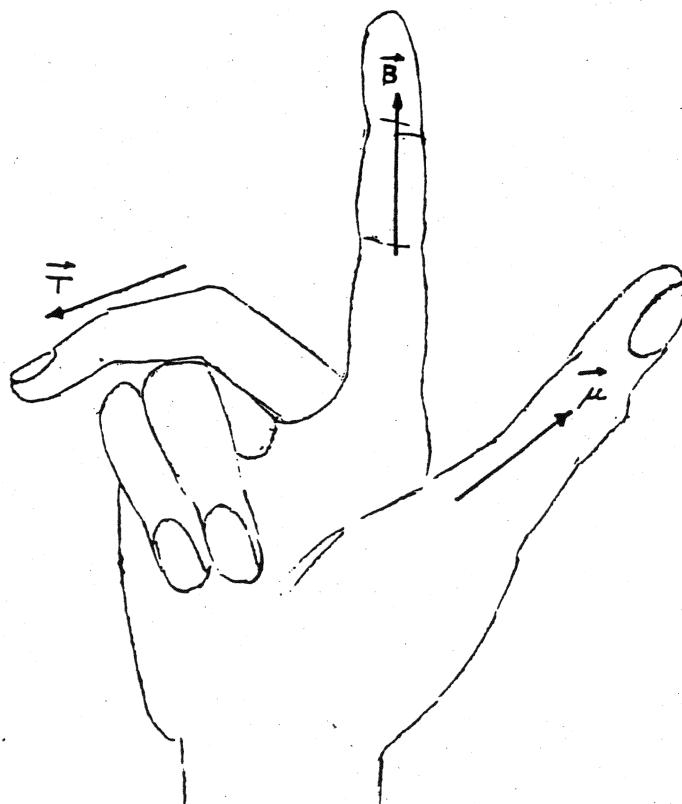
$$\boxed{\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}}$$



$\vec{T}$  steht dabei senkrecht auf  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}$  und bewirkt in einem rechtshändigen Koordinatensystem eine Drehung gemäss



Dies ist eine rechtshändige Drehung. Entlang dem Vektor geschaut ist es eine Drehung im Uhrzeigersinn.

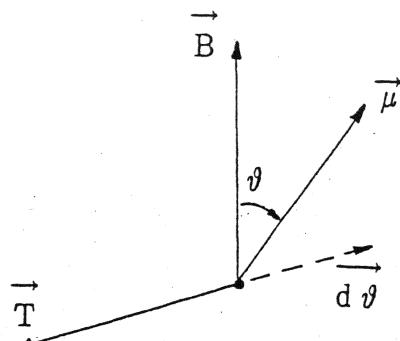


Die zugehörige potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  wird erhalten durch Integration des Produktes Drehmoment  $-\vec{T}$  und infinitesimaler Drehwinkel  $d\vartheta$ :

$$E_{\text{pot}} = - \int_{\pi/2}^{\vartheta} \vec{T} \cdot d\vec{\vartheta} .$$

Dabei wurde als Energienullpunkt willkürlich  $\vartheta=\pi/2$  oder  $\vec{\mu} \perp \vec{B}$  angenommen.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} &= - \int_{\pi/2}^{\vartheta} (\vec{\mu} \times \vec{B}) \cdot d\vec{\vartheta} \\
 &= \mu B \int_{\pi/2}^{\vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta \\
 &= \mu B (-\cos \vartheta) \Big|_{\pi/2}^{\vartheta} \\
 &= -\mu B \cos \vartheta
 \end{aligned}$$



$$E_{\text{pot}} = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

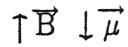
Parallele Lage:

minimale Energie



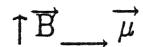
Antiparallele Lage:

maximale Energie



Senkrechte Lage:

Energienullpunkt



### 2.3 Magnetisierung

Im Experiment wird die Magnetisierung  $\vec{M}$  als Summe der einzelnen magnetischen Momente pro Einheitsvolumen gemessen:

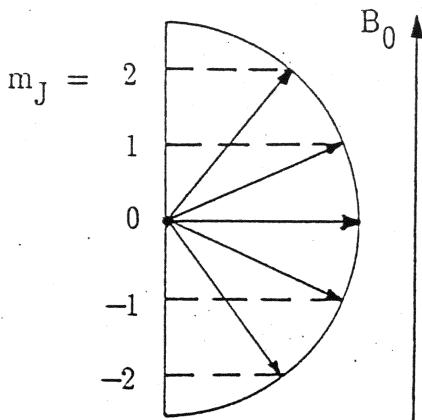
$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$$

$\vec{M}$  ist somit eine volumenspezifische Grösse der Dimension  $[M] = A/m$  und  $[\mu_i] = Am^2$ . Die Summe ist eine vektorielle Summe, da die verschiedenen elementaren magnetischen Momente, respektive die entsprechenden Drehimpulsvektoren  $\vec{J}$ , verschieden orientiert sein können.

In der Anwesenheit eines äusseren Magnetfeldes entlang der  $z$ -Achse,  $\vec{B} = B_0 \cdot \vec{e}_z$ , ist die  $z$ -Komponente des Drehimpulses quantisiert und kann nur die folgenden Werte annehmen:

$$\langle J_z \rangle = m\hbar, \quad m = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

wobei  $m$  die magnetische Quantenzahl ist,  $\hbar = h/2\pi$ . Es existieren somit  $2J+1$  Drehimpuls-Zustände, die man sich folgendermassen vorstellen kann:



Die möglichen Zustände haben die folgenden magnetischen Momente entlang der z-Achse:  
 $\langle \mu_z \rangle = \gamma \langle J_z \rangle = \gamma \hbar m$ .

Für die x- und y-Komponenten gilt  $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$ , da die Verteilung in der xy-Ebene zufällig ist. Wie üblich bezeichnet  $\langle J_z \rangle$  den Erwartungswert des Operators  $J_z$ , der z-Komponente des Drehimpulses

$$\langle J_z \rangle = \langle \psi | J_z | \psi \rangle$$

wobei  $\psi$  die Zustandsfunktion des Teilchens ist. Die Zustände haben die Energien

$$E_m = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} = -\langle \mu_z \rangle B_0 = -\gamma \hbar m B_0$$

Man erhält damit ein Schema mit äquidistanten Energieniveaus:

$m = -2$	_____	$E_{-2} = 2\gamma \hbar B_0$
-1	_____	$E_{-1} = \gamma \hbar B_0$
0	_____	$E_0 = 0$
1	_____	$E_1 = -\gamma \hbar B_0$
2	_____	$E_2 = -2\gamma \hbar B_0$

Im thermischen Gleichgewicht sind die Zustände gemäß einer Boltzmann-Verteilung besetzt mit den Besetzungszahlen  $P_m$

$$P_m = \frac{N}{Z} e^{-E_m/kT} = \frac{N}{Z} e^{\gamma \hbar m B_0/kT}$$

Dabei ist N die Gesamtzahl der molekularen Systeme pro Einheitsvolumen und Z ist die Zustandssumme (Normierungsfaktor):

$$q = \sum_{m=-J}^J e^{-E_m/kT}$$

Damit kann nun die gesamte Magnetisierung berechnet werden:

$$M_z = \frac{N\gamma\hbar}{Z} \sum_{m=-J}^J e^{\gamma\hbar m B_0/kT}$$

Diese Summe kann geschlossen aufsummiert werden:

$$M_z = N\gamma\hbar \left[ \frac{2J+1}{2} \operatorname{ctgh}\left\{\frac{1}{2}(2J+1)\gamma\hbar B_0/kT\right\} - \frac{1}{2} \operatorname{ctgh}\left\{\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0/kT\right\} \right]$$

Dies wird oft in der folgenden abgekürzten Form geschrieben:

$$M_z = NJ\gamma\hbar B_J(J\gamma\hbar B_0/kT)$$

mit der sogenannten Brillouin-Funktion  $B_J(x)$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctgh}\left\{\frac{2J+1}{2J}x\right\} - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh}\left\{\frac{1}{2J}x\right\}$$

und  $\operatorname{ctgh}(x) = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})$ .

In der magnetischen Resonanz gilt (fast) immer die Approximation hoher Temperatur:

$$x = J\gamma\hbar B_0/kT \ll 1$$

Diese Approximation besagt, dass die thermische Energie  $kT$  gross ist gegenüber der magnetischen Energie  $\gamma\hbar m B_0$ , sodass alle Zustände fast gleich besetzt sind.

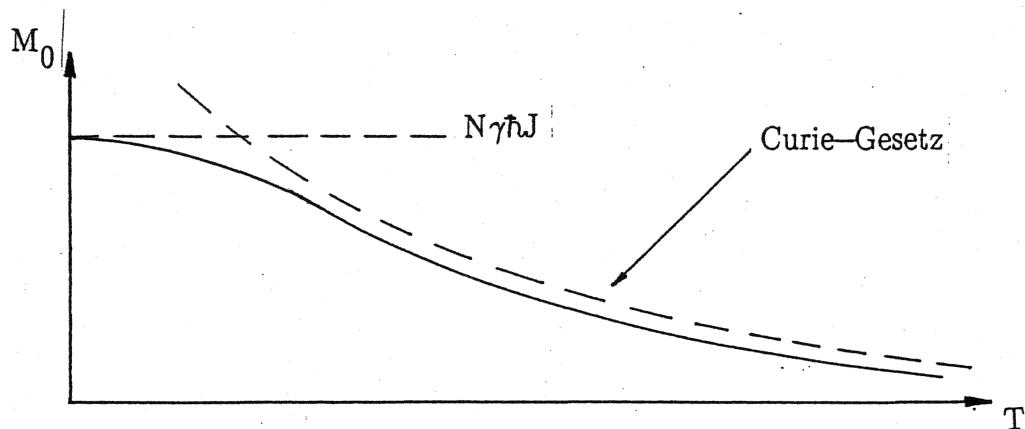
Diese Approximation gilt ab etwa 100 Milli-Kelvin. Damit kann nun  $B_J(x)$  entwickelt werden und man erhält das wichtige Curie-Gesetz:

$$M_z = M_0 = N(\gamma\hbar)^2 J(J+1) \frac{B_0}{3kT}$$

d.h. die Magnetisierung fällt mit steigender Temperatur, steigt aber mit zunehmendem Magnetfeld.

Für ganz tiefe Temperaturen,  $T \rightarrow 0$ , ist nur der Grundzustand mit  $m_J=J$  besetzt, sodass dann die folgende Magnetisierung resultiert:

$$M_0 = N\gamma\hbar J$$



$M_0$  ist die Gleichgewichts-Magnetisierung die sich nach genügend langer Wartezeit einstellt und für magnetische Resonanzexperimente zur Verfügung steht.

#### 2.4 Bewegungsgleichungen des Magnetisierungsvektors

Zur Herleitung der Bewegungsgleichungen des Magnetisierungsvektors in einem Magnetfeld kann auf das Newton'sche Gesetz zurückgegangen werden. Im Fall einer translatorischen Bewegung gilt der

Impulssatz:  $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$  ( $\vec{F}$  = Kraft)

Analog gilt für eine rotatorische Bewegung der

Drallsatz:  $\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{T}$  ( $\vec{T}$  = Drehmoment oder Drall)

Benützt man nun die früheren Beziehungen

$$\vec{J} = \frac{1}{\gamma} \vec{\mu} \quad \text{und} \quad \vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

so erhält man

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}$$

Durch Summation über das Einheitsvolumen findet man schlussendlich

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}$$

Dies ist ein System von 3 gekoppelten linearen Differentialgleichungen:

$$\dot{M}_x = \gamma\{M_y B_z - M_z B_y\},$$

$$\dot{M}_y = \gamma\{M_z B_x - M_x B_z\},$$

$$\dot{M}_z = \gamma\{M_x B_y - M_y B_x\}.$$

Diese Gleichungen gelten für ein beliebig zeitabhängiges, aber über das Volumen homogenes Magnetfeld  $\vec{B}$ .

### Lösung für zeitlich konstantes Feld $\vec{B}$

Annahmen: (a)  $\vec{B} \parallel \vec{z}: B_x = B_y = 0, B_z = B_0$

$$(b) M_y(0) = 0$$

$$\textcircled{1} \quad \dot{M}_x = \gamma M_y B_0$$

$$\textcircled{2} \quad \dot{M}_y = -\gamma M_x B_0$$

$$\dot{M}_z = 0 \quad M_z(t) = M_z(0) = \text{konstant}.$$

Durch Ableiten von  $\textcircled{1}$  und Einsetzen von  $\textcircled{2}$  erhält man:

$$\ddot{M}_x = -(\gamma B_0)^2 M_x.$$

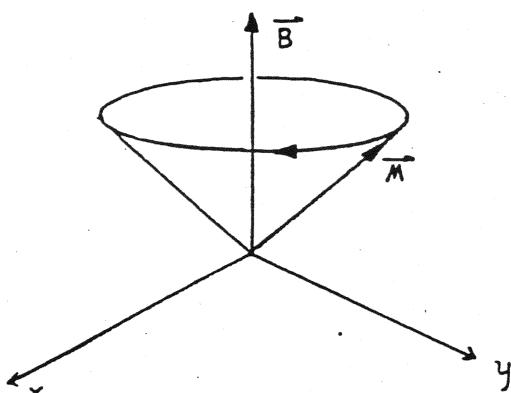
Dies ist eine harmonische Differentialgleichung mit der Lösung (für  $M_y(0)=0$ )

$M_x(t) = M_x(0) \cdot \cos \omega_0 t$ $M_y(t) = M_x(0) \cdot \sin \omega_0 t$ $M_z(t) = M_z(0)$
---

$$\text{mit } \omega_0 = -\gamma B_0$$

$\omega_0$  = Larmor-Frequenz

Man erhält somit eine Präzession des Magnetisierungsvektors um die Feldrichtung.  $\vec{M}$  überstreicht einen Kegelmantel:



$\omega_0$  = positiv: Drehung im Uhrzeigersinn

$$x \rightarrow y \rightarrow -x \rightarrow -y$$

$\omega_0$  = negativ: Drehung im Gegenuhzeiger-  
sinn  $x \rightarrow -y \rightarrow -x \rightarrow y$

Je stärker das Magnetfeld und je grösser das gyromagnetische Verhältnis sind, umso rascher ist die Präzession. Es ist zu beachten, dass  $\omega_0$  eine Kreisfrequenz ist, für die Frequenz  $\nu_0$  in Hz gilt

$$\nu_0 = -(\gamma/2\pi)B_0$$

Das negative Vorzeichen ist wichtig für eine konsistente Definition des Rotations-sinns.

Beispiele:  $\gamma(\text{Proton})/2\pi = 42.57 \cdot 10^6 \text{ Hz/T}$

$\gamma(\text{Elektronenspin})/2\pi = -28.02 \cdot 10^9 \text{ Hz/T}$

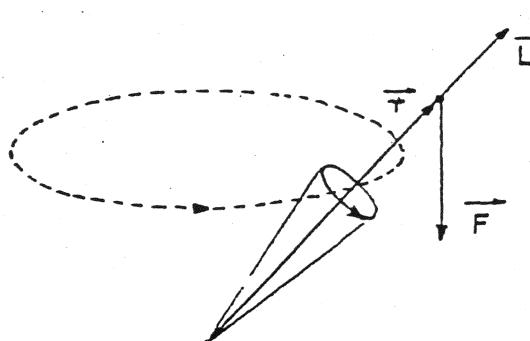
$B_0$	$\nu_0$ (Proton)	$\nu_0$ (Elektron)
0.34 T	—	9.4 GHz (X-Band)
1 T	—	28.0 GHz (K-Band)
4.7 T	— 200 MHz	—
9.4 T	— 400 MHz	—
14.1 T	— 600 MHz	—
17.6 T	— 750 MHz	—

Dies sind typische in NMR und EPR verwendete Frequenzen.

Die Bewegung eines magnetischen Kreisels im Magnetfeld steht in exakter Analogie zur Präzession eines mechanischen Kreisels im Schwerfeld. Es gilt hier das Bewegungsgesetz

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{T} = \vec{r} \times \vec{F}$$

(vergleiche Kneubühl, Repetitorium der Physik, Kapitel 3.4.4). Aus



$$\vec{T} = \frac{\vec{r} \cdot \vec{L}}{|\vec{L}|^2} \cdot \vec{L}$$

erhält man die Gleichung

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \left[ \frac{\vec{r} \cdot \vec{L}}{|\vec{L}|^2} \right] \cdot \vec{L} \times \vec{F}$$

Die Entsprechungen zum magnetischen Kreisel sind:

$$\begin{aligned}\gamma &\longleftrightarrow \frac{\vec{r} \cdot \vec{L}}{|\vec{L}|^2} \\ \vec{B} &\longleftrightarrow \vec{F} \\ \vec{\omega} = -\gamma \vec{B} &\longleftrightarrow \vec{\omega} = -\frac{\vec{r} \cdot \vec{L}}{|\vec{L}|^2} \vec{F}.\end{aligned}$$

Es ist wichtig, dass der Kreisel der mechanischen oder der magnetischen Kraft "auszuweichen" versucht und sich senkrecht zur Kraftrichtung bewegt.

## 2.5 Phänomenologische Einführung der Relaxation

Es ist physikalisch unplausibel, dass der Magnetisierungsvektor beliebig lang ungedämpft weiterrotiert. Es bestehen in Realität Dämpfungsmechanismen, die  $\vec{M}$  in die Gleichgewichtslage  $\vec{M} \parallel \vec{B}$  zurückführen. Man fasst sie unter dem Begriff "Relaxation" zusammen.

Es soll hier wiederum angenommen werden, dass das starke statische Magnetfeld  $\vec{B}_0 \parallel e_z$  liege. Dann benutzt man folgende Bezeichnung:

$M_z$  = longitudinale Magnetisierungskomponente

$M_x, M_y$  = transversale Magnetisierungskomponenten .

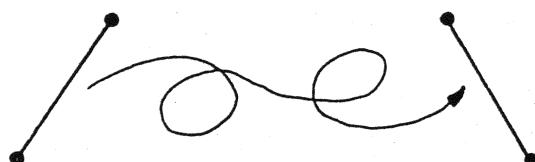
### 2.5.1 Longitudinale Relaxation

Die Energie von  $\vec{M}$  im Magnetfeld  $\vec{B}$  ist gegeben durch

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -M_z \cdot B_0.$$

Eine Änderung von  $M_z$  bedingt somit notwendigerweise einen Energieaustausch mit der Umgebung. Dazu sind Wechselwirkungsmechanismen notwendig, die das Spinsystem an die übrigen Freiheitsgrade, insbesondere an die molekulare Rotation, Translation und Vibration ankoppeln. Als Mechanismen kommen z.B. in Frage:

- Änderung der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen 2 magnetischen Momenten in demselben Molekül durch Rotation:

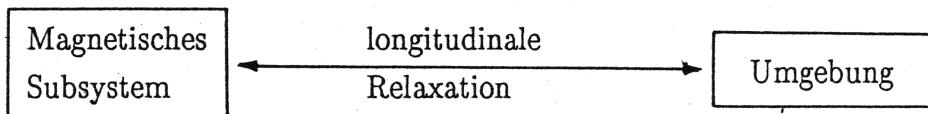


- Änderung der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen 2 magnetischen Momenten in verschiedenen Molekülen durch Translation,
- Änderung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung durch Rotation des Moleküls,
- Änderung der Resonanzfrequenz durch anisotrope (richtungsabhängige) Abschirmung des äusseren magnetischen Feldes.

Diese zufällig zeitabhängigen Störungen des Systems führen zur Relaxation, die das System nach einer initialen Störung wieder zurück ins thermische Gleichgewicht mit der Umgebung bringt:

$$M_z(0) \xrightarrow{\text{Relaxation}} M_0 .$$

Dies kann als ein Temperaturausgleich zwischen magnetischen Subsystemen und Umgebung interpretiert werden:



Es ist plausibel, dass dieser Prozess im einfachsten Fall gemäss einer Kinetik 1. Ordnung, d.h. exponentiell, erfolgt mit einer charakteristischen Zeitkonstante  $T_1$ , der longitudinalen Relaxationszeit:

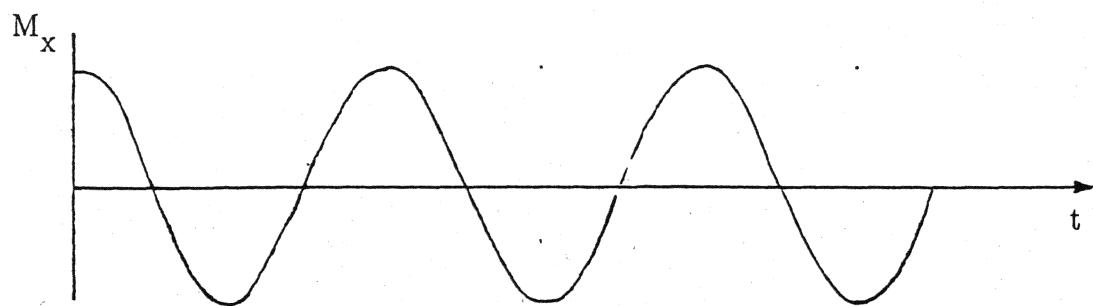
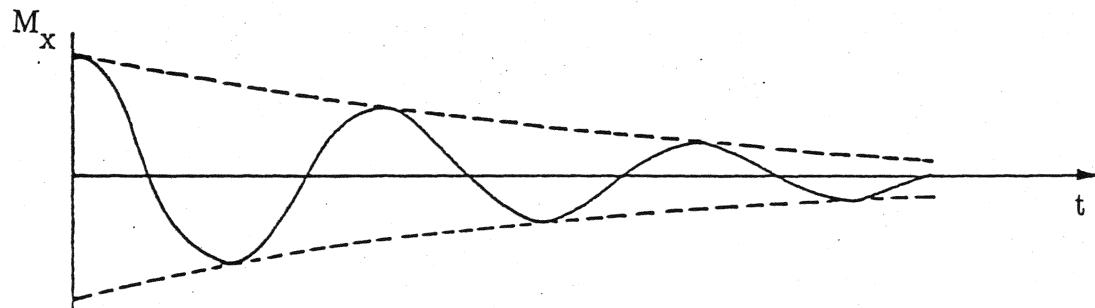
$$\frac{dM_z}{dt} = -(M_z - M_0)/T_1$$

und der Lösung

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0)e^{-t/T_1} .$$

### 2.5.2 Transversale Relaxation

Beim Übergang eines präzidierten Magnetisierungsvektors  $\vec{M}(t)$  in den Gleichgewichtszustand  $\vec{M}_0$  müssen die zeitabhängigen transversalen Komponenten der Magnetisierung  $M_x(t)$  und  $M_y(t)$  abklingen und verschwinden.

Ohne RelaxationMit Relaxation

In vielen Fällen wird ein exponentieller Zerfall der transversalen Komponenten beobachtet:

$$M_x(t) = M_x(0) \cos \omega_0 t \cdot e^{-t/T_2}$$

$$M_y(t) = M_x(0) \sin \omega_0 t \cdot e^{-t/T_2}$$

mit der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  und  $\vec{M}(0) = (M_x(0), 0, 0)$ .

Dies sind Lösungen der folgenden allgemeinen Differentialgleichungen:

$$\dot{M}_x(t) = \gamma \{ M_y B_z - M_z B_y \} - M_x / T_2$$

$$\dot{M}_y(t) = \gamma \{ M_z B_x - M_x B_z \} - M_y / T_2$$

für den Spezialfall  $B_x = B_y = 0$  und für die Anfangsbedingung  $M_y(0) = 0$ . Prüfen Sie dies nach!

Durch Kombination der Bewegungsgleichungen von Abschnitt 2.4 mit den Relaxationsgleichungen von Abschnitt 2.5.1 und 2.5.2 erhält man schliesslich die vollständigen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{M}_x(t) &= \gamma\{M_y B_z - M_z B_y\} - M_x/T_2 \\ \dot{M}_y(t) &= \gamma\{M_z B_x - M_x B_z\} - M_y/T_2 \\ \dot{M}_z(t) &= \gamma\{M_x B_y - M_y B_x\} - (M_z - M_0)/T_1\end{aligned}$$

Dies sind die Bloch'schen Gleichungen (F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946)).

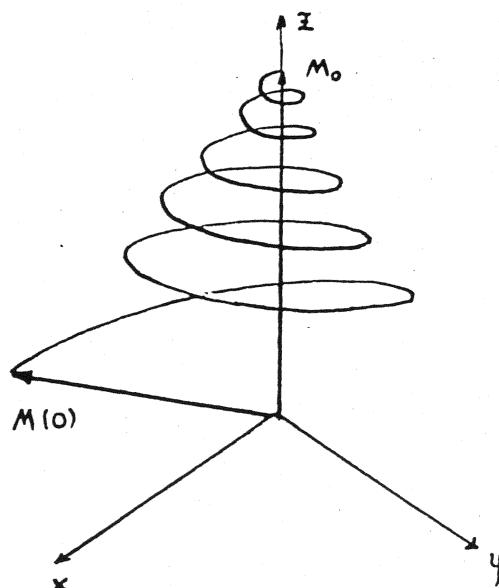
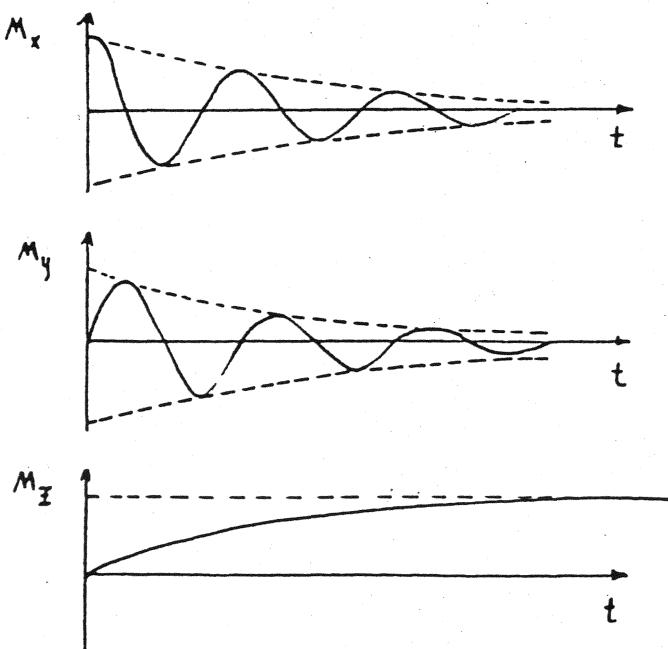
In vektorieller Schreibweise findet man:

$$\dot{\vec{M}}(t) = \gamma \vec{M}(t) \times \vec{B}(t) - R\{\vec{M} - \vec{M}_0\}$$

mit der Relaxationsmatrix

$$R = \begin{bmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{bmatrix}$$

Für ein konstantes Magnetfeld  $\vec{B} = B_0 \cdot \vec{e}_z$  erhält man somit folgende Bewegung von  $\vec{M}(t)$ :

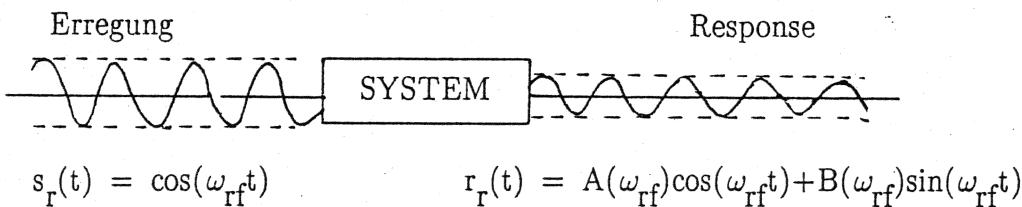


### 3. MESSTECHNIK DER MAGNETISCHEN RESONANZ

Zur experimentellen Charakterisierung eines Spinsystems gibt es verschiedene Möglichkeiten:

#### 1. Direkte Messung des Spektrums oder der Transferfunktion

Das System wird mit einer periodischen Funktion  $s(t)$  gestört und die Response  $r(t)$  wird gemessen:



Für ein lineares, zeitunabhängiges System hat die Response  $r_r(t)$  dieselbe Frequenz wie die Störung  $s_r(t)$ , kann aber phasenverschoben sein:

$A(\omega)$  = In-Phase-Komponente

$B(\omega)$  = Ausser-Phase-Komponente .

Es ist oft bequem, mit einer komplexen Störung  $s(t)=e^{i\omega_{rf}t}$  zu rechnen. Die obige Störung ist dann deren Realteil:

$$\text{Re}\{s(t)\} = s_r(t) = \cos(\omega_{rf}t) .$$

Entsprechend gilt für die Response:

$$\cos \omega_{rf}t \xrightarrow{S} A(\omega_{rf}) \cdot \cos \omega_{rf}t + B(\omega_{rf}) \sin \omega_{rf}t$$

$$+ i \sin \omega_{rf}t \xrightarrow{S} + i A(\omega_{rf}) \cdot \sin \omega_{rf}t - i B(\omega_{rf}) \cos \omega_{rf}t .$$

$$\text{Somit } \cos \omega_{rf}t + i \sin \omega_{rf}t \xrightarrow{S} [A(\omega_{rf}) - i B(\omega_{rf})][\cos \omega_{rf}t + i \sin \omega_{rf}t]$$

oder

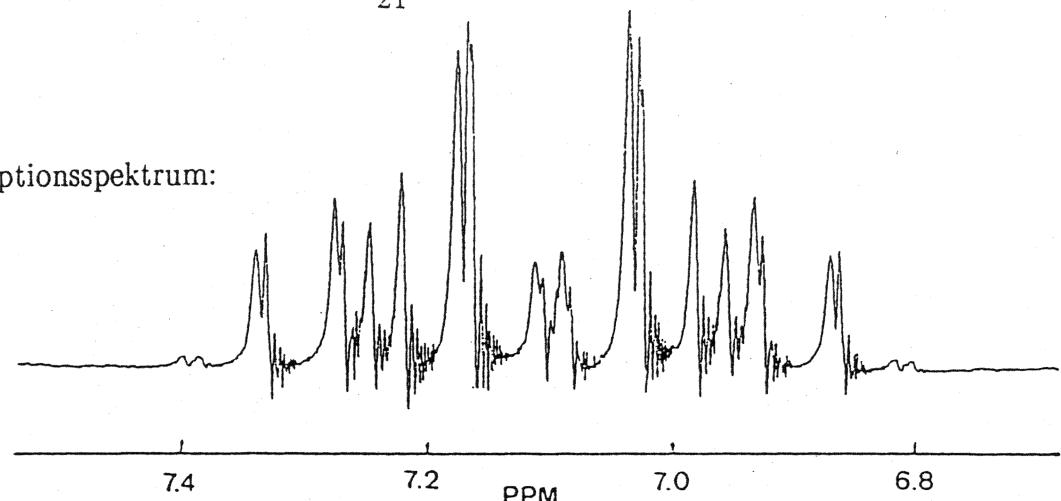
$e^{i\omega_{rf}t}$	$\xrightarrow{S}$	$H(\omega_{rf}) e^{i\omega_{rf}t}$
---------------------	-------------------	------------------------------------

mit dem komplexen Spektrum

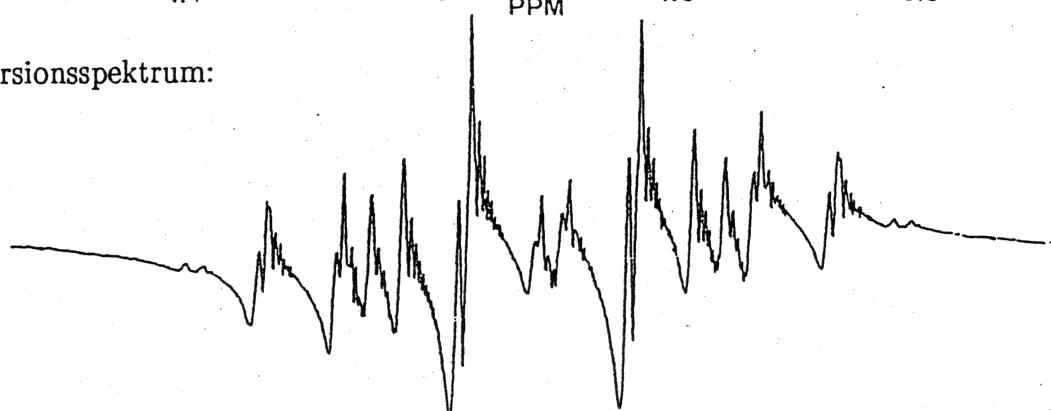
$$H(\omega) = A(\omega) - i B(\omega) .$$

Bei geeigneter Wahl der Empfangseinrichtung entsprechen  $A(\omega)$  und  $B(\omega)$  gerade den sogenannten Absorptions- und Dispersionsspektren.

Typisches Absorptionsspektrum:

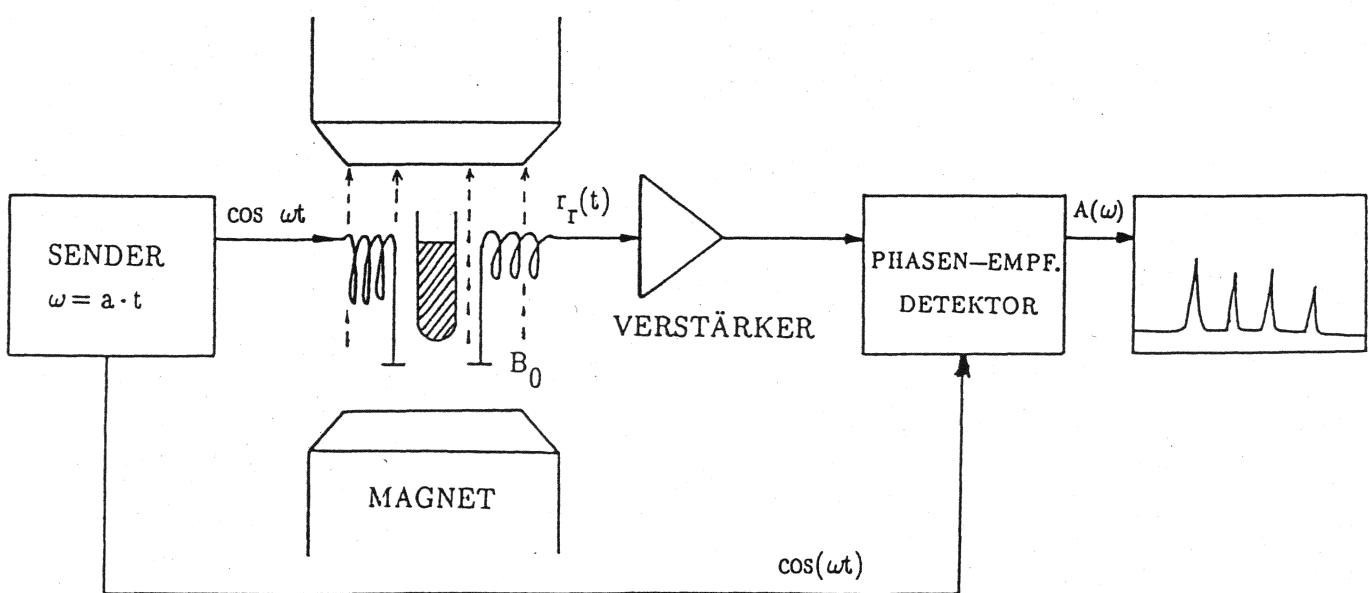


Typisches Dispersionsspektrum:



Solche Spektren werden mit einem sogenannten Sweep-Spektrometer oder einem cw (continuous-wave) Spektrometer gemessen, wobei die Frequenz  $\omega$  oder das Magnetfeld  $B_0$  linear als Funktion der Zeit variiert werden. Theoretisch sollten in einem solchen cw-Spektrum symmetrische (Lorentz-)Linienformen erhalten werden. Die sichtbaren oszillatorischen Verzerrungen rechts, die sogenannten "Wiggles" röhren von einem relativ raschen Durchgang durch das Spektrum her.

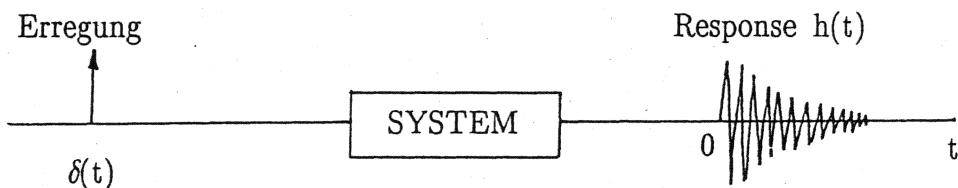
### Aufbau eines Sweep-Spektrometers



In der Senderspule erzeugt ein Strom  $\cos\omega t$  ein magnetisches Wechselfeld, das auf die Probe einwirkt. Die präzessierende Magnetisierung induziert in der Empfängerspule eine Response  $r_t(t) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t)$ . Der phasenempfindliche Detektor erlaubt eine der beiden Komponenten, hier  $A(\omega)$ , herauszugreifen, die dann auf einem Schreiber als Funktion der Zeit (und damit als Funktion der Frequenz) aufgezeichnet wird. Dieses Prinzip wird in der Kernresonanz nur noch für ganz einfache Routine-Spektrometer gebraucht. In der EPR hingegen wird es in fast allen Spektrometern benutzt, wobei aber die Frequenz  $\omega$  aus praktischen Gründen konstant gehalten und das Feld  $B_0$  variiert wird.

## 2. Messung der Impuls-Response $h(t)$

Das Spin-System wird durch eine momentane Störung aus der Ruhelage gebracht. Man beobachtet dann die Rückkehr ins Gleichgewicht:



Theoretisch wird hier als Störung eine Deltafunktion  $\delta(t)$  benutzt. Es besteht nun eine allgemeine Beziehung zwischen der Impuls-Response  $h(t)$  und dem komplexen Spektrum  $H(\omega)$ . Es gilt:

Für ein lineares, zeitunabhängiges System bilden Impuls-Response  $h(t)$  und Transferfunktion  $H(\omega)$  ein Fourier-Transformationspaar:

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$h(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} H(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

Diese extrem wichtige Beziehung kann folgendermassen bewiesen werden:

Die Störung  $e^{i\omega t}$  im cw-Experiment soll dargestellt werden als Superposition von  $\delta(t)$ -Funktionen:

$$e^{i\omega t} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t') e^{i\omega t'} dt'$$

Damit erhält man nun:

Erregung:  $\delta(t)$

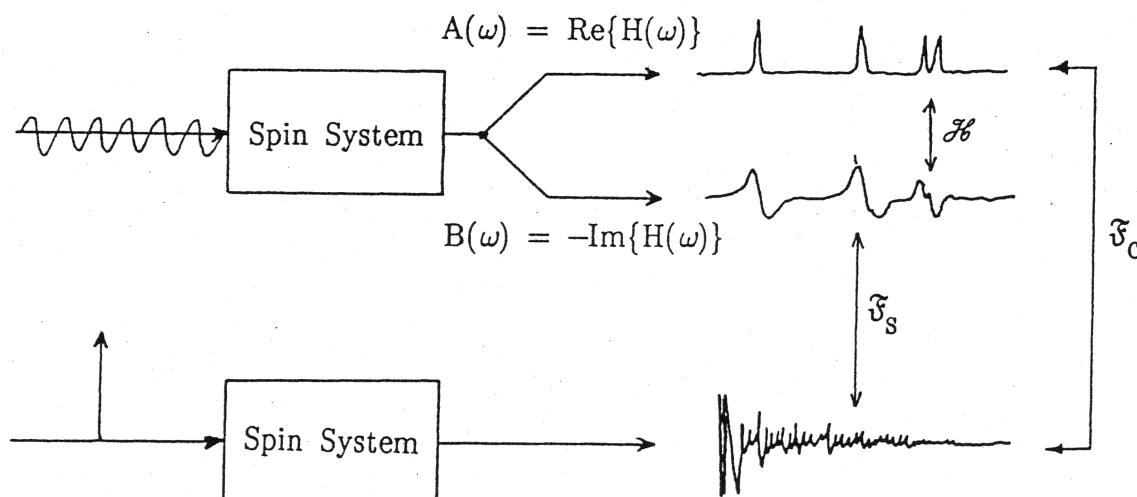
Response:  $h(t)$

$$\begin{aligned} e^{i\omega t} &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t') e^{i\omega t'} dt' \xrightarrow{s} \int_{-\infty}^{\infty} h(t-t') e^{i\omega t'} dt' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{i\omega(t-x)} dx \\ &= \underbrace{\left\{ \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{-i\omega x} dx \right\}}_{H(\omega)} e^{i\omega t}. \end{aligned}$$

mit

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{-i\omega x} dx$$

Sowohl  $h(t)$  wie  $H(\omega)$  enthalten exakt dieselbe Information. Die Messung von  $H(\omega)$  führt zur konventionellen Spektroskopie, die Messung von  $h(t)$  hingegen zur Fourierspektroskopie.



In dieser Figur ist noch angedeutet, dass  $A(\omega)$  und  $B(\omega)$  durch eine Cosinus- und Sinus-Fourier-Transformation aus  $h(t)$  erhalten werden können:

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} h(t) dt$$

$$A(\omega) = \operatorname{Re}\{H(\omega)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega t) h(t) dt$$

$$B(\omega) = -\operatorname{Im}\{H(\omega)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \sin(\omega t) h(t) dt .$$

Weiterhin besteht auch eine Beziehung zwischen  $A(\omega)$  und  $B(\omega)$ , nämlich eine Hilbert-Transformations-Beziehung:

$$B(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' , \quad A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' .$$

Hierbei wird der "Cauchysche Hauptwert" des Integrals verwendet,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{y-x} dx = \epsilon \rightarrow +0 \left\{ \int_{-\infty}^{y-\epsilon} \frac{f(x)}{y-x} dx + \int_{y+\epsilon}^{\infty} \frac{f(x)}{y-x} dx \right\} .$$

Alle drei Signale  $h(t)$ ,  $A(\omega)$  und  $B(\omega)$  enthalten somit dieselbe Information. Die Hilbert-Transformationsrelation wird auch als Kramers-Kronig Beziehung bezeichnet. Sie gilt ganz allgemein für Real- und Imaginärteil der Frequenzresponse eines linearen, kausalen, zeitunabhängigen Systems. Die Kausalität drückt hier aus, dass

$$h(t) = 0 \quad \text{für } t < 0 ,$$

d.h. die Response kann nicht vor der Störung erfolgen. Die Messung der Impulsresponse führt zur Fourier-Spektroskopie, die heute in der Kernresonanz als allgemeine Messmethode benutzt wird.

### Vorteile der Fourier-Spektroskopie

1. Für dieselbe Empfindlichkeit ist die Messzeit um den Faktor  $\Omega/2\omega_B$  geringer als mit konventioneller Spektroskopie.
2. Die erreichbare Empfindlichkeit ist grösser um den Faktor  $\sqrt{\Omega/2\omega_B}$  als diejenige der konventionellen Spektroskopie.

$\Omega$  = Breite des gesamten Spektrums

$\omega_B$  = halbe Linienbreite .

3. Fourierspektroskopie ist eine universelle Methode, die sich sehr leicht zu komplizierteren Experimenten mit speziellem Anwendungszweck erweitern lässt:
- Messung von Relaxationszeiten
  - Messung von Diffusionskonstanten
  - Untersuchung von chemischem Austausch
  - zweidimensionale Spektroskopie.

### 3.1 Rotierendes Koordinatensystem

In allen magnetischen Resonanzexperimenten besteht die Störung aus einem transversalen Hochfrequenzfeld, zum Beispiel entlang der x-Achse angelegt. Damit erhält man das gesamte Feld

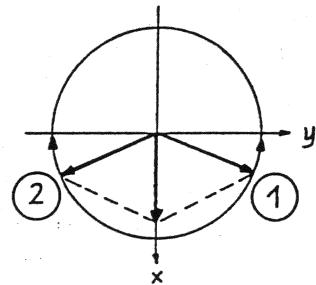
$$\vec{B}(t) = B_0 \cdot \vec{e}_z + \vec{B}_1(t)$$

mit  $\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_x$ .

Die Lösung der Bloch'schen Gleichungen für ein zeitabhängiges Feld  $\vec{B}(t)$  ist schwierig. Es wird deshalb versucht, durch eine Koordinatentransformation ein zeitunabhängiges Feld zu erhalten. Das linear oszillierende Feld  $\vec{B}_1(t)$  kann in zwei entgegengesetzt rotierende Felder zerlegt werden:

$$\vec{B}_1(t) = B_1(\cos\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_x + \sin\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_y) \quad ①$$

$$+ B_1(\cos\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_x - \sin\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_y) \quad ②$$



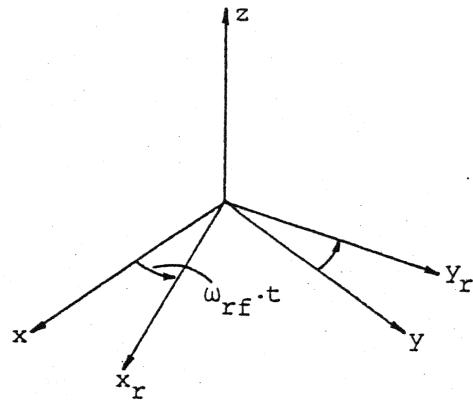
Es lässt sich zeigen, dass nur diejenige Komponente, die mit der Magnetisierung mitrotiert, einen wesentlichen Einfluss hat. Die andere Komponente (z.B. ②) kann in bester Näherung vernachlässigt werden.

Siehe: F. Bloch & A. Siegert, Phys. Rev. 57, 522 (1940).

Somit gilt:

$$\vec{B}_1(t) \approx B_1(\cos\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_x + \sin\omega_{rf}t \cdot \vec{e}_y).$$

Zur Lösung der resultierenden Bloch'schen Gleichungen ist es sinnvoll, in ein mit dem rotierenden Feld mitrotierendes Koordinatensystem zu transformieren:



C Für den Magnetisierungsvektor  $\vec{M}^r$  im rotierenden System gilt:

$$\vec{M}^r = T \vec{M}$$

mit der Transformationsmatrix  $T = \begin{bmatrix} \cos \omega_{rf} t & \sin \omega_{rf} t & 0 \\ -\sin \omega_{rf} t & \cos \omega_{rf} t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ .

Man erhält die expliziten Relationen  $M_z^r = M_z$

$$\begin{aligned} M_x^r &= M_x \cdot \cos \omega_{rf} t + M_y \cdot \sin \omega_{rf} t & M_x &= M_x^r \cdot \cos \omega_{rf} t - M_y^r \sin \omega_{rf} t \\ M_y^r &= -M_x \cdot \sin \omega_{rf} t + M_y \cdot \cos \omega_{rf} t & M_y &= M_x^r \cdot \sin \omega_{rf} t + M_y^r \cos \omega_{rf} t. \end{aligned}$$

Zur Transformation der Bloch'schen Gleichungen

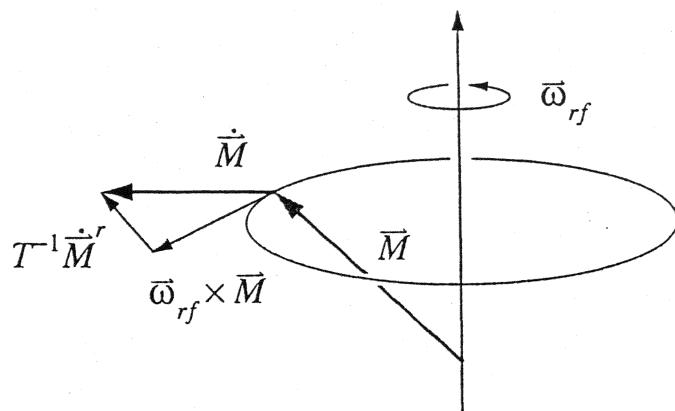
$$\dot{\vec{M}} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - R(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

kann folgendermassen vorgegangen werden:

$$\begin{aligned} T \dot{\vec{M}} &= \gamma T(\vec{M} \times \vec{B}(t)) - T[R(\vec{M} - \vec{M}_0)] \\ &= \gamma T(\vec{M} \times \vec{B}(t)) - R(T \vec{M} - T \vec{M}_0) \\ &= \gamma \vec{M}^r \times \vec{B}^r - R(\vec{M}^r - \vec{M}_0) \end{aligned}$$

mit  $\vec{B}^r = B_0 \cdot \vec{e}_z + B_1 \cdot \vec{e}_x$ .

Die einzige Schwierigkeit ist die Berechnung von  $T \dot{\vec{M}}$ : Die zeitliche Änderung von  $\vec{M}$  lässt sich ausdrücken als die zeitliche Änderung von  $\vec{M}^r$  im rotierenden System plus die zeitliche Änderung bedingt durch das bewegte Koordinaten-System:



$$\dot{\vec{M}} = T^{-1} \dot{\vec{M}}^r + \vec{\omega}_{rf} \times \vec{M}$$

Damit erhalten wir schlussendlich

$$\dot{\vec{M}}^r = \vec{M}^r \times \{\gamma \vec{B}^r + \omega_{rf} \vec{e}_z\} - R(\vec{M}^r - \vec{M}_0)$$

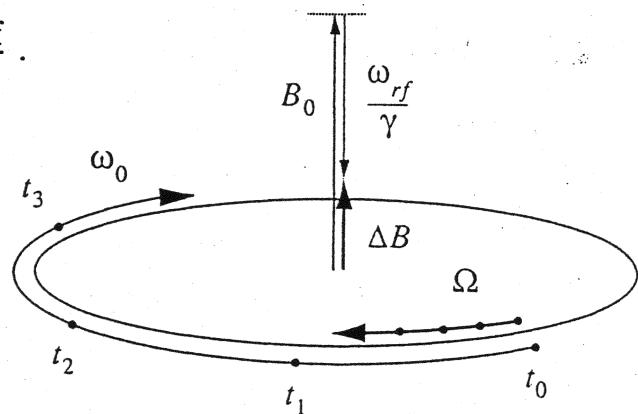
oder ausgeschrieben mit  $\omega_0 = -\gamma B_0$ :

$$\begin{aligned}\dot{M}_x^r &= -M_y^r \cdot \{\omega_0 - \omega_{rf}\} - M_x^r / T_2 \\ \dot{M}_y^r &= M_x^r \cdot \{\omega_0 - \omega_{rf}\} + M_z \cdot \gamma B_1 - M_y^r / T_2 \\ \dot{M}_z^r &= -M_y^r \cdot \gamma B_1 - (M_z - M_0) / T_1\end{aligned}$$

Bloch'sche  
Gleichungen im  
rotierenden  
Koordinatensystem

Im rotierenden Koordinatensystem ist nun die effektive Präzessionsfrequenz gegeben durch  $\Omega = \omega_0 - \omega_{rf}$ . Der mitrotierende Beobachter hat somit den Eindruck, dass das wirksame Magnetfeld reduziert worden ist auf

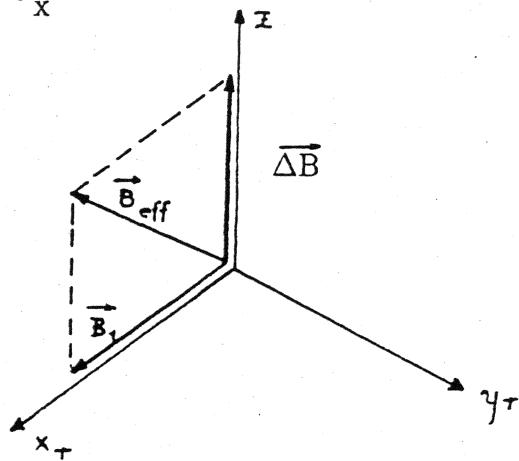
$$\Delta B = -\frac{\Omega}{\gamma} = -\frac{\omega_0}{\gamma} + \frac{\omega_{rf}}{\gamma} = B_0 + \frac{\omega_{rf}}{\gamma}.$$



Falls exakt mit der Resonanzfrequenz rotiert wird,  $\omega_{rf} = \omega_0$ , dann bleibt der Magnetisierungsvektor im rotierenden System stehen und das wirksame Feld entlang der z-Achse verschwindet:  $\Delta \vec{B} = 0$ .

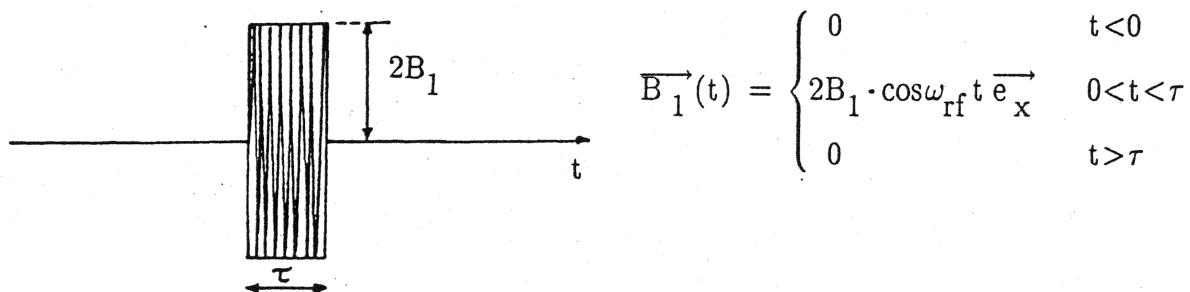
Falls gleichzeitig ein Radiofrequenzfeld  $\vec{B}_1$  eingetrahlt wird, so erhält man allgemein als effektives Feld  $\vec{B}_{eff}$  im rotierenden Koordinatensystem

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \Delta B \vec{e}_z + B_1 \vec{e}_x^r$$



### 3.2 Effekt von Radiofrequenz-Pulsen

Im praktischen Experiment zur Messung der Impulsresponse wird der Deltafunktions-Impuls  $\delta(t)$  durch einen Radiofrequenz-Puls der Länge  $\tau$  ersetzt. In komplexeren Pulseperimenten werden mehrere solcher Pulse, oft von verschiedener Länge, angewandt. Ein solcher Puls besteht einfach aus einer Radiofrequenz-Einstrahlung der Dauer  $\tau$ :



Während dem Puls,  $0 < t < \tau$ , gelten die Bloch'schen Gleichungen im rotierenden System. Fast ohne Einschränkung kann vorausgesetzt werden:

$$\tau \ll T_1, T_2,$$

sodass Relaxation während dem Puls vernachlässigt werden kann. Dann gilt:

$$\dot{M}_x^r = -\Omega M_y^r \quad \Omega = \omega_0 - \omega_{\text{rf}}$$

$$\dot{M}_y^r = \Omega M_x^r + \gamma B_1 M_z$$

$$\dot{M}_z^r = -\gamma B_1 M_y^r.$$

- (a) Zunächst soll vorausgesetzt werden, dass die Hochfrequenz  $\omega_{\text{rf}}$  exakt gleich der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = -\gamma B_0$  sei. Somit gilt:

$$\dot{M}_x^r = 0$$

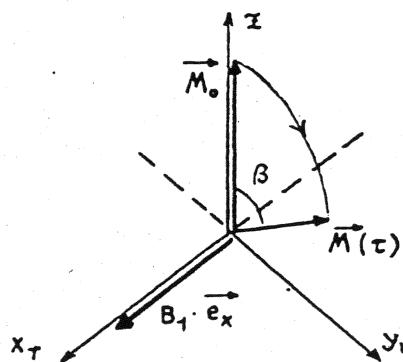
$$\begin{aligned} \dot{M}_y^r &= \gamma B_1 M_z \\ \dot{M}_z^r &= -\gamma B_1 M_y^r \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \dot{M}_y^r = -(\gamma B_1)^2 M_y^r \\ \dot{M}_z^r = -\gamma B_1 M_y^r \end{array} \right\}$$

Mit der Anfangsbedingung  $\vec{M}(0) = \vec{M}_0 = M_0 \cdot \vec{e}_z$  erhält man für die Bewegung während dem Puls:

$$\boxed{\begin{aligned} M_y^r(\tau) &= -M_0 \cdot \sin(\beta) \\ M_z(\tau) &= M_0 \cdot \cos(\beta) \end{aligned}}$$

$$\text{mit } \beta = -\gamma B_1 \tau$$

D.h. der Magnetisierungsvektor präzidiert um das effektive Magnetfeld  $\vec{B}_{\text{eff}} = B_1 \cdot \vec{e}_x$  im rotierenden System:



Man bezeichnet:

– Puls mit  $\beta = -\gamma B_1 \tau = \pi/2 \longrightarrow 90^\circ\text{-Puls}$

erzeugt eine maximale transversale Komponente,

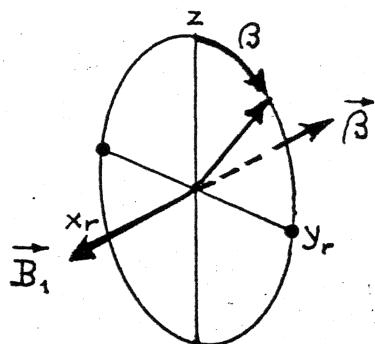
– Puls mit  $\beta = -\gamma B_1 \tau = \pi \longrightarrow 180^\circ\text{-Puls}$

invertiert den Magnetisierungsvektor.

$\beta = -\gamma B_1 \tau$  wird als der Flipwinkel des Radiofrequenz-Pulses bezeichnet.

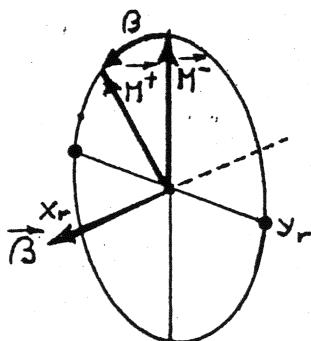
Um mit einem positiven Flipwinkel eine positive Rotation zu erhalten, muss das Vorzeichen in der Definition richtig gewählt werden. Es ist zu beachten, dass die Rotationsrichtung auch vom Vorzeichen von  $\gamma$  abhängt.

Falls, wie im folgenden immer, angenommen wird, dass  $\gamma > 0$ , so liegen Radiofrequenzfeld und Rotationsachse antiparallel:

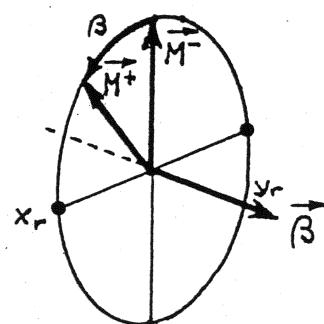


Einen solchen Puls bezeichnet man als einen  $\beta_x$ -Puls. Der untere Index bezeichnet die Richtung der Rotationsachse. Offensichtlich gilt  $\beta_x = -\beta$ . Hier sind noch die Diagramme für die zwei wichtigsten Pulse:

$\beta_x$ -Puls

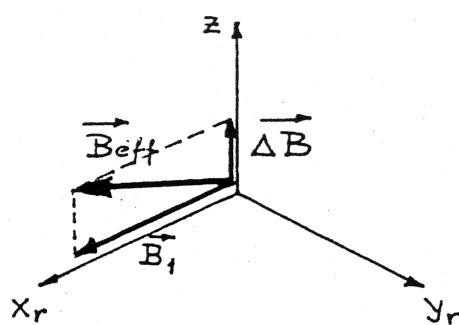


$\beta_y$ -Puls



wobei  $\vec{M}^-$  und  $\vec{M}^+$  die Magnetisierungsvektoren vor und nach dem Puls sind.

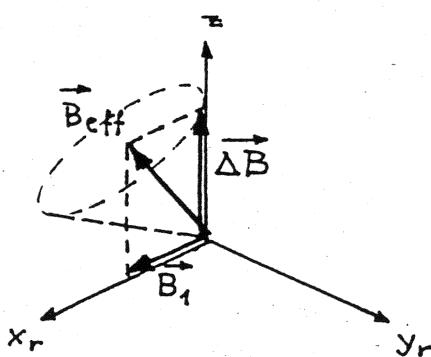
- (b) Die Annahme, dass  $\omega_{rf} = \omega_0$  und somit  $\Omega = 0$  ist im Experiment meist nicht erfüllt. Das effektive Feld im rotierenden System hat dann auch noch eine  $z$ -Komponente:



$$\text{mit } |B_{\text{eff}}| = \sqrt{B_1^2 + \Delta B^2}$$

$$\text{und } \Delta B = B_0 + \omega_{\text{rf}}/\gamma$$

Die Rotation während des Pulses erfolgt dann um die (negative) Richtung des effektiven Feldes mit dem effektiven Drehwinkel  $\beta_{\text{eff}} = -\gamma|B_{\text{eff}}|\tau = -\gamma\sqrt{B_1^2 + \Delta B^2}\tau = \Omega_{\text{eff}}\tau$ . Es ist zu beachten, dass bei Ausserresonanz-Einstrahlung ( $\Delta B \neq 0$ ) der Flipwinkel grösser ist als bei Resonanz-Einstrahlung ( $\Delta B = 0$ ). Hingegen ist der Oeffnungswinkel des Kegelmantels, auf welchem der ursprünglich entlang der z-Achse liegende Magnetisierungsvektor präzidiert, kleiner:



Diese Situation ist typisch für Kerne mit einer Resonanzfrequence am Ende des Spektrums, falls im Zentrum eingestrahlt wird.

Es ist zu beachten, dass die Ausserresonanzeffekte während dem Puls umso kleiner werden, je stärker das Rf-Feld  $B_1$  während dem Puls ist. Für ideale Pulse, die das ganze Spektrum gleichmässig anregen, ist es erforderlich, dass

$$\gamma B_1 \gg \Omega_{\text{max}}$$

In der Protonen-Kernresonanz bei 500 MHz ist die Spektrenbreite etwa 5 kHz und die verfügbaren rf-Feldstärken etwa  $\gamma B_1 / 2\pi \approx 50$  kHz.

### 3.3 Freier Induktionszerfall

Nach dem  $\beta_{-x}$  Rf-Puls beginnt der Magnetisierungsvektor um das  $B_0$  Feld zu präzidieren, im rotierenden System mit der Frequenzabweichung  $\Omega$ . Gleichzeitig wirkt die transversale Relaxation, sodass man für die transversalen Komponenten findet:

$$M_y^r(t) = M_0 \sin\beta \cos\Omega t \cdot e^{-t/T_2}$$

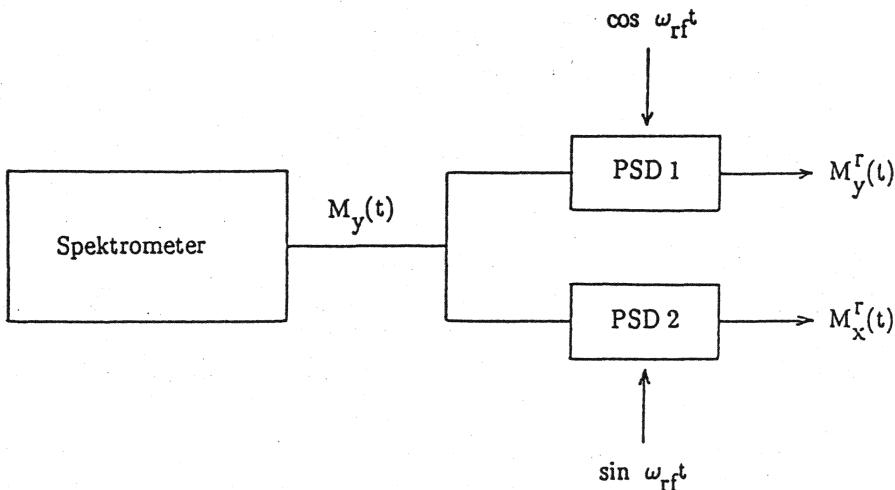
$$M_x^r(t) = -M_0 \sin\beta \sin\Omega t \cdot e^{-t/T_2}$$

(unter Voraussetzung von idealem Pulsverhalten).

Im Experiment wird z.B. die Komponente  $M_y^r(t)$  im Laborsystem beobachtet:

$$M_y(t) = M_x^r(t) \sin\omega_{rf}t + M_y^r(t) \cos\omega_{rf}t$$

Bei normaler phasenempfindlicher Detektion wird nur eine dieser beiden Komponenten gemessen. Mit Quadraturdetektion können jedoch mit zwei phasenempfindlichen Detektoren beide Komponenten erfasst werden:



Diese zwei Signale werden nun zu einem komplexen Signal zusammengefasst:

$$\begin{aligned} s(t) &= M_y^r(t) - iM_x^r(t) \\ &= M_0 \sin\beta e^{i\Omega t} e^{-t/T_2} \quad \text{für } t \geq 0. \end{aligned}$$

Zur Berechnung des Spektrums wird dieses komplexe Signal Fourier-transformiert:

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_0^\infty s(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= M_0 \sin\beta \int_0^\infty \exp\{[i(\Omega-\omega)-1/T_2]t\} dt \end{aligned}$$

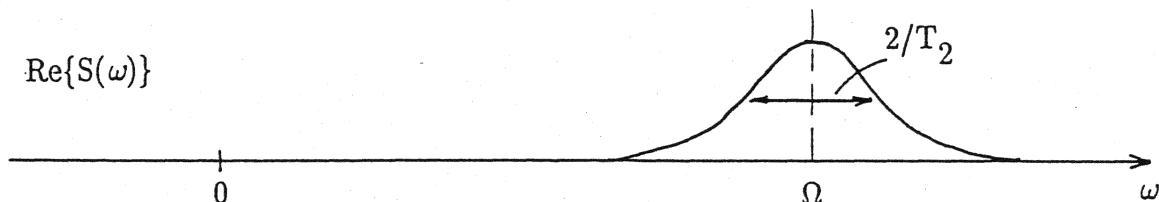
$$S(\omega) = M_0 \sin\beta \frac{1}{1/T_2 - i(\Omega-\omega)}$$

Als Real- und Imaginärteile findet man:

$$\text{Re}\{S(\omega)\} = M_0 \sin\beta \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\Omega-\omega)^2}$$

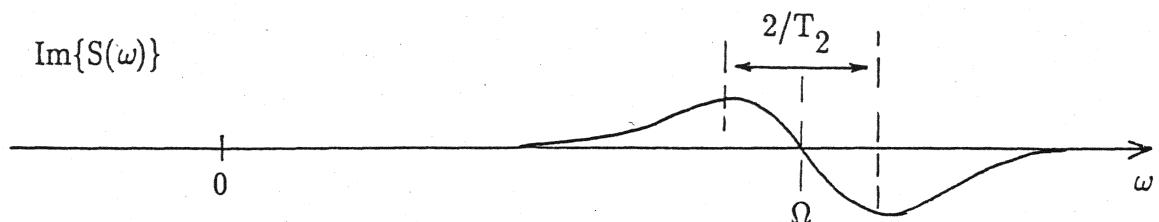
$$\text{Im}\{S(\omega)\} = M_0 \sin\beta \frac{\Omega-\omega}{(1/T_2)^2 + (\Omega-\omega)^2}$$

Der Realteil stellt dabei ein Lorentz-förmiges Absorptionssignal dar:



Das Signalmaximum erscheint bei  $\Omega$ , die volle Breite auf halber Höhe ist  $2/T_2$ .  
Die Signalthöhe wird maximal für  $\beta=90^\circ$ .

Der Imaginärteil besteht aus einem Dispersionssignal:



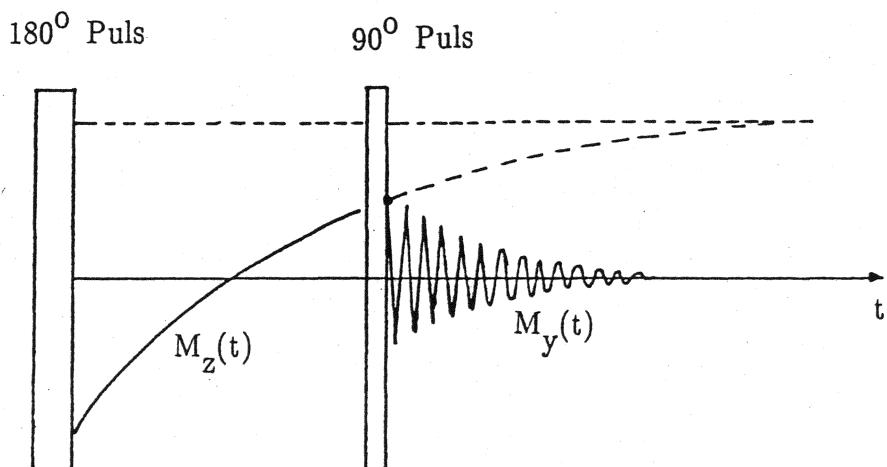
Bei  $\Omega$  tritt ein Nulldurchgang auf. Die beiden Extrema sind um  $2/T_2$  voneinander entfernt. Es ist zu beachten, dass das Absorptionssignal im Schwanz mit  $1/(\Omega-\omega)^2$  fällt, während das Dispersionssignal nur mit  $1/(\Omega-\omega)$  gegen Null geht. Bei mehreren Signalen ist deshalb die Auflösung für das Absorptionssignal besser als für das Dispersionssignal.

### 3.4 Messung der longitudinalen Relaxationszeit (Inversion-Recovery Methode)

Der Magnetisierungsvektor  $M_0$  wird zur Zeit  $t=0$  durch einen  $180^\circ$  Puls invertiert. Er erholt sich mit der Zeitkonstante  $T_1$ :

$$M_z(t) = M_0 [1 - 2 e^{-t/T_1}]$$

Da aber  $M_z$  nicht direkt beobachtet werden kann, so wird nach einer Zeit  $t$  ein  $90^\circ$  Puls angelegt, der die  $M_z$ -Komponente in die  $xy$ -Ebene rotiert und einen beobachtbaren Zerfall erzeugt:



Durch eine Fourier-Analyse von  $M_y(t)$  können auch Relaxationszeiten individueller Linien in komplexen Spektren bestimmt werden. Dies ist heute von grosser praktischer Bedeutung in der C-13-Resonanz. Zur Interpretation der gemessenen Relaxationszeiten dienen die folgenden drei Gesetze:

1. Die  $^{13}\text{C}$ -Relaxationsrate ist umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes zu den nächsten Protonen

$$1/T_1 \propto 1/r_{\text{CH}}^6.$$

2. Die  $^{13}\text{C}$ -Relaxationsrate ist proportional zur Zahl der massgebenden Protonen

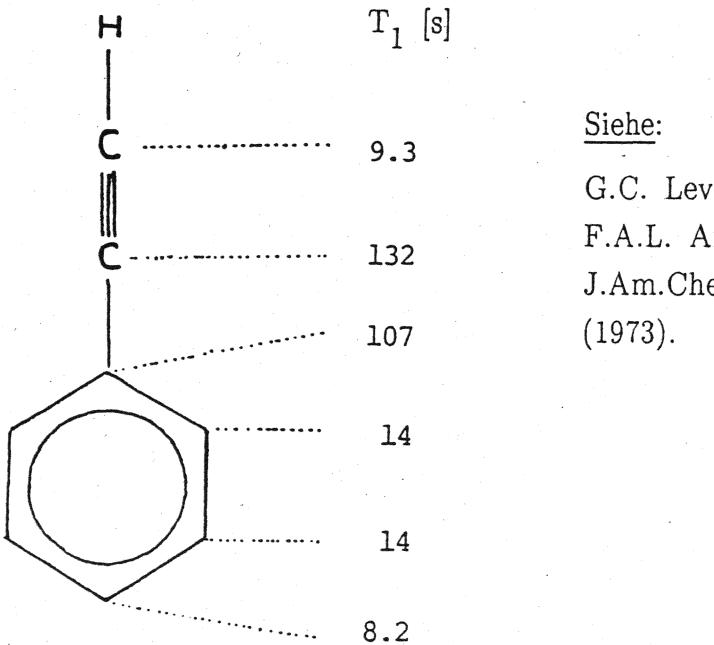
$$1/T_1 \propto N(\text{Protonen}).$$

3. Für kleine Moleküle ist die  $^{13}\text{C}$ -Relaxationsrate proportional zur Korrelationszeit  $\tau_c$  des Zufallsprozesses, der die  $^{13}\text{C}-\text{H}$  Dipolwechselwirkung moduliert,

$$1/T_1 \propto \tau_c.$$

Als Alternativen zur Inversion-Recovery Methode können auch die Saturation-Recovery Methode und die Progressive Saturation Methode zur Messung von  $T_1$  verwendet werden.

### Beispiel



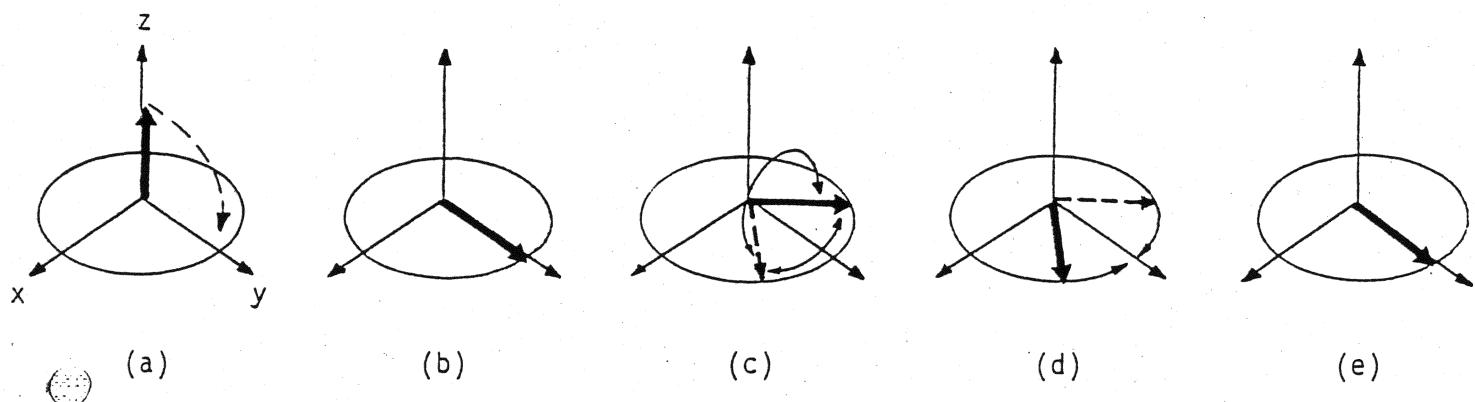
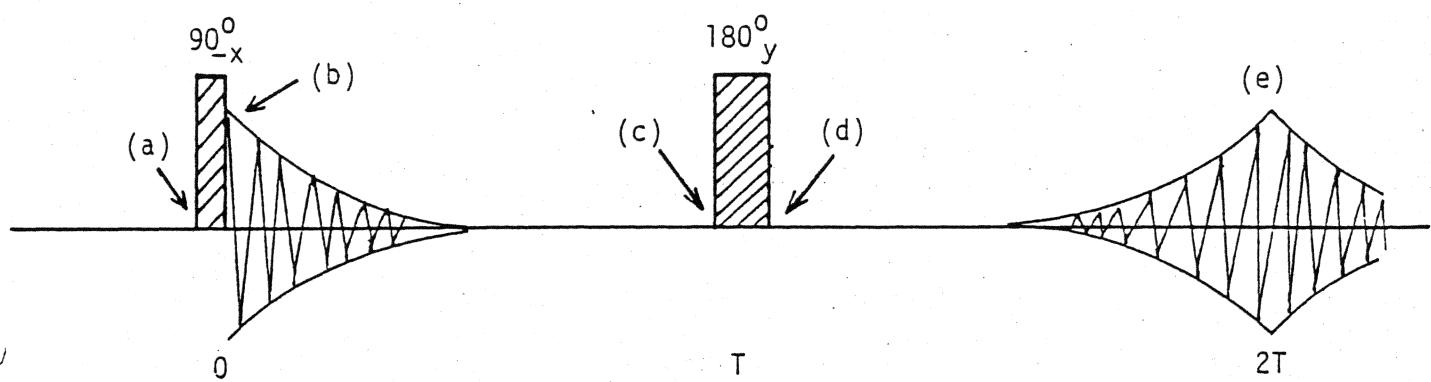
Siehe:

G.C. Levy, J.D. Cargioli,  
F.A.L. Anet,  
J.Am.Chem.Soc. 95, 1527  
(1973).

### 3.5 Messung der Transversalen Relaxationszeit

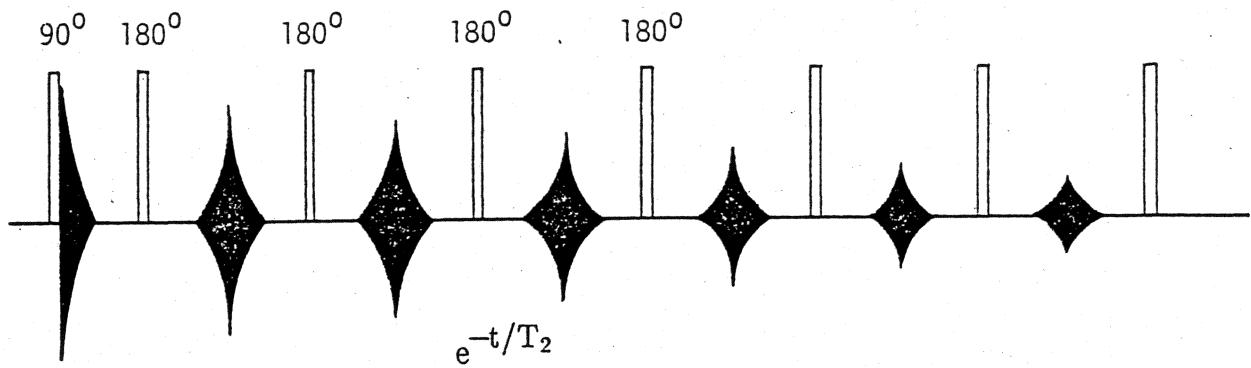
Die Messung von  $T_2$  wird erschwert durch die Tatsache, dass die beobachtbare Linienbreite sowohl von  $T_2$  wie auch von einer eventuellen Magnetfeld-Inhomogenität beeinflusst wird. Mittels eines Spin-Echo Experimentes lässt sich  $T_2$  selektiv, unbeeinflusst von Magnetfeld-Inhomogenitäten messen.

Betrachten wir die Bewegung der Magnetisierungsvektoren unter dem Einfluss einer  $90^\circ_x - 180^\circ_y$  Pulspulsfolge



Während der Zeit  $0 < t < T$  geraten die Magnetisierungsvektoren in verschiedenem lokalem Feld durch die verschiedenen Larmorfrequenzen ausser Phase, sodass die Signalamplitude zerfällt. Der  $180^\circ_y$ -Puls invertiert den Fächer der Magnetisierungsvektoren. Die "raschen" ( $\rightarrow$ ) und "langsam" ( $\dashrightarrow$ ) Komponenten rotieren in der gleichen Präzessionsrichtung weiter und vereinigen sich zur Zeit  $t=2T$  wieder entlang der  $y$ -Achse. Es entsteht ein "Spin-Echo". Durch zusätzliche

$180^\circ$  Pulse kann eine Folge von Spin-Echos erzeugt werden. Im Fall vernachlässigbarer transversaler Relaxationen haben alle Echos dieselbe Amplitude, da der Einfluss der Magnetfeldinhomogenität refokussiert wird. Ein beobachteter Echozerfall ist deshalb nur durch die transversale Relaxationszeit  $T_2$  bestimmt.



Diese Spin-Echomethode erlaubt eine genaue Bestimmung von  $T_2$ .

#### 4. MESSUNG CHEMISCHER AUSTAUSCHPHÄNOMENE MIT MAGNETISCHER RESONANZ

Die magnetische Resonanz eröffnet sehr attraktive und leistungsfähige Möglichkeiten zur Untersuchung chemischer Reaktionen in folgenden Zeitbereichen:

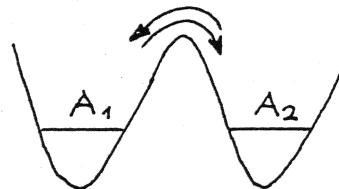
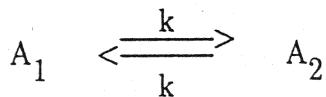
NMR: ns → s

EPR: ps → ms .

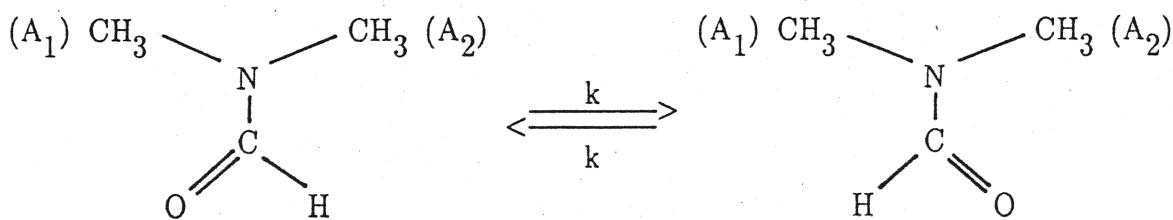
Dabei ist besonders interessant, dass dynamische chemische Gleichgewichte direkt untersucht werden können. Hilfsmittel hierzu sind:

- Linienformanalyse
- 2D Spektroskopie
- Relaxationsmessungen .

Als Beispiel betrachten wir ein sehr einfaches Austauschsystem mit zwei isoenergetischen Zuständen:



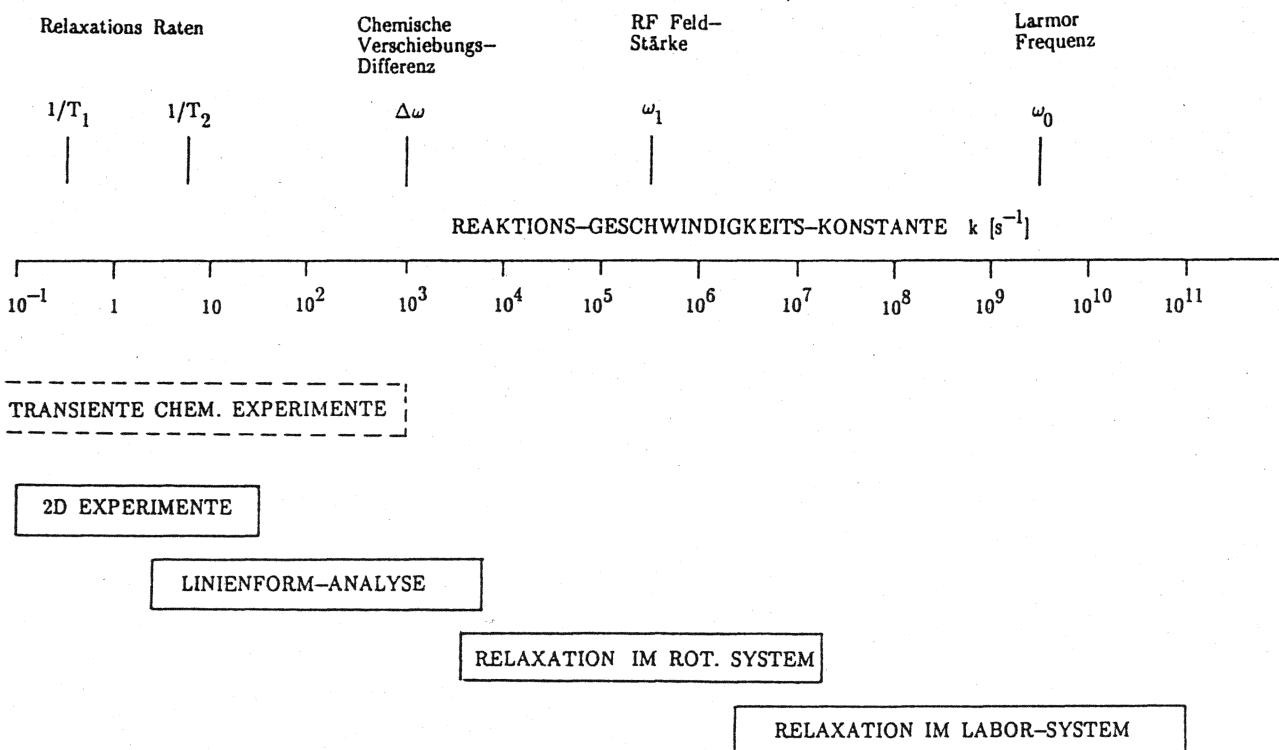
Als Beispiel diene die interne Rotation in Dimethylacetamid



Weitere Beispiele:

- Ring-Puckering Prozesse
- Protonenaustauschprozesse
- Bindungsverschiebungen
- Berry-Rotation

Obwohl sich beim Austausch im Molekül scheinbar nichts ändert, so ändert doch das Spektrum, wie im folgenden gezeigt wird. Ueberdies eignet sich die magnetische Resonanz zur Untersuchung einseitig ablaufender relativ langsamer chemischer Reaktionen, wobei also das chemische System anfänglich in einen Nichtgleichgewichtszustand gebracht werden muss (transiente chemische Experimente). Die Anwendungsbereiche der verschiedenen NMR-Methoden bezüglich Messung von Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten sind im folgenden Schema dargestellt:



#### 4.1 Modifizierte Bloch'sche Gleichungen (McConnell Gleichungen)

Wir betrachten einen Kern (oder Elektronenspin) in zwei verschiedenen Umgebungen

	Umgebung 1	Umgebung 2
	$A_1$	$A_2$
lokales Feld	$B_{01}$	$B_{02}$
Resonanzfrequenz im Laborsystem	$\omega_{01} = -\gamma B_{01}$	$\omega_{02} = -\gamma B_{02}$
im rotierenden System	$\Omega_1 = \omega_{01} - \omega_{rf}$	$\Omega_2 = \omega_{02} - \omega_{rf}$
	$\xrightleftharpoons[k]{k}$	

Ohne Austausch gelten in jeder Umgebung die Bloch'sche Gleichungen:

$$U1: \quad (\dot{\vec{M}}_1)_{\text{magn}} = \gamma \vec{M}_1 \times \vec{B}_1 - R_1(\vec{M}_1 - \vec{M}_{10})$$

$$U2: \quad (\dot{\vec{M}}_2)_{\text{magn}} = \gamma \vec{M}_2 \times \vec{B}_2 - R_2(\vec{M}_2 - \vec{M}_{20}).$$

Es wird nun angenommen, dass die einzelnen molekularen Austauschprozesse momentan erfolgen, dass sich dabei also die Magnetisierung der einzelnen Kerne nicht ändern kann. Dann gilt für die Zunahme oder Abnahme der Magnetisierung durch chemischen Austausch

$$(\dot{\vec{M}}_1)_{\text{chem}} = k(\vec{M}_2 - \vec{M}_1)$$

$$(\dot{\vec{M}}_2)_{\text{chem}} = k(\vec{M}_1 - \vec{M}_2)$$

mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Reaktion erster Ordnung. Damit erhält man für die gesamte Änderung der Magnetisierung

$$\dot{\vec{M}}_i = (\dot{\vec{M}}_i)_{\text{magn}} + (\dot{\vec{M}}_i)_{\text{chem}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \dot{\vec{M}}_1 &= \gamma \vec{M}_1 \times \vec{B}_1 - R_1(\vec{M}_1 - \vec{M}_{10}) + k(\vec{M}_2 - \vec{M}_1) \\ \dot{\vec{M}}_2 &= \gamma \vec{M}_2 \times \vec{B}_2 - R_2(\vec{M}_2 - \vec{M}_{20}) + k(\vec{M}_1 - \vec{M}_2) \end{aligned}}$$

Dies sind die McConnell-Gleichungen. Es sind sechs gekoppelte lineare Differentialgleichungen. Die Verallgemeinerung für ein nicht isoenergetisches System ( $\vec{k} \neq \vec{k}'$ ) oder für Austausch zwischen mehr als zwei Zuständen ist einfach.

#### 4.2 Fourier-Experiment mit chemischem Austausch, Linienformanalyse

Es werde der freie Induktionszerfall nach einem  $(\pi/2)_x$ -Puls (Rf-Feld entlang x im rotierenden System) betrachtet.

Für die transversalen Komponenten im rotierenden System gilt dabei

$$M_{1y}^r(0) = M_{2y}^r(0) = M_0/2$$

$$M_{1x}^r(0) = M_{2x}^r(0) = 0$$

und während dem Zerfall:

$$\begin{aligned}\dot{M}_{1x}^r &= -\Omega_1 M_{1y}^r - M_{1x}^r/T_2^{(1)} + k(M_{2x}^r - M_{1x}^r) \\ \dot{M}_{1y}^r &= \Omega_1 M_{1x}^r - M_{1y}^r/T_2^{(1)} + k(M_{2y}^r - M_{1y}^r)\end{aligned}$$

und analog für  $M_{2x}^r$ ,  $M_{2y}^r$ . Aus Bequemlichkeit fassen wir nun die transversalen Komponenten (wie in Kapitel 3.3) zu einer komplexen Magnetisierung zusammen:

$$M_1 = M_{1y}^r - iM_{1x}^r, \quad M_2 = M_{2y}^r - iM_{2x}^r$$

und erhalten die Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}\dot{M}_1 &= i\Omega_1 M_1 - M_1/T_2^{(1)} + k(M_2 - M_1) \\ \dot{M}_2 &= i\Omega_2 M_2 - M_2/T_2^{(2)} + k(M_1 - M_2)\end{aligned}$$

Oft kann die Relaxation vernachlässigt werden und wir erhalten das Gleichungssystem

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_1 \\ M_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} i\Omega_1 - k & k \\ k & i\Omega_2 - k \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} M_1 \\ M_2 \end{bmatrix}.$$

Die Lösung eines solchen Systems von linearen Differentialgleichungen ist aus der Kinetik bekannt und hat immer die allgemeine Form

$$M_1(t) = c_{11} \exp\{\Lambda_1 t\} + c_{12} \exp\{\Lambda_2 t\}$$

$$M_2(t) = c_{21} \exp\{\Lambda_1 t\} + c_{22} \exp\{\Lambda_2 t\}$$

wobei  $\Lambda_1$  und  $\Lambda_2$  die beiden Eigenwerte der kinetischen Matrix sind, als Lösungen von

$$(i\Omega_1 - k - \Lambda) \cdot (i\Omega_2 - k - \Lambda) - k^2 = 0$$

$$\Lambda_{1,2} = \frac{i}{2}(\Omega_1 + \Omega_2) - k \pm \sqrt{k^2 - \frac{1}{4}(\Omega_1 - \Omega_2)^2}$$

Durch Einsetzen in den Differentialgleichungen unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen für  $\beta = -\pi/2$  findet man für die Koeffizienten:

$$c_{11} = \frac{1}{4} M_0 \left[ -\frac{i}{2}(\Omega_1 - \Omega_2) + k + W \right] / W \quad c_{12} = \frac{1}{4} M_0 \left[ -\frac{i}{2}(\Omega_1 - \Omega_2) - k + W \right] / W$$

$$c_{21} = \frac{1}{4} M_0 \left[ -\frac{i}{2}(\Omega_1 - \Omega_2) + k + W \right] / W \quad c_{22} = \frac{1}{4} M_0 \left[ \frac{i}{2}(\Omega_1 - \Omega_2) - k + W \right] / W$$

$$\text{mit } W = \sqrt{k^2 - \frac{1}{4}(\Omega_1 - \Omega_2)^2}.$$

Experimentell beobachtet man

$$s(t) = M_1(t) + M_2(t).$$

Wir betrachten nun zwei Extremfälle:

(a) Langsamer chemischer Austausch

Als langsam bezeichnet man den Austausch falls

$$k \ll |\Omega_1 - \Omega_2|$$

Dann gilt, wie leicht zu finden ist,

$$\Lambda_1 = i\Omega_1 - k, \quad \Lambda_2 = i\Omega_2 - k,$$

$$c_{11} = c_{22} = M_0/2, \quad c_{12} = c_{21} = 0,$$

und damit

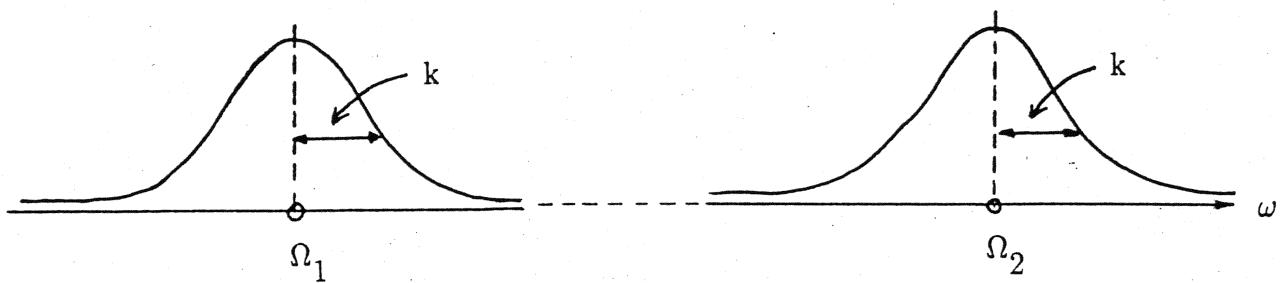
$$s(t) = \frac{1}{2} M_0 [\exp\{(i\Omega_1 - k)t\} + \exp\{(i\Omega_2 - k)t\}] .$$

Das komplexe Signal  $s(t)$  besteht also aus zwei gedämpften Schwingungen mit den Frequenzen  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$ . Durch Fouriertransformation erhält man daraus in Analogie zu Kapitel 3.3 das komplexe Spektrum

$$S(\omega) = \frac{1}{2} M_0 \left[ \frac{1}{k-i(\Omega_1-\omega)} + \frac{1}{k-i(\Omega_2-\omega)} \right]$$

mit dem Realteil

$$\text{Re}\{S(\omega)\} = \frac{1}{2} M_0 \left[ \frac{k}{k^2+(\Omega_1-\omega)^2} + \frac{k}{k^2+(\Omega_2-\omega)^2} \right]$$



Das Spektrum besteht somit aus zwei Resonanzlinien bei  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  mit der halben Linienbreite  $k$ . Aus der Linienbreite lässt sich damit direkt die Austauschgeschwindigkeitskonstante ablesen.

Diese Beobachtung kann auch als Unschärferelation formuliert werden. Für die mittlere Lebensdauer  $\tau$  eines Moleküls in einem der beiden Zustände gilt

$$\tau = \int_0^\infty t e^{-kt} dt / \left[ \int_0^\infty e^{-kt} dt \right] = 1/k$$

und mit der halben Lineinbreite  $\Delta_{1/2}=k$  erhält man

$$\boxed{\tau \cdot \Delta_{1/2} \geq 1}$$

Die Ungleichheit berücksichtigt weitere Linienverbreiterungsmechanismen (wie Magnetfeldinhomogenität und Relaxation).

### (b) Rascher chemischer Austausch

Als rasch bezeichnet man den Austausch falls

$$k \gg |\Omega_1 - \Omega_2| .$$

Dann kann der Ausdruck

$$\Lambda_{1,2} = \frac{i}{2}(\Omega_1 + \Omega_2) - k \pm \sqrt{k^2 - \frac{1}{4}(\Omega_1 - \Omega_2)^2}$$

vereinfacht werden:

$$\Lambda_{1,2} \simeq \frac{i}{2}(\Omega_1 + \Omega_2) - k \pm k[1 - \frac{1}{8k^2}(\Omega_1 - \Omega_2)^2]$$

$$\Lambda_1 = i \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} - \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)^2}{8k}$$

$$\Lambda_2 = i \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} - \left[ 2k - \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)^2}{8k} \right]$$

$$\text{und } c_{11} = c_{21} = M_0/2, \quad c_{12} = c_{22} = 0.$$

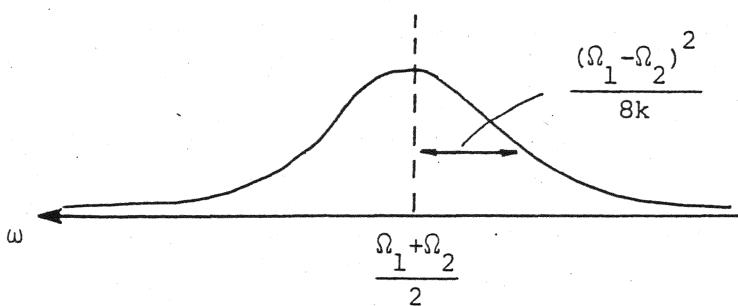
Damit ergibt sich das komplexe Signal

$$s(t) = M_0 \exp \left\{ \left[ i \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} - \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)^2}{8k} \right] t \right\}$$

Durch Fouriertransformation erhält man schlussendlich das Spektrum

$$\boxed{\text{Re}\{S(\omega)\} = M_0 \frac{\Delta_{1/2}}{(\bar{\Omega} - \omega)^2 + \Delta_{1/2}^2}}$$

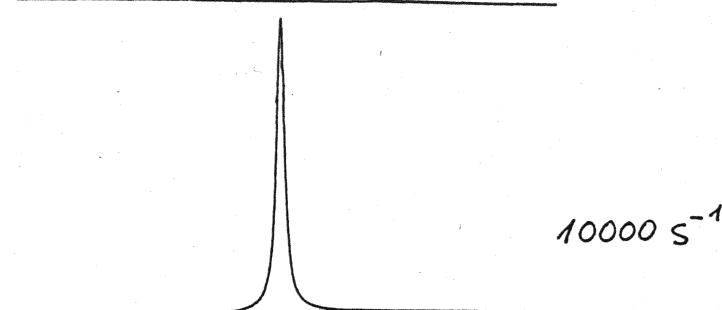
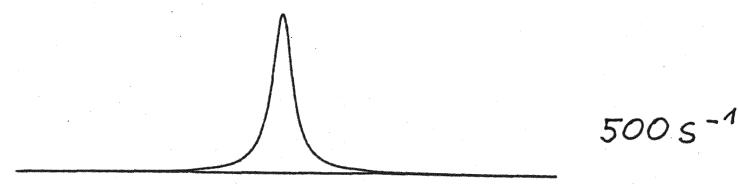
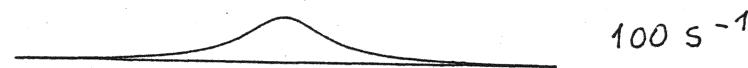
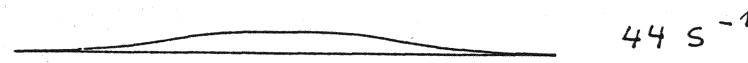
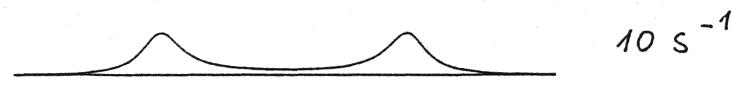
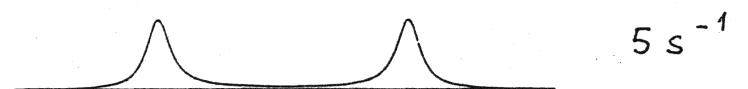
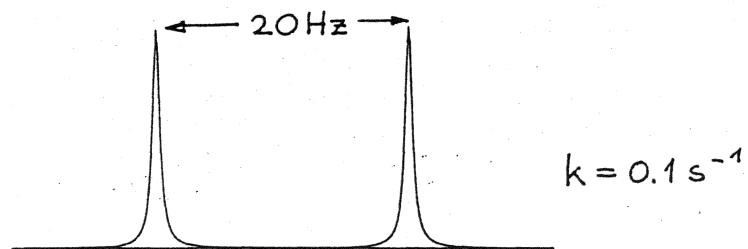
$$\text{mit } \bar{\Omega} = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2}, \quad \Delta_{1/2} = \frac{(\Omega_1 - \Omega_2)^2}{8k}$$



Es tritt somit nur eine einzige mittlere Frequenz auf mit einer Linienbreite, die mit zunehmender Austauschrate kleiner wird → Austauschverschmälerung. Für den allgemeinen Fall für beliebige Austauschrate erhält man den Ausdruck

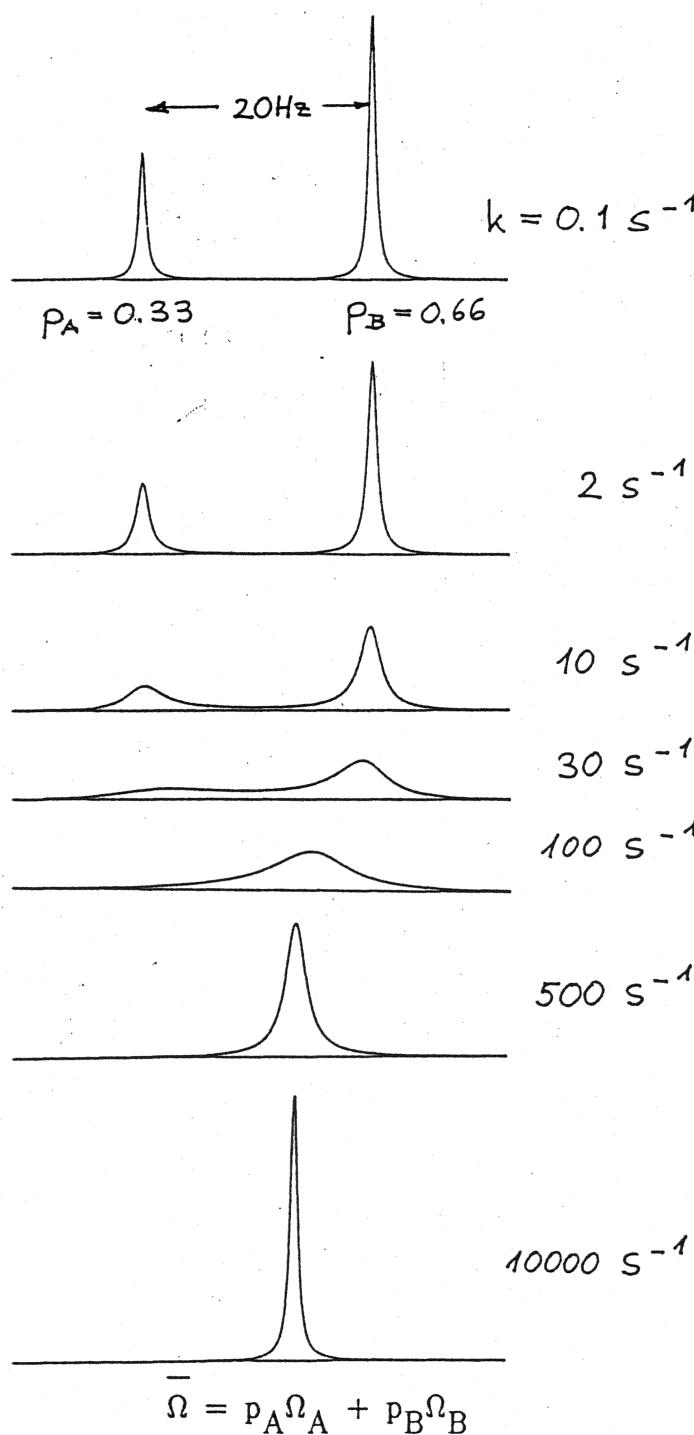
$$\text{Re}\{S(\omega)\} = \frac{M_0 k(\Omega_1 - \Omega_2)^2}{(\omega - \Omega_1)^2 (\omega - \Omega_2)^2 + 4k^2(\omega - \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2})^2}$$

Für steigende Geschwindigkeitskonstante und steigende Temperatur erhält man damit folgende Linienformen



Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Koaleszenz}} = \frac{|\Omega_1 - \Omega_2|}{2\sqrt{2}}$  tritt Koaleszenz der beiden Linien auf (hier  $k_{\text{Koaleszenz}} = 44.4 \text{ s}^{-1}$ ). Damit kann durch Linienform-analyse für jede Temperatur die entsprechende Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  bestimmt werden.

Falls die beiden Zustände A und B im Gleichgewicht nicht gleich populiert sind, so ergeben sich asymmetrische Spektren der folgenden Art (hier für  $p_A=0.33$  und  $p_B=0.66$ ):



Mit den experimentellen Werten  $k(T)$  können dann die Aktivierungsparameter wie Aktivierungsenergie  $E_a$ , Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\neq$  und Aktivierungsentropie  $\Delta S^\neq$  durch lineare Regression der Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

oder der Eyring-Gleichung

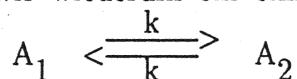
$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\neq / R} e^{-\Delta H^\neq / RT}$$

erhalten werden. In der magnetischen Austauschspektroskopie können alle Magnetisierungsaustauschprozesse als Netzwerke von Reaktionen erster Ordnung aufgefasst werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind also proportional zur Ausgangsmagnetisierung und die Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  haben die Dimension  $S^{-1}$ . Es ist also nicht notwendig, zwischen Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt in Konzentrationen oder Drücken zu unterscheiden. (siehe PC IV S. 5.2-1 und 5.2-2).

### 4.3 Zweidimensionale Austauschspektroskopie

Es werden hier Methoden zur Beschreibung sehr langsamer Reaktionen behandelt. Während die Linienformanalyse eine spektrale Methode ist, so werden die folgenden Experimente wirklich im Zeitbereich durchgeführt. Das dynamische System wird initial gestört und dann dessen Evolution beobachtet. Normalerweise würde die Störung chemisch erfolgen, durch Mischen von reagierenden Komponenten zum Beispiel (stopped flow) oder durch momentane Temperatur- oder Druckänderung (Temperatur- oder Drucksprungmethoden). Hier jedoch erfolgt die Störung rein Kern- (oder Elektron-)Spin-magnetisch. Das chemische Gleichgewicht wird hingegen nicht gestört.

Betrachten wir wiederum ein einfaches Austauschsystem



mit einem Zweilinien-NMR Spektrum. Es werde nun mit einem selektiven  $180^\circ$  Puls die Magnetisierung der Kernsorte  $A_1$  invertiert, sodass die Anfangsbedingung  $M_{1z}(0) = -M_0/2$ ,  $M_{2z}(0) = M_0/2$  erzeugt wird. Es erfolgt nun ein Magnetisierungsaustausch gemäss dem Gesetz:

$$\begin{bmatrix} \dot{M}_{1z}(t) \\ \dot{M}_{2z}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k & k \\ k & -k \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} M_{1z}(t) \\ M_{2z}(t) \end{bmatrix}$$

oder  $\frac{d}{dt} [M_{1z} - M_{2z}] = -2k(M_{1z} - M_{2z})$

und  $\frac{d}{dt} [M_{1z} + M_{2z}] = 0$  (Erhaltung der Gesamtmagnetisierung)

mit der Lösung

$$[M_{1z} - M_{2z}](\tau_m) = [M_{1z} - M_{2z}](0) e^{-2k\tau_m}$$

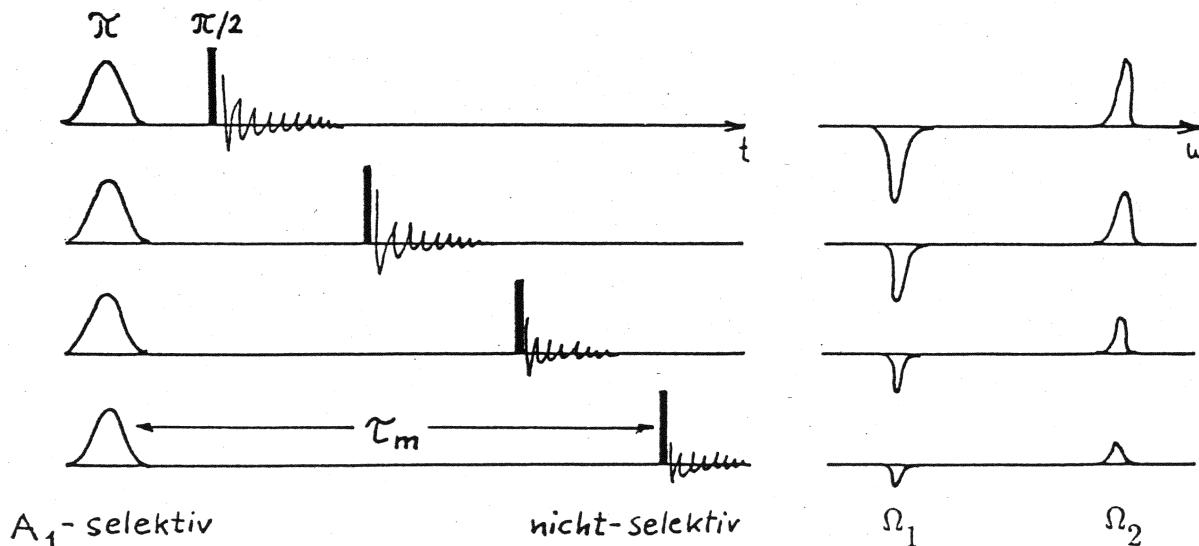
$$[M_{1z} + M_{2z}](\tau_m) = [M_{1z} + M_{2z}](0)$$

oder  $M_{1z}(\tau_m) = \frac{1}{2} M_{1z}(0)[1 + e^{-2k\tau_m}] + \frac{1}{2} M_{2z}(0)[1 - e^{-2k\tau_m}]$

$$M_{2z}(\tau_m) = \frac{1}{2} M_{1z}(0)[1 - e^{-2k\tau_m}] + \frac{1}{2} M_{2z}(0)[1 + e^{-2k\tau_m}]$$

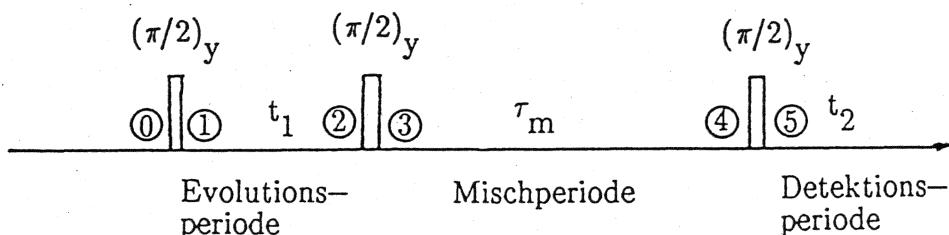
$\tau_m$  wird als Mischzeit bezeichnet.

Die Magnetisierung kann für jede Zeit  $\tau_m$  gemessen werden. Damit kann man  $k$  bestimmen:



Dies gilt solange man Relaxation vernachlässigen kann, d.h. falls  $kT_1 \gg 1$ . Das gleiche Magnetisierungstransfer-Experiment kann auch bei komplizierteren Spinsystemen angewandt werden, wobei dann aber für jede Resonanzlinie eine separate Serie von Experimenten mit einem entsprechenden selektiven Puls durchgeführt werden muss.

Es stellt sich die Frage, ob nicht ein simultanes Experiment konzipiert werden könnte, in welchem sämtliche Transfers gleichzeitig beobachtet werden. Dies führt zur 2D Spektroskopie. Durch die Inversion der Spins  $A_1$  wird effektiv eine Markierung dieser Spins erzeugt, sodass sie nach dem Austausch wiedererkannt werden können. In der 2D Spektroskopie wird einfach eine raffiniertere Markierung der Kerne benutzt, sodass diese einzeln identifizierbar bleiben. Der selektive  $\pi$ -Puls wird durch ein Paar von nichtselektiven  $\pi/2$ -Pulsen im Abstand  $t_1$  ersetzt. Das Grundexperiment ist das folgende:



Wiederum interessiert der Austausch der z-Magnetisierung während der Mischperiode. Wir nehmen an, dass  $t_1$  und  $t_2$  genügend kurz sind, sodass der Austausch während diesen Zeiten vernachlässigt werden kann. Dann erhält man für die Spins  $A_1$

$$\vec{M}_1^{(0)} = \frac{1}{2} M_0 \vec{e}_z$$

$$\vec{M}_1^{(1)} = \frac{1}{2} M_0 \vec{e}_x$$

$$\vec{M}_1^{(2)} = \frac{1}{2} M_0 [\vec{e}_x \cdot \cos(\Omega_1 t_1) + \vec{e}_y \sin(\Omega_1 t_1)]$$

$$M_{1z}^{(3)} = -\frac{1}{2} M_0 \cos(\Omega_1 t_1)$$

und analog für die Spins  $A_2$ . Die y-Komponenten bleiben in der transversalen Ebene und zerfallen oder werden durch einen "Phasenzzyklus" eliminiert. Für den Austauschprozess gelten somit die Anfangsbedingungen

$$M_{1z}(t_1, 0) = -\frac{1}{2} M_0 \cos(\Omega_1 t_1)$$

$$M_{2z}(t_1, 0) = -\frac{1}{2} M_0 \cos(\Omega_2 t_1)$$

Die zwei Komponenten sind somit mit den Larmorfrequenzen  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  moduliert, falls eine Serie von Experimenten mit verschiedener Evolutionszeit  $t_1$  durchgeführt wird. Die Komponenten  $M_{1z}(t_1, \tau_m)$ ,  $M_{2z}(t_1, \tau_m)$  nach dem Austausch werden durch einen  $\pi/2$ -Puls wieder in die transversale Ebene zur Beobachtung gebracht

$$\vec{M}_1^r \stackrel{(5)}{=} M_{1z}(t_1, \tau_m) \vec{e}_x$$

und die beobachtete x-Komponente der Magnetisierung ist schlussendlich

$$M_x^r(t_1, \tau_m, t_2) = M_{1z}(t_1, \tau_m) \cos(\Omega_1 t_2) + M_{2z}(t_1, \tau_m) \cos(\Omega_2 t_2).$$

Eingesetzt erhält man folgenden expliziten Ausdruck

$$M_x^r(t_1, \tau_m, t_2) = -\frac{1}{4} M_0 [(1 + e^{-2k\tau_m}) \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_1 t_2)] \quad (11)$$

$$+ (1 + e^{-2k\tau_m}) \cos(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_2 t_2) \quad (22)$$

$$+ (1 - e^{-2k\tau_m}) \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_2 t_2) \quad (12)$$

$$+ (1 - e^{-2k\tau_m}) \cos(\Omega_2 t_1) \cos(\Omega_1 t_2) \quad (21)$$

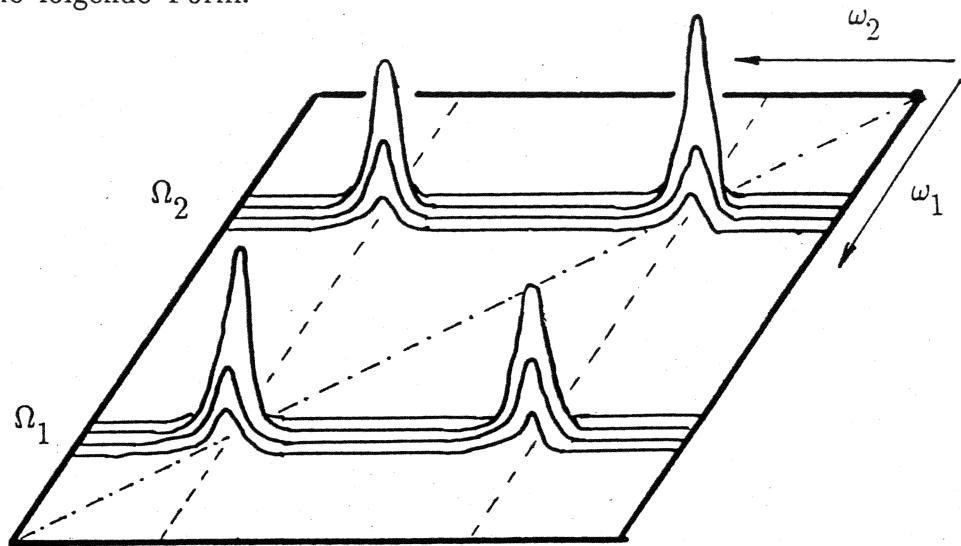
Die Terme (11) und (22) oszillieren in beiden Perioden mit derselben Frequenz, während die Terme (12) und (21) einen Frequenzwechsel beinhalten und somit einem chemischen Austausch entsprechen. Durch Fourier-Transformation bezüglich  $t_2$ ,

$$M_x^r(t_1, \tau_m, \omega_2) = \int_0^\infty e^{-i\omega_2 t_2} dt_2 M_x^r(t_1, \tau_m, t_2),$$

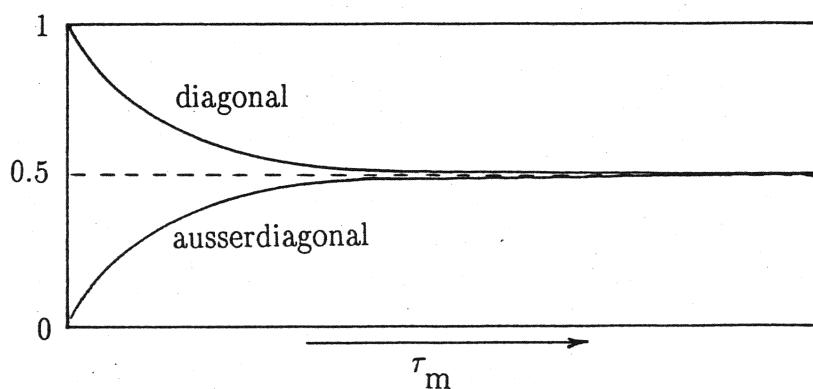
werden Spektren erhalten, in denen die einzelnen Linien noch mit  $\cos(\omega_{k0} t_1)$  gewichtet (oder "moduliert") sind. Durch eine zweite Fourier-Transformation bezüglich  $t_1$  wird dann ein 2D Spektrum erhalten:

$$M_x^r(\omega_1, \tau_m, \omega_2) = \int_0^\infty e^{-i\omega_1 t_1} dt_1 M_x^r(t_1, \tau_m, \omega_2).$$

Es hat die folgende Form:



Die Diagonal-Peaks mit der relativen Amplitude  $\frac{1}{2}(1+e^{-2k\tau_m})$  bezeichnen die nicht ausgetauschte Magnetisierung während die Kreuz-Peaks mit der relativen Amplitude  $\frac{1}{2}(1-e^{-2k\tau_m})$  die ausgetauschte Magnetisierung angeben. Die Intensität der Peaks als Funktion der Mischzeit  $\tau_m$  ist die folgende:

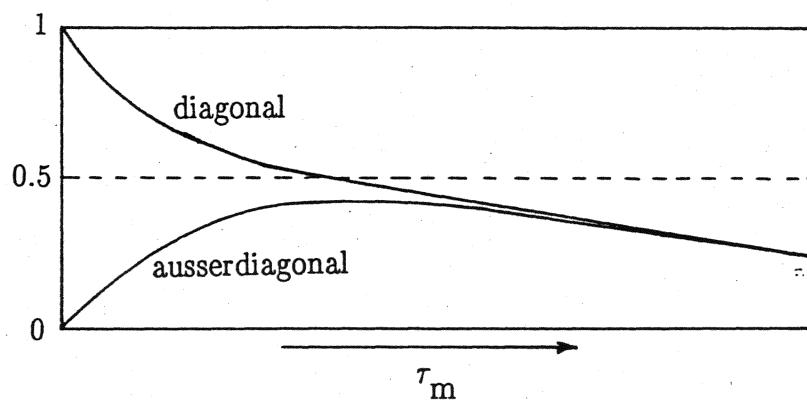


Unter Berücksichtigung der  $T_1$ -Relaxation während  $\tau_m$  erhält man für die relativen Amplituden

Diagonal-Peaks:  $\frac{1}{2}(1 + e^{-2k\tau_m}) e^{-t/T_1}$

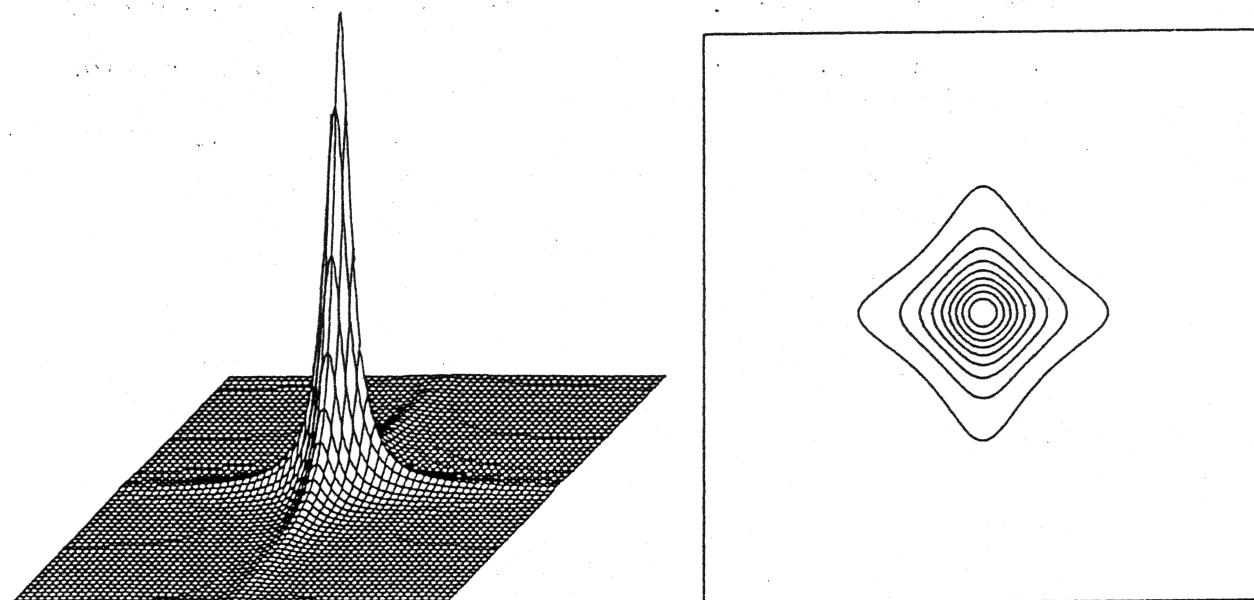
Kreuz-Peaks:  $\frac{1}{2}(1 - e^{-2k\tau_m}) e^{-t/T_1}$

oder graphisch:



D.h. es gibt eine optimale Mischzeit, für welche die Kreuzpeaks maximale Amplitude bekommen.

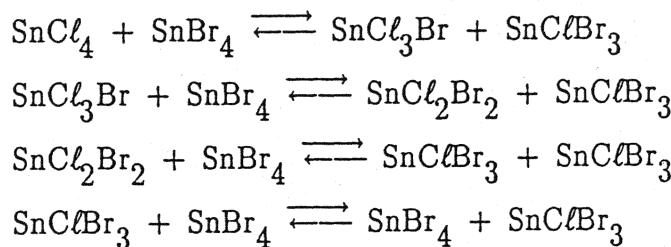
Die  $T_2$ -Relaxation während der Evolutionszeit  $t_1$  und der Detektionszeit  $t_2$  ist für die Linienbreite und Linienform in den zwei Frequenzdimensionen verantwortlich. Im Fall von exponentieller Relaxation werden die Linienformen Lorentzfunktionen, sodass folgende Peakform resultiert:



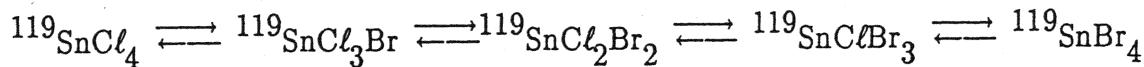
### Beispiele von 2D Austauschspektren (EXSY)

#### 1. 1:1 Mischung von $\text{SnCl}_4$ und $\text{SnBr}_4$ bei $67^\circ\text{C}$

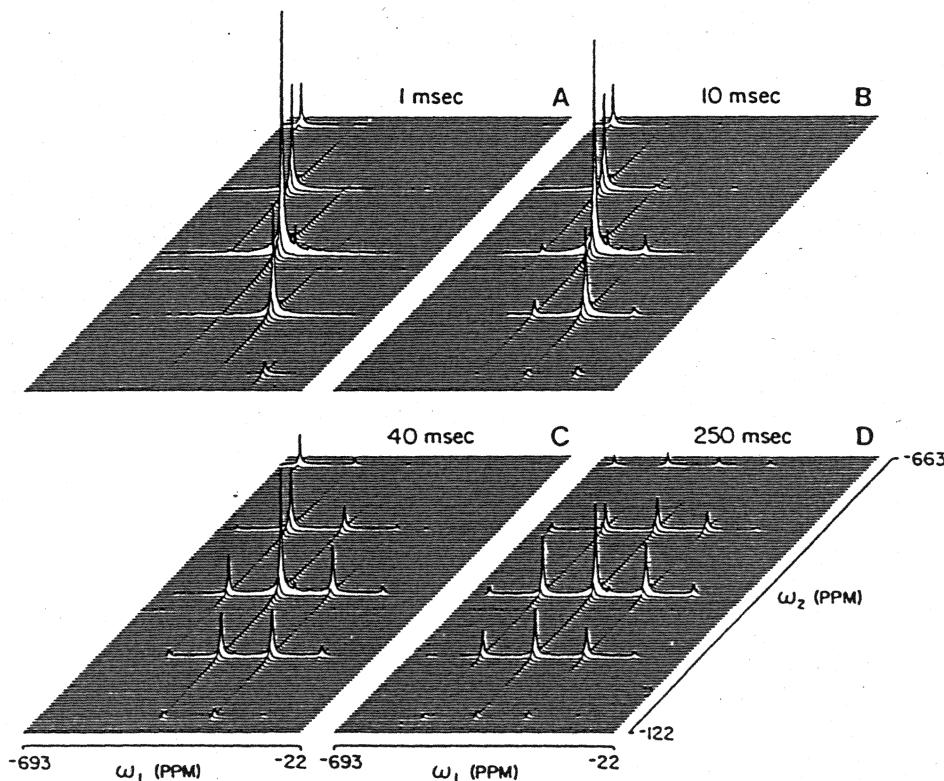
Es finden in dieser Schmelze folgende Austauschprozesse statt:



und weitere Prozesse. Was die Zinn-Resonanz betrifft, so gibt es fünf verschiedene Zustände, in denen ein Zinn-Kern sich befinden kann:



Die konsekutiven Austauschprozesse äussern sich in Kreuzpeaks im Zinn 2D Austauschspektrum bei 184.6 MHz:

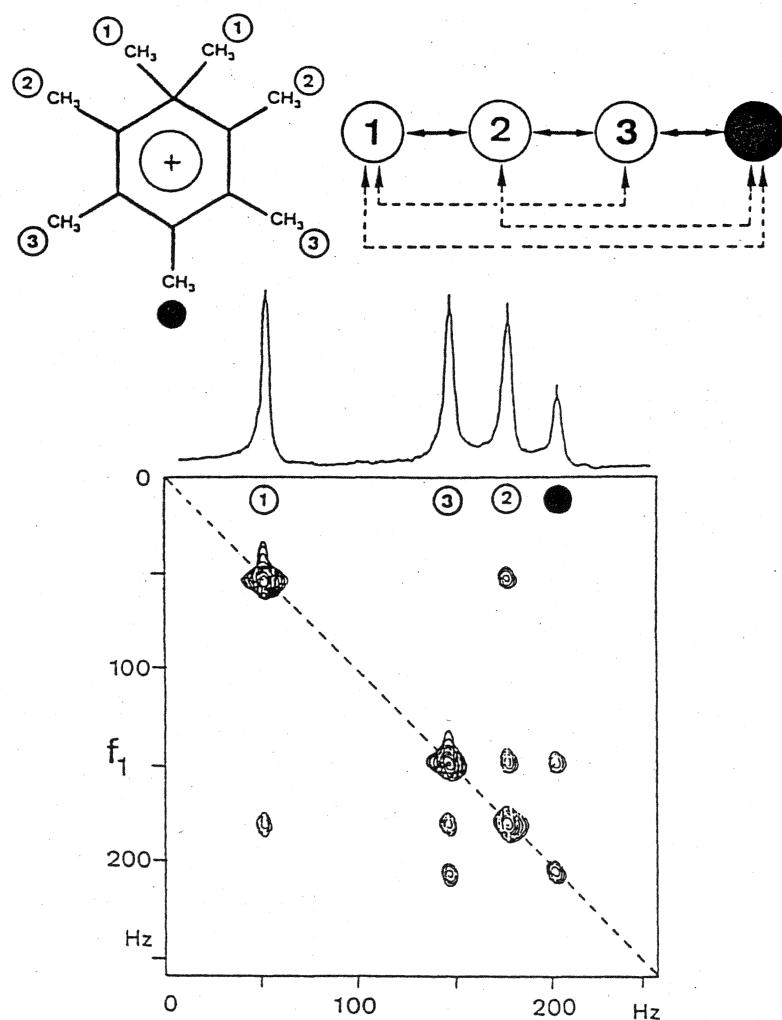


Die Mischzeit ist jeweils angegeben.

Referenz: R. Ramachandran, C.T.G. Knight, R.J. Kirkpatrick and E. Oldfield, J. Magn. Reson. 65, 136 (1985).

## 2. Methylgruppenaustausch im Heptamethylbenzenium-Ion

Es stellt sich hier die Frage, ob nur eine 1-2 Bindungsverschiebung vorkommen kann, oder ob weitere Prozesse vorkommen. Das 2D Protonen-Austauschspektrum gibt eine eindeutige Auskunft:



Referenz: B.H. Meier and R.R. Ernst, J. Am. Chem. Soc. 101, 6441 (1979).

## 5. QUANTENMECHANIK VON SPINSYSTEMEN

In der klassischen Beschreibung physikalischer Phänomene werden direkt Differentialgleichungen für die Observablen aufgestellt, so für die Magnetisierung, für den Impuls oder für das elektrische Dipolmoment.

In der quantenmechanischen Beschreibung hingegen werden der Zustand des Systems und die Messgröße, die Observable, voneinander getrennt.

Zustand des Systems: Zustandfunktion  $\psi(\vec{q}, \vec{Q}, s_e, s_k, t)$

Observable: Operator  $\hat{A}$ .

Der Erwartungswert des Operators  $\hat{A}$  im Zustand  $\psi$  ist dann gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{(\psi | \hat{A} | \psi)}{(\psi | \psi)}$$

Dabei ist  $(\psi | \hat{A} | \psi)$  eine Abkürzung für eine Integration und Summation über den ganzen Zustandsraum

$$(\psi | \hat{A} | \psi) = \iiint d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N d\vec{Q}_1 \dots d\vec{Q}_K \sum_{s_{e1}} \dots \sum_{s_{eN}} \sum_{s_{k1}} \dots \sum_{s_{kK}} \psi^*(\vec{q}, \vec{Q}, s_e, s_k, t) \hat{A} \psi(\vec{q}, \vec{Q}, s_e, s_k, t).$$

$\vec{q}_i$  = Ortsvariable des Elektrons  $i$ ,

$s_{ei}$  = Spinvariable des Elektrons  $i$ ,

$\vec{Q}_\ell$  = Ortsvariable des Kerns  $\ell$ ,

$s_{k\ell}$  = Spinvariable des Kerns  $\ell$ .

Die quantenmechanische Bewegungsgleichung wird für die Zustandfunktion formuliert:

Zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi$$

Um partikuläre Lösungen für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  zu erhalten kann folgender Ansatz gemacht werden:

$$\psi_k(\vec{q}, \vec{Q}, s, t) = \tilde{\psi}_k(\vec{q}, \vec{Q}, s) e^{-iE_k t/\hbar}$$

Dabei sind die  $E_k$  die Eigenwerte und  $\tilde{\psi}_k$  die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators.

Sie werden erhalten durch Lösen der

Zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{\mathcal{H}} \tilde{\psi}_k = E_k \tilde{\psi}_k$$

Für den Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Behandlung wird das Korrespondenzprinzip angewandt. Im klassischen Ausdruck für die Energie werden die klassischen Größen durch Operatoren ersetzt.

Klassische Energiefunktion  $\rightarrow$  HAMILTON-OPERATOR = Energieoperator.

Beispiel:

Hamiltonoperator für isoliertes magnetisches Moment im Magnetfeld.

Energiefunktion:  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \vec{J} \cdot \vec{B}$

$\vec{\mu} \rightarrow \vec{\mu}$  (Vektoroperator des magn. Momentes)

$\vec{J} \rightarrow \vec{J}$  (Vektoroperator des Drehimpulses).

Das Magnetfeld  $\vec{B}$  wird immer als klassische Größe betrachtet. Es wird keine Feldquantisierung durchgeführt.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma \vec{J} \cdot \vec{B} = -\gamma \{ \hat{J}_x B_x + \hat{J}_y B_y + \hat{J}_z B_z \} .$$

Dies ist nur einer von vielen Termen, die in der magnetischen Resonanz berücksichtigt werden müssen. Es zeigt sich jedoch, dass sich alle ausnahmslos auf Funktionen des Drehimpulsoperators  $\vec{J}$  zurückführen lassen.

In den meisten Fällen führt der Drehimpuls  $\vec{J}$  ausschließlich vom Elektronenspindrehimpuls und vom Kernspindrehimpuls her. Der Bahndrehimpuls kann meist (ausser bei den seltenen Erden) nicht beobachtet werden, weil äussere elektrische Ladungen ein Drehmoment auf das Elektronenorital ausüben und es so zur Präzession zwingen. Das magnetische Bahnmoment des Elektrons verschwindet daher im Mittel. Man bezeichnet dies als "Quenching" des Bahndrehimpulses.

Bezeichnung des Drehimpulses:

Elektronen-Bahndrehimpuls:  $\vec{J} = \hbar \vec{L}$

Elektronenspindrehimpuls:  $\vec{J} = \hbar \vec{S}$

Kernspindrehimpuls:  $\vec{J} = \hbar \vec{I}$

$\vec{S}$ ,  $\vec{I}$ ,  $\vec{L}$  sind die dimensionslosen Drehimpulsoperatoren. Alle wesentlichen Eigenschaften des Drehimpulses können zurückgeführt werden auf die

### Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i \hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i \hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i \hat{S}_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{I}_x, \hat{I}_y] &= i \hat{I}_z \\ [\hat{I}_y, \hat{I}_z] &= i \hat{I}_x \\ [\hat{I}_z, \hat{I}_x] &= i \hat{I}_y \end{aligned}$$

Für den dimensionslosen Bahndrehimpulsoperator  $\vec{L}$  gibt es eine explizite Darstellung durch Differentialoperatoren:

$$\vec{L} = \frac{1}{\hbar} \vec{q} \times \vec{p}$$

mit dem Ortskoordinatenoperator  $\vec{q}$  und dem Impulsoperator  $\vec{p}$  mit den Komponenten

$$\hat{q}_k = q_k, \quad \hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}, \quad k=1,2,3.$$

Damit erhält man die Drehimpulsoperatorkomponenten, z.B.

$$\hat{L}_1 = \frac{1}{i} (q_2 \frac{\partial}{\partial q_3} - q_3 \frac{\partial}{\partial q_2}).$$

Für den Kommutator gilt somit

$$\begin{aligned} [\hat{L}_1, \hat{L}_2] &= -(q_2 \frac{\partial}{\partial q_3} - q_3 \frac{\partial}{\partial q_2})(q_3 \frac{\partial}{\partial q_1} - q_1 \frac{\partial}{\partial q_3}) \\ &\quad + (q_3 \frac{\partial}{\partial q_1} - q_1 \frac{\partial}{\partial q_3})(q_2 \frac{\partial}{\partial q_3} - q_3 \frac{\partial}{\partial q_2}) \\ &= -q_2 \frac{\partial}{\partial q_1} - q_2 q_3 \frac{\partial}{\partial q_3} \frac{\partial}{\partial q_1} + q_2 q_1 \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} \\ &\quad + q_3^2 \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{\partial}{\partial q_1} - q_3 q_1 \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{\partial}{\partial q_3} + q_3 q_2 \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial}{\partial q_3} \\ &\quad - q_3^2 \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial}{\partial q_2} - q_1 q_2 \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} + q_1 \frac{\partial}{\partial q_2} + q_1 q_3 \frac{\partial}{\partial q_3} \frac{\partial}{\partial q_2} \end{aligned}$$

$$= q_1 \frac{\partial}{\partial q_2} - q_2 \frac{\partial}{\partial q_1} = i \hat{L}_3 .$$

Damit gilt also  $[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i \hat{L}_3$ . Ebenso lassen sich durch zyklische Vertauschung die anderen zwei Relationen nachprüfen. Für den Spindrehimpuls müssen die gleichen Beziehungen gelten.

### Absolutquadrat des Drehimpulses

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad \hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 .$$

Das Absolutquadrat des Drehimpulses vertauscht mit allen Komponenten:

$$[\hat{I}_z, \hat{I}^2] = [\hat{I}_x, \hat{I}^2] = [\hat{I}_y, \hat{I}^2] = 0 ,$$

und analog für Elektronenspindrehimpuls. Dies lässt sich durch explizite Rechnung leicht zeigen.

### 5.1 Matrixdarstellung von Spinoperatoren

Ein Operator  $\hat{A}$  ist vollständig charakterisiert, wenn seine Wirkung  $\hat{A}\psi$  auf jede zulässige Funktion  $\psi$  in einem (Hilbert-)Raum der Dimension D berechnet werden kann. Dazu genügt es, eine Matrixdarstellung von  $\hat{A}$  in einer vollständigen Basis zu kennen.

Gegeben sei ein vollständiges orthonormiertes Funktionssystem  $\{\varphi_k\}$  mit

$$(\varphi_k | \varphi_\ell) = \delta_{k,\ell} .$$

Dann kann jede zulässige Funktion  $\psi$  entwickelt werden.

$$\psi = \sum_{k=1}^D c_k \varphi_k .$$

Die Wirkung von  $\hat{A}$  auf  $\varphi_k$  sei bekannt:

$$\hat{A} \varphi_k = \sum_{\ell=1}^D A_{\ell k} \varphi_\ell \quad (I)$$

Damit kann auch  $\hat{A}\psi$  berechnet werden:

$$\hat{A}\psi = \hat{A} \sum_k c_k \varphi_k = \sum_k \sum_{\ell} A_{\ell k} c_k \varphi_{\ell} = \sum_{\ell} d_{\ell} \varphi_{\ell}$$

$$\text{mit } d_{\ell} = \sum_k A_{\ell k} c_k$$

oder in Matrixform:

$$\vec{d} = (A) \vec{c}$$

(A) ist die Matrixdarstellung des Operators  $\hat{A}$  in der Basis  $\{\varphi_k\}$ . Die Matrixelemente  $A_{jk}$  werden aus Gleichung (I) erhalten:

$$(\varphi_j | \hat{A} | \varphi_k) = \sum_{\ell} A_{\ell k} (\varphi_j | \varphi_{\ell}) = \sum_{\ell} A_{\ell k} \delta_{j\ell} = A_{jk}$$

$$A_{jk} = (\varphi_j | \hat{A} | \varphi_k)$$

Die explizite Matrixdarstellung eines Operators  $\hat{A}$  hängt von der Dimension D des Hilbertraumes ab, z.B.

$$D=2: \quad (A) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}$$

$$D=3: \quad (A) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix}$$

Für die Matrix-Darstellungen der Spinoperatoren müssen ebenfalls die Vertauschungsrelationen gelten, z.B.

$$[(I_x), (I_y)] = i(I_z), \quad \text{etc.}$$

Die expliziten Spinmatrizen können für jede Dimension D ausschliesslich aufgrund der drei Vertauschungsrelationen bestimmt werden. Durch Einsetzen von Matrizen mit unbekannten Elementen werden genügend Gleichungen erhalten, um letztere zu bestimmen, wobei nur Konventionsbedingte Annahmen gemacht werden müssen. Diese werden hier benutzt um zu fordern, dass die Matrix  $(I_z)$  diagonal sein soll.

Insbesondere findet man für  $(I_z)$  der Dimension  $D=2I+1$ ,  $I=\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

$$(I_z)_{mm'} = m \delta_{mm'} \quad m = -I, -I+1, \dots, I.$$

$m$  wird als **magnetische Quantenzahl** bezeichnet und die Basisfunktionen  $\varphi_k = \Phi_m$  sind hier Eigenfunktionen von  $\hat{I}_z$ :

$$\hat{I}_z \Phi_m = m \Phi_m \quad m = -I, -I+1, \dots, I.$$

$I$  ist hier die Spinquantenzahl. Sie bestimmt das Maximum der magnetischen Quantenzahl

$$\max(m) = I.$$

Für die Spinquantenzahl  $I$  gibt es somit  $2I+1$  Eigenfunktionen oder Eigenzustände, die sich in der magnetischen Quantenzahl unterscheiden.

Beachten Sie: In der Chemie ist die Spinquantenzahl  $I, S$  sowohl für Kerne wie für Elektronen eine "Materialkonstante", da nur der kernphysikalische Grundzustand von Kernen und Elektronen experimentell zugänglich ist!

Es soll folgende Reihenfolge der Basis-Funktionen gewählt werden:

$$\varphi_1 = \Phi_I, \quad \varphi_2 = \Phi_{I-1}, \dots, \varphi_{2I+1} = \Phi_{-I}.$$

Damit erhält die Matrixdarstellung eines allgemeinen Operators  $\hat{A}$  folgende Struktur

$$(A) = \begin{bmatrix} (\Phi_I | \hat{A} | \Phi_I) & (\Phi_I | \hat{A} | \Phi_{I-1}) & \dots & (\Phi_I | \hat{A} | \Phi_{-I}) \\ (\Phi_{I-1} | \hat{A} | \Phi_I) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ (\Phi_{-I} | \hat{A} | \Phi_I) & \dots & \dots & (\Phi_{-I} | \hat{A} | \Phi_{-I}) \end{bmatrix}$$

Die Matrixdarstellung von  $\hat{I}_z$  ist in diesem Fall

$$(I_z) = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & I-1 & & & \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & & & -I \end{bmatrix}$$

Aufgrund der Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren lassen sich auch die Matrixdarstellungen der übrigen Komponenten  $\hat{I}_x$  und  $\hat{I}_y$  herleiten.

Einführung der Shiftoperatoren:

$$\hat{I}^+ = \hat{I}_x + i \hat{I}_y \quad \hat{I}_x = \frac{1}{2} \{ \hat{I}^+ + \hat{I}^- \}$$

$$\hat{I}^- = \hat{I}_x - i \hat{I}_y \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2i} \{ \hat{I}^+ - \hat{I}^- \}$$

Diese linear-kombinierten Operatoren haben besonders einfache Matrixdarstellungen.

Für die Matrixelemente gilt:

$$(\Phi_{m'} | \hat{I}^+ | \Phi_m) = \sqrt{I(I+1)-m(m+1)} \cdot \delta_{m',m+1}$$

$$(\Phi_{m'} | \hat{I}^- | \Phi_m) = \sqrt{I(I+1)-m(m-1)} \cdot \delta_{m',m-1}$$

Eine äquivalente Formulierung ist die folgende:

$$\hat{I}^+ | \Phi_m ) = \sqrt{I(I+1)-m(m+1)} | \Phi_{m+1} )$$

$$\hat{I}^- | \Phi_m ) = \sqrt{I(I+1)-m(m-1)} | \Phi_{m-1} )$$

d.h.  $\hat{I}^+$  erhöht die magnetische Quantenzahl  $m$  um eins.

$\hat{I}^-$  erniedrigt die magnetische Quantenzahl  $m$  um eins.

$\hat{I}^+$  = Raising Operator.

$\hat{I}^-$  = Lowering Operator.

Beispiele:

$$I = \frac{1}{2} :$$

$$(I_z) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (I^+) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I^-) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(I_x) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (I_y) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$I = 1$  :

$$(I_z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (I^+) = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I^-) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$(I_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (I_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

Für den Fall  $I = \frac{1}{2}$  wird eine spezielle Bezeichnung für die Eigenfunktionen von  $\hat{I}_z$  gewählt

$$\Phi_{1/2} = \alpha$$

$$\Phi_{-1/2} = \beta$$

Die angegebenen Matrixdarstellungen sind äquivalent zu folgenden Relationen:

$$\hat{I}_x \alpha = \frac{1}{2} \beta$$

$$\hat{I}_y \alpha = \frac{i}{2} \beta$$

$$\hat{I}_x \beta = \frac{1}{2} \alpha$$

$$\hat{I}_y \beta = -\frac{i}{2} \alpha$$

$$\hat{I}^+ \alpha = 0$$

$$\hat{I}^- \alpha = \beta$$

$$\hat{I}^+ \beta = \alpha$$

$$\hat{I}^- \alpha = 0$$

### Bestimmung der $I=1/2$ Spinmatrizen aus den Vertauschungsrelationen:

Als Beispiel sollen hier die  $I=\frac{1}{2}$  Matrizen explizit nur aus den Vertauschungsrelationen bestimmt werden:

$$\text{Ansatz: } (I_z) = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{bmatrix} \quad (I_x) = \begin{bmatrix} c & d \\ d^* & e \end{bmatrix}$$

$$\textcircled{1} \quad -i[(I_z), (I_x)] = -i \begin{bmatrix} ac & -ca \\ bd^* & -d^*a \end{bmatrix} = i(a-b) \begin{bmatrix} 0 & -d \\ d^* & 0 \end{bmatrix} = (I_y)$$

$$\textcircled{2} \quad -i[(I_y), (I_z)] = (a-b) \begin{bmatrix} 0 & (a-b)d \\ (a-b)d^* & 0 \end{bmatrix} \stackrel{!}{=} (I_x) = \begin{bmatrix} c & d \\ d^* & e \end{bmatrix}$$

$$\rightarrow \boxed{c = e = 0}$$

$$(a-b)^2 = 1 \quad \rightarrow \quad a - b = \pm 1$$

Für  $a-b=1$  findet man

$$\begin{aligned} (3) \quad -i[(I_x), (I_y)] &= \left[ \begin{bmatrix} 0 & d \\ d^* & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & -d \\ d^* & 0 \end{bmatrix} \right] = \begin{bmatrix} 2dd^* & 0 \\ 0 & -2dd^* \end{bmatrix} \stackrel{!}{=} (I_z) \\ &\rightarrow \boxed{a = -b} \quad \text{und } a = \frac{1}{2}, \quad b = -\frac{1}{2}, \\ &\rightarrow dd^* = \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

Wir treffen die spezielle und willkürliche Wahl

$$\boxed{d = \frac{1}{2}}$$

und erhalten

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

Dies sind die drei Pauli-Matrizen. Die Wahl  $a-b=-1$  hätte die Numerierung der Eigenwerte vertauscht. Eine andere Wahl von  $d$  hätte eine Phasenänderung von  $(I_x)$  und  $(I_y)$  impliziert.

## 5.2 Hamiltonoperator und Spinhamiltonoperator

Das betrachtete System bestehe aus

K Kernen mit Ortsvektor:  $\vec{Q}_a$  Masse:  $M_a$

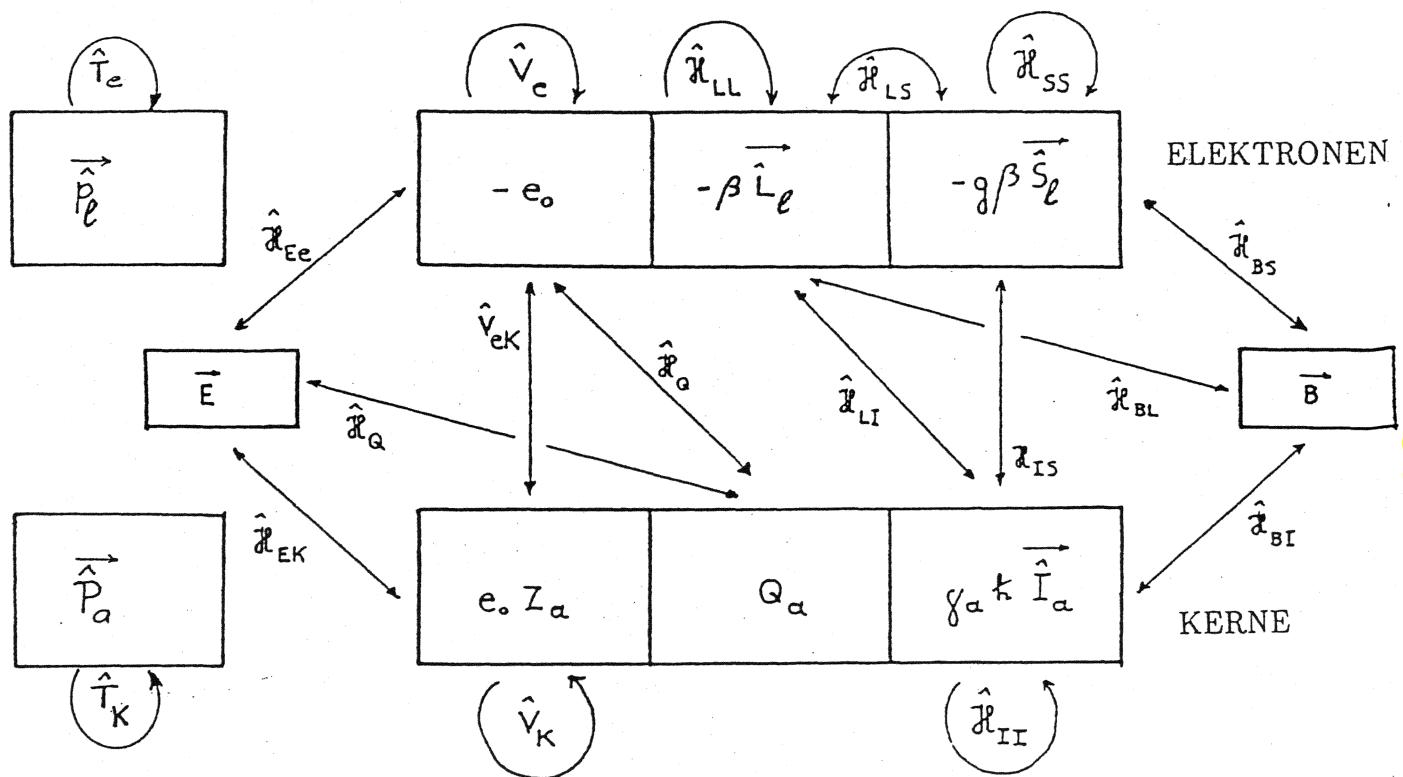
Impuls:  $\vec{P}_a$  Ladung:  $Z_a e_0$

N Elektronen mit Ortsvektor:  $\vec{q}_k$  Masse:  $m_0$

Impuls:  $\vec{p}_k$  Ladung:  $-e_0$

Das System stehe unter dem Einfluss eines äusseren Magnetfeldes  $\vec{B}$  und ev. eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$ . Die Elektronen sind dabei charakterisiert durch ihren linearen Impuls  $\vec{p}_k$ , die Ladung  $-e_0$ , das Bahnmoment  $-\vec{\beta L}$  und das Spinnmoment  $-g\beta \vec{S}_k$ . Die Kerne zeichnen sich aus durch linearen Impuls  $\vec{P}_a$ , die Ladung  $e_0 Z_a$ ,

das elektrische Quadrupolmoment  $Q_a$  und durch das Spinmoment  $\gamma_a \hbar \vec{I}_a$ . Diese Größen treten in Wechselwirkung miteinander und mit den äusseren Feldern gemäss folgendem Schema:



Es resultiert also ein extrem komplizierter Hamiltonoperator, auch schon für sehr einfache Systeme, wie etwa das Wasserstoffmolekül.

Molekularer Hamiltonoperator:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_k + \hat{T}_e + \hat{V}_k + \hat{V}_e + \hat{V}_{ek} + \hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{\mathcal{H}}_{LL} + \dots$$

Um eine analytische Behandlung zu ermöglichen, ist eine radikale Vereinfachung unumgänglich. Zuerst soll die Born–Oppenheimer–Näherung benutzt werden. Dabei wird wie üblich die kinetische Energie der Kerne  $\hat{T}_k$  vernachlässigt. Die Kerne sind somit fixiert und ihre Ortskoordinaten  $\vec{Q}_a$  werden von Variablen zu fixen Parametern.

Da für die magnetischen Eigenschaften nur die ungepaarten Elektronenspins und die Kernspins von Bedeutung sind, so sollen die Ortskoordinaten der Elektronen sowie die Spinkoordinaten von gepaarten Elektronen wegintegriert werden:

$$\hat{\mathcal{H}}^S = (\psi(\vec{q}, s_e, s_k) | \hat{\mathcal{H}} | \psi(\vec{q}, s_e, s_k))'$$

wobei der Strich andeutet, dass nur über die Ortskoordinaten der Elektronen und die Spinkoordinaten der gepaarten Elektronen integriert wird. Es wird somit ein Mittelwert über die irrelevanten Koordinaten gebildet. Der resultierende Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}^S$  wird der Spin-Hamiltonoperator genannt. Es enthält nur noch Spinoperatoren der ungepaarten Elektronen  $\vec{S}_i$  sowie der Kerne  $\vec{I}_\ell$

$$\hat{\mathcal{H}}^S = \hat{\mathcal{H}}^S(\vec{S}_i, \vec{I}_k).$$

Der konstante, spin-unabhängige Fugzebeitrag wird dabei nicht geschränkt, da er für die magnetische Resonanz irrelevant ist.  
Da im gesamten Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  nur Paarwechselwirkungen vorkommen, so besteht auch  $\hat{\mathcal{H}}^S$  ausschliesslich aus linearen und bilinearen Termen von Spinoperatoren

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^S = \sum_i K^{(i)} \vec{S}_i + \sum_\ell L^{(\ell)} \vec{I}_\ell + \sum_i \sum_j \vec{S}_i A^{(ij)} \vec{S}_j + \sum_\ell \sum_k \vec{I}_\ell B^{(\ell k)} \vec{I}_k \\ + \sum_i \sum_\ell \vec{S}_i C^{(i\ell)} \vec{I}_\ell. \end{aligned}$$

Dies ist die allgemeinste Form eines Spin-Hamilton-Operators. Andere Terme können nicht auftreten. Die Koeffizienten-Vektoren und Matrizen  $K^{(i)}$ ,  $L^{(\ell)}$ ,  $A^{(ij)}$ ,  $B^{(\ell k)}$  und  $C^{(i\ell)}$  sind abhängig von der Art der Wechselwirkung sowie

insbesondere von der Zustandsfunktion, über die gemittelt worden ist. Diese Koeffizienten werden oft als phänomenologische Konstanten behandelt, die schwer zu berechnen, aber leicht zu messen sind. Die wichtigsten dieser Konstanten sind:

$K^{(i)}$ : durch g-Tensor bestimmtes lokales Magnetfeld für Elektron i

$L^{(\ell)}$ : durch chemischen Abschirmungstensor des Kerns  $\ell$  bestimmtes lokales Magnetfeld

- $A^{(ij)}$ : Nullfeld-Aufspaltungstensor der Elektronenspins  
 =  
 $B^{(\ell k)}$ : Skalare Spin-Spin-Kopplungskonstanten der Kerne  
 = Dipolarer Kopplungstensor der Kerne  
 Quadrupolkopplungstensor der Kerne  
 $C^{(i\ell)}$ : Hyperfeinkopplungstensor Kernspin-Elektronenspin  
 =
- Diese Konstanten bestimmen, wie im folgenden gezeigt wird, die Eigenschaften der magnetischen Resonanzspektren.

### 5.3 Erwartungswert, Dichteoperator und Zeitevolution

#### 1. Erwartungswert

Alle im Experiment beobachtbaren Größen sind Erwartungswerte von Operatoren  $\hat{A}$ , die sich gemäss Seite 55 aus der zeitabhängigen Zustandsfunktion  $\psi(t)$  berechnen lassen. Unter der Voraussetzung, dass  $\psi$  eine auf 1 normierte Funktion ist, d.h. dass

$$(\psi|\psi) = 1 ,$$

findet man für den Erwartungswert  $\langle \hat{A} \rangle$ :

$$\langle \hat{A} \rangle = (\psi | \hat{A} | \psi) .$$

Wir zerlegen nun  $\psi$  wie auf Seite 58 in eine Summe von Basisfunktionen  $\varphi_k$  und finden

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\ell} \sum_k c_{\ell}^* c_k (\varphi_{\ell} | \hat{A} | \varphi_k) .$$

Der komplexe konjugierte Faktor  $c_{\ell}^*$  röhrt her von der komplexe konjugierten ersten Funktion im Skalarprodukt. Mit den Matrixelementen von (A) kann man schreiben

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k \sum_{\ell} c_k c_{\ell}^* A_{\ell k} .$$

Wir führen nun eine "Abkürzung" ein für  $c_k c_{\ell}^*$ :

$$\sigma_{k\ell} = c_k c_{\ell}^*$$

und erhalten

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k \sum_{\ell} \sigma_{k\ell} A_{\ell k} .$$

Dies kann aufgefasst werden als ein Matrix-Produkt

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k ((\sigma)(A))_{kk}$$

$$= \text{Sp}\{(\sigma)(A)\}$$

mit der Spur als Summe aller Diagonalelemente. Wir nennen  $(\sigma)$  die Dichtematrix und  $\hat{\sigma}$  den Dichteoperator. Damit gilt für den Erwartungswert

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp} \{ \hat{\sigma} \hat{A} \}}$$

$\hat{\sigma}$  charakterisiert den Zustand des Systems und ist damit ein Ersatz für die Zustandsfunktion  $\psi(t)$ .

Der Dichteoperator  $\hat{\sigma}$  oder die Dichtematrix  $(\sigma)$  kann auch definiert werden für ein Ensemble von Systemen in verschiedenen Zuständen, z.B. im thermodynamischen Gleichgewicht. Dann gilt

$$\sigma_{k\ell} = \overline{c_k c_{\ell}^*} = \sum_q p_q^w c_k^{(q)} c_{\ell}^{(q)*} ,$$

wobei  $p_q^w$  die Wahrscheinlichkeit der Besetzung des Zustandes  $q$  ist mit der Zustandsfunktion  $\psi^{(q)} = \sum_k c_k^{(q)} \varphi_k$ .

Infolge der Normierung der Zustandsfunktion  $\psi^{(q)}$  gilt

$$\sum_k c_k^{(q)} c_k^{(q)*} = 1$$

und damit

$$\text{Sp} \{ \hat{\sigma} \} = 1 .$$

Der Dichteoperator ist immer so definiert, dass seine Spur gleich eins ist.

## 2. Liouville – von Neumann – Gleichung

Da der Dichteoperator eine Funktion der Zustandsfunktion(en) ist und letztere der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung genügen, so muss auch der Dichteoperator einer Differentialgleichung genügen, die obigen Namen trägt und folgendermassen erhalten wird:

$$\dot{\sigma}_{kl} = \dot{c}_k c_l^* + c_k \dot{c}_l^* .$$

Aus der Schrödinger-Gleichung

$$\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}(t) \psi$$

folgt  $\frac{d}{dt} (\sum_j c_j \varphi_j) = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} (\sum_j c_j \varphi_j)$

oder  $\sum_j \dot{c}_j \varphi_j = -\frac{i}{\hbar} \sum_j c_j \hat{\mathcal{H}} \varphi_j$

und damit  $\dot{c}_k = -\frac{i}{\hbar} \sum_j (\varphi_k | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_j) c_j$   
 $\underbrace{\hat{\mathcal{H}}_{kj}}$

und  $\dot{c}_k^* = \frac{i}{\hbar} \sum_j (\varphi_j | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_k) c_j^*$ , da  $\hat{\mathcal{H}}_{kj}^* = \hat{\mathcal{H}}_{jk}$ .  
 $\underbrace{\hat{\mathcal{H}}_{jk}}$

Damit gilt

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{kl} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_j \hat{\mathcal{H}}_{kj} c_j c_l^* + \frac{i}{\hbar} \sum_j c_k c_j^* \hat{\mathcal{H}}_{jl} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\sum_j \hat{\mathcal{H}}_{kj} \sigma_{jl} - \sum_j \sigma_{kj} \hat{\mathcal{H}}_{jl}] . \end{aligned}$$

In Operatorform gilt

$$\frac{d}{dt} \hat{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}(t), \hat{\sigma}(t)]$$

Dies ist die gesuchte Liouville – von Neumann – Gleichung, die der Schrödinger-Gleichung äquivalent ist.

### 3. Zeitevolution

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  findet man als Lösung der LvN-Gleichung

$$\hat{\sigma}(t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \hat{\sigma}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar}.$$

Dies kann durch Ableiten leicht bestätigt werden:

$$\dot{\hat{\sigma}} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} \hat{\sigma}(t) + \frac{i}{\hbar} \hat{\sigma}(t) \hat{\mathcal{H}} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\sigma}(t)].$$

Somit gilt allgemein für den Erwartungswert des Operators  $\hat{A}$

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \text{Sp}\{e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \hat{\sigma}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \hat{A}\}.$$

Zur expliziten Berechnung wird am besten wieder in einer Matrixdarstellung gerechnet:

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \text{Sp}\{(e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar}) (\hat{\sigma}(0))(e^{i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar})(A)\}.$$

Als Basis eignet sich insbesondere die Eigenbasis des Hamiltonoperators, in welcher  $(\mathcal{H})$  diagonal ist. Dann lässt sich die Exponentialfunktion leicht berechnen:

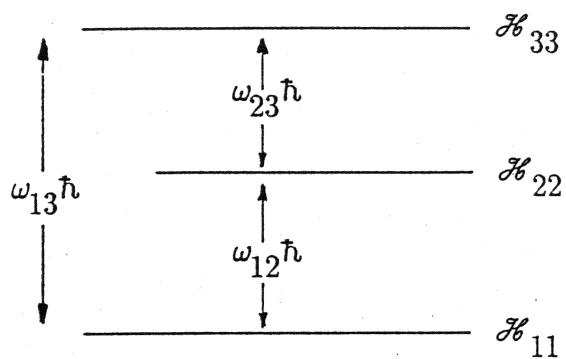
$$(\mathcal{H}) = \begin{bmatrix} \mathcal{H}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_{22} & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar}) = \begin{bmatrix} e^{-i\mathcal{H}_{11}t/\hbar} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\mathcal{H}_{22}t/\hbar} & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots \end{bmatrix}$$

Damit erhält man

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \sum_k \sum_\ell e^{-i\mathcal{H}_{kk}t/\hbar} \sigma(0)_{kl} e^{i\mathcal{H}_{ll}t/\hbar} A_{lk}$$

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \sum_k \sum_\ell \sigma(0)_{kl} A_{lk} \exp\{i(\mathcal{H}_{ll} - \mathcal{H}_{kk})t/\hbar\}$$

Dabei sind  $(\mathcal{H}_{ll} - \mathcal{H}_{kk})/\hbar = \omega_{lk}$  die verschiedenen Uebergangsfrequenzen:



Die Koeffizienten  $\sigma(0)_{kl} A_{lk}$  ergeben die Intensitäten der verschiedenen "Uebergänge".

## 6. KERNRESONANZ IN FLUESSIGER PHASE

Dies ist wohl die praktisch wichtigste Disziplin der magnetischen Resonanz.

### 6.1 Kernspinmomente

Der Drehimpuls der Kerne setzt sich zusammen aus

- Bahndrehimpuls der Protonen
- Spindrehimpuls der Protonen mit  $I = 1/2$
- ~~Bahndrehimpuls der Neutronen~~
- Spindrehimpuls der Neutronen mit  $I = 1/2$ .

Die vektorielle Addition der Nukleonendrehimpulse und das gyromagnetische Verhältnis hängen von den Wechselwirkungen der Nukleonen im Kern ab. Für die Erklärung der Kerneigenschaften wurden verschiedene Kernmodelle vorgeschlagen:

- Partikel-Modell,                            das auf einer Schalenstruktur ähnlich der Elektronenstruktur von Atomen beruht.
- Kollektives Modell,                        wobei die Identität der Nukleonen aufgegeben wird (liquid drop model).

Keines der vorgeschlagenen Modelle erlaubt eine exakte Berechnung aller Kernmomente. Es gelten jedoch die folgenden allgemeinen Regeln für die Spinquantenzahlen:

Regeln für Spinquantenzahlen:

$Z = \text{Kernladungszahl} = \text{Zahl der Protonen}$

$N = \text{Zahl der Neutronen}$

$A = Z + N = \text{Massenzahl}$

1.  $A = \text{Gerade:} \rightarrow \text{Spinquantenzahl} = \text{ganzzahlig,}$

a)  $Z = \text{Gerade, } N = \text{Gerade: "even-even nuclei"}$

Spinquantenzahl:  $I = 0$

b)  $Z = \text{Ungerade, } N = \text{Ungerade: "odd-odd nuclei"}$

Spinquantenzahl:  $I = 1, 2, 3, \dots$

2.  $A = \text{Ungerade:} \rightarrow \text{Spinquantenzahl} = \text{halbzahlig}$

$I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

### Beispiele für die Vektoraddition in einfachen Kernen

	Z	N	A	
$^2\text{H}$ :	1	1	2	$I_p + I_n = 1$
$^3\text{H}$ :	1	2	3	$I_p + (I_n - I_n) = 1/2$
$^3\text{He}$ :	2	1	3	$(I_p - I_p) + I_n = 1/2$
$^4\text{He}$ :	2	2	4	$(I_p - I_p) + (I_n - I_n) = 0$

Gemäss dem extremen Ein-Partikelmodell findet paarweise Kompensation des Drehimpulses der Protonen unter sich und der Neutronen unter sich statt, sodass die magnetischen Eigenschaften durch das übrigbleibende Proton und/oder Neutron bedingt sind. Dieses kann dabei im Kernverband auch höhere Spinzustände  $I_p = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ , annehmen. Die obige scheinbare Regelmässigkeit lässt sich bei den schwereren Kernen nicht einfach anwenden.

### Elektrische und magnetische Momente von Kernen

Die elektrischen Eigenschaften der Kerne sind durch die Ladungsdichte, die magnetischen Eigenschaften durch die Stromdichte in den Kernen gegeben. Diese Kerneigenschaften werden allgemein durch die elektrischen und magnetischen Momente beschrieben.

Es gelten folgende fundamentale Regeln:

1. Für Kerne existieren nur geradzahlige elektrische Momente.
2. Für Kerne existieren nur ungeradzahlige magnetische Momente.

### Zusammenhang mit Spinquantenzahl

Spinquantenzahl	Elektrische Momente	Magnetische Momente
$I \geq 0$	Ladung	—
$I \geq 1/2$	—	Dipolmoment
$I \geq 1$	Quadrupolmoment	—
$I \geq 3/2$	—	Oktupolmoment

Von praktischer Bedeutung sind nur Ladung, Dipolmoment und Quadrupolmoment.

### Elektrische Momente

Ladungsdichte:  $\rho(\vec{r})$

In einem äussern elektrischen Feld mit dem Potential  $V(\vec{r})$  erhält man die Energie

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) dv$$

$V(\vec{r})$  soll in eine Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \Big|_{\vec{r}=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \Big|_{\vec{r}=0} + \dots \\ &= V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} V_{\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} V_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Somit gilt:

$$E = V(0) \int \rho dv + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha} \rho dv + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho dv$$

Dabei sind  $V_{\alpha}$  die Komponenten des elektrischen Feldes

$$\vec{E} = -\overline{\text{grad}} V = -(V_1, V_2, V_3)$$

und  $V_{\alpha\beta}$  sind die Komponenten des Feldgradienten-Tensors.

Die Integrale werden als die elektrischen Momente definiert:

Nulltes Moment:  $\int \rho dv = e \cdot Z = \text{Kernladung}$

Erstes Moment:  $\int x_{\alpha} \rho dv = \mu_{\alpha}^{el} = \text{Komponente des elektrischen Dipolmomentes}$

Zweites Moment:  $\int \{3x_{\alpha} x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2\} \rho dv = Q_{\alpha\beta} = \text{Komponente des elektrischen Quadrupol-Tensors}$

Beachten Sie, dass der zweite Term in obiger Gleichung nichts zur Energie beiträgt. Er wird aus gruppentheoretischen Gründen eingeführt.

Behauptung: Für Kerne existieren nur geradzahlige elektrische Momente.

Beweis: Die Kern-Zustandsfunktionen haben eine bestimmte Parität, d.h. sie sind Eigenfunktionen des Inversionsoperators:

Parität = +1:  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_A) = \psi(-\vec{r}_1, \dots, -\vec{r}_A)$

Parität = -1:  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_A) = -\psi(-\vec{r}_1, \dots, -\vec{r}_A)$

Daraus folgt dass

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= eZ \int |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_A)|^2 \sum_{k=1}^Z \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) d^3 r_1 \dots d^3 r_A \\ &= \rho(-\vec{r})\end{aligned}$$

Somit gilt:

$$\int x_1^\ell x_2^m x_3^n \rho(\vec{r}) dv = 0 \text{ falls } (\ell+m+n) = \text{ungerade},$$

denn es existiert im Integral für jeden Beitrag

$$x_1^\ell x_2^m x_3^n \rho(\vec{r}) dv$$

ein Beitrag mit umgekehrtem Vorzeichen:

$$(-x_1)^\ell (-x_2)^m (-x_3)^n \rho(-\vec{r}) dv \quad \text{q.e.d.}$$

Ein ähnlicher Beweis kann auch für die magnetischen Momente geführt werden unter Beachtung, dass die Stromdichte unter einer Inversion ihr Vorzeichen ändert.

#### Tabelle einiger Kernmomente

Kern	A	Z	I	$\gamma/2\pi$ [Hz/Tesla]	$Q$ [ $10^{-24}$ cm $^2$ ]
Neutron	1	0	1/2	$- 29.17 \cdot 10^6$	—
$^1H$	1	1	1/2	$42.57 \cdot 10^6$	—
$^2H$	2	1	1	$6.53 \cdot 10^6$	$2.77 \cdot 10^{-3}$
$^3He$	3	2	1/2	$- 32.43 \cdot 10^6$	—
$^4He$	4	2	—	—	—
$^{12}C$	12	6	—	—	—
$^{13}C$	13	6	1/2	$10.71 \cdot 10^6$	—
$^{14}N$	14	7	1	$3.08 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
$^{15}N$	15	7	1/2	$- 4.31 \cdot 10^6$	—
$^{16}O$	16	8	—	—	—
$^{17}O$	17	8	5/2	$- 5.77 \cdot 10^6$	$- 2.6 \cdot 10^{-2}$
$^{19}F$	19	9	1/2	$40.05 \cdot 10^6$	—
$^{31}P$	31	15	1/2	$17.24 \cdot 10^6$	—
$^{35}Cl$	35	17	3/2	$4.17 \cdot 10^6$	$- 7.89 \cdot 10^{-2}$
$^{37}Cl$	37	17	3/2	$3.47 \cdot 10^6$	$- 6.21 \cdot 10^{-2}$

## 6.2 Hamiltonoperator eines Kernspinsystems in flüssiger Phase

Wegen der raschen isotropen Bewegung der Moleküle in einer Flüssigkeit werden alle anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt. Dadurch verschwinden die Energiebeiträge der magnetischen Dipolwechselwirkung, die im Festkörper sehr wichtig ist, und der elektrischen Quadrupolwechselwirkung. Als einzige mögliche Wechselwirkungen bleiben in einer bezüglich Elektronen diamagnetischen Verbindung:

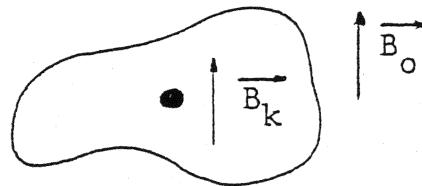
- Zeeman-Wechselwirkung mit Magnetfeld
- Skalare Spin-Spin-Wechselwirkung .

Dies führt zu folgendem einfachen Hamiltonoperator eines Kernspinsystems in flüssiger Phase:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar \sum_k \gamma_k \vec{I}_k (1-\sigma_k) \vec{B}_0 + \hbar \sum_{k < j} 2\pi J_{kj} \vec{I}_k \cdot \vec{I}_j$$

Dabei treten folgende phänomenologische Konstanten auf:

Abschirmkonstante  $\sigma_k$ : das lokale Feld  $\vec{B}_k$  am Ort des Kernes k wird durch die Elektronenhülle beeinflusst ("abschirmt"). Es gilt

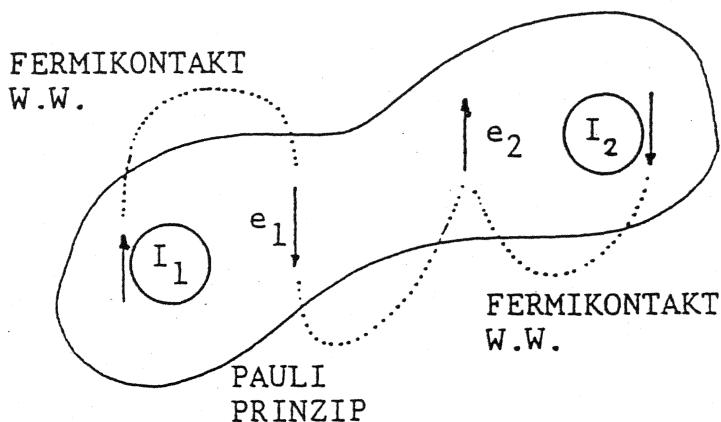


$$\vec{B}_k = (1 - \sigma_k) \vec{B}_0$$

Die Abschirmkonstante  $\sigma_k$  bestimmt die Resonanzfrequenz des Kernspins  $I_k$ :

$$\omega_{0k} = -\gamma_k (1 - \sigma_k) B_0$$

### Skalare Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{kj}$ :



Dies ist eine orientierungsunabhängige Wechselwirkung zwischen den Kernen, die durch die Wechselwirkung mit den Elektronenspins und Bahndrehmomenten vermittelt wird.

Die Fermikontaktwechselwirkung bedingt eine bevorzugte antiparallele Polarisation der Elektronendichte in der Nähe eines Kerns. Durch die Elektronenkorrelation in einem Bindungssoralital (Pauli-Prinzip) erfolgt eine umgekehrte Elektronenpolarisation in der Nähe des zweiten Kerns, sodass die Energie von der relativen Orientierung der beiden Kernspins abhängt.

Zur Vereinfachung soll der Hamiltonoperator folgendermassen geschrieben werden:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \left\{ \sum_k \omega_{0k} \hat{I}_{kz} + \sum_{k < j} 2\pi J_{kj} \vec{I}_k \cdot \vec{I}_j \right\}$$

### 6.3 Verfahren zur Berechnung eines Spektrums

Es kann ausgegangen werden von der Beziehung für den freien Induktionszerfall unten auf Seite 69. Die Frequenzen der Spektrallinien sind bestimmt durch die Differenzen der Eigenwerte des Hamiltonoperators,  $\omega_{kl} = (\mathcal{H}_{kk} - \mathcal{H}_{ll})/\hbar$ , während deren Intensitäten durch  $\sigma(0)_{kl} A_{lk}$  gegeben sind.

Der Dichteoperator im kanonischen Ensemble,

$$\hat{\sigma}_0 = \frac{e^{-\hat{\mathcal{H}}/kT}}{\text{Sp}\{e^{-\hat{\mathcal{H}}/kT}\}},$$

kann für hohe Temperaturen, d.h.  $(\mathcal{H}_{kk} - \mathcal{H}_{ll}) \ll kT$ , durch die beiden ersten Terme einer Exponentialreihe approximiert werden,

$$\hat{\sigma}_0 \simeq \frac{\hat{1} - \hat{\mathcal{H}} / kT}{\text{Sp}\{\hat{1} - \hat{\mathcal{H}} / kT\}}$$

Diese Näherung ist in der magnetischen Resonanz fast immer anwendbar (siehe Seite 12). Der auf Seite 76 gegebene Hamiltonoperator hat  $\text{Sp}\{\hat{\mathcal{H}}\} = 0$ , wie man in einer expliziten Matrixdarstellung leicht sehen kann. Außerdem dominiert für hohe Magnetfelder der Zeeman-Term über den Beitrag der skalaren Kopplung, sodass

$$\hat{\sigma}_0 \simeq \frac{\hat{1} - \hbar \sum_j \omega_{0j} \hat{I}_{jz} / kT}{\text{Sp}\{\hat{1}\}}.$$

Betrachtet man überdies nur Spins einer Kernsorte, z.B. nur Protonen, kann man  $\omega_{0j} \approx \omega_0$  setzen und erhält

$$\hat{\sigma}_0 \simeq \frac{\hat{1} - \hbar \omega_0 \sum_j \hat{I}_{jz} / kT}{\text{Sp}\{\hat{1}\}}.$$

Die Konstanten in diesem Ausdruck sind oft nicht von direktem Interesse. Man schreibt deshalb oft vereinfachend

$$\hat{\sigma}_0 = \sum_j \hat{I}_{jz} = \hat{F}_z.$$

Für den Anfangszustand nach einem  $(\pi/2)_y$ -Puls  $\hat{\sigma}(0) = \sum_{j=1}^N \hat{I}_{jx} = \hat{F}_x$

und die Observable  $\hat{A} = \sum_{j=1}^N \hat{I}_{jx} = \hat{F}_x$

findet man gemäss S.70 für die Intensität  $L_{kl}$ :

$$L_{kl} = (F_x)_{kl} (F_x)_{lk} = |(F_x)_{kl}|^2,$$

wobei das Matrixelement  $(F_x)_{kl}$  in der Eigenbasis des Hamiltonoperators ausgerechnet werden muss. Dies führt zu folgendem Verfahren:

1. Bestimmung einer Matrixdarstellung von  $\hat{\mathcal{H}}$
2. Diagonalisierung von  $(\hat{\mathcal{H}})$ , Bestimmung der Eigenwerte  $\mathcal{E}_{kk}$  und der Eigenfunktionen  $\psi_k$
3. Bestimmung der Übergangsfrequenzen  $\omega_{kl} = (\mathcal{E}_{kk} - \mathcal{E}_{ll})/\hbar$
4. Bestimmung der Intensitäten  $L_{kl} = |(\psi_k | \hat{F}_x | \psi_l)|^2$

5. Bestimmung der halben Linienbreiten aus den Relaxationszeiten

$$(\Delta_{1/2})_{kl} = (1/T_2)_{kl}$$

#### 6.4 Spektrum eines Zweispin-Systems

Für ein Zweispin-System gilt der Hamiltonoperator

$$\hat{H}/\hbar = \omega_{01} \hat{I}_{1z} + \omega_{02} \hat{I}_{2z} + 2\pi J \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$$

#### Matrixdarstellung

Als Basisfunktionen sollen Produktfunktionen verwendet werden. Für 2 Spins  $I=1/2$  hat man

$$\begin{array}{ll} \varphi_1 = \alpha_1 \alpha_2 & \uparrow\uparrow \\ \varphi_2 = \alpha_1 \beta_2 & \uparrow\downarrow \end{array} \quad \begin{array}{ll} \varphi_3 = \beta_1 \alpha_2 & \downarrow\uparrow \\ \varphi_4 = \beta_1 \beta_2 & \downarrow\downarrow \end{array}$$

Die Matrixelemente können entweder direkt berechnet werden, z.B.

$$(\alpha_1 \beta_2 | \hat{I}_{1x} \hat{I}_{2x} | \beta_1 \alpha_2) = \underbrace{(\alpha_1 | \hat{I}_{1x} | \beta_1)}_{1/2} \underbrace{(\beta_2 | \hat{I}_{2x} | \alpha_2)}_{1/2} = 1/4$$

oder man benutzt die folgenden Regeln für Matrix-Darstellungen:

1. Es seien  $\hat{A}$  und  $\hat{C}$  zwei Operatoren, die auf verschiedene Spins (1 bzw. 2) wirken. Die Dimension des Spinraums 1 sei N, diejenige des Spinraums 2 sei M.

Darstellung von  $\hat{A} \cdot \hat{C}$ :

$$(A \cdot C) = (A) \otimes (C)$$

direktes Matrixprodukt

2. Um die Matrixdarstellung eines Einzeloperators  $\hat{A}$  zu erhalten, der nur auf den ersten Spin wirkt, ergänzt man

$$\hat{A} = \hat{A} \cdot \hat{E}_2$$

wobei  $\hat{E}_2$  der Einheitsoperator des Spins 2 ist und analog für einen Operator  $\hat{B}$ , der nur auf Spin 2 wirkt

$$\hat{B} = \hat{E}_1 \cdot \hat{B}.$$

Dann kann die Regel 1 angewendet werden, um die Matrixdarstellung zu erhalten.

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{c}
 \boxed{A_{11} C_{11} \dots A_{11} C_{1M}} \dots \dots \dots \boxed{A_{1N} C_{11} \dots A_{1N} C_{1M}} \\
 \vdots \qquad \vdots \\
 \boxed{A_{11} C_{M1} \dots A_{11} C_{MM}} \dots \dots \dots \boxed{A_{1N} C_{M1} \dots A_{1N} C_{MM}}
 \end{array} \\
 \\ 
 \begin{array}{l}
 (A \cdot C) = \begin{array}{c}
 \boxed{A_{11} (C) \dots A_{1N} (C)} \\
 \boxed{A_{21} (C) \dots A_{2N} (C)} \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \boxed{A_{N1} (C) \dots A_{NN} (C)}
 \end{array} = \begin{array}{c}
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots
 \end{array} = \begin{array}{c}
 \boxed{A_{21} C_{11} \dots A_{21} C_{1M}} \dots \dots \dots \boxed{A_{2N} C_{11} \dots A_{2N} C_{1M}} \\
 \vdots \qquad \vdots \\
 \boxed{A_{21} C_{M1} \dots A_{21} C_{MM}} \dots \dots \dots \boxed{A_{2N} C_{M1} \dots A_{2N} C_{MM}}
 \end{array} \\
 \\ 
 \begin{array}{c}
 \boxed{A_{N1} C_{11} \dots A_{N1} C_{1M}} \dots \dots \dots \boxed{A_{NN} C_{11} \dots A_{NN} C_{1M}} \\
 \vdots \qquad \vdots \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 \boxed{A_{N1} C_{M1} \dots A_{N1} C_{MM}}
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Darstellung von  $\hat{A} + \hat{C}$ :

$$(A+C) = (A) \otimes (E_2) + (E_1) \otimes C$$

Dabei sind  $(E_1)$  und  $(E_2)$  Einheitsmatrizen der Dimension N bzw. M.

### Anwendung auf das Zweispin $I=1/2$ System:

$$(\mathcal{H})/\hbar = \omega_{01}(I_{1z}) \otimes (E_2) + \omega_{02}(E_1) \otimes (I_{2z}) + 2\pi J \{(I_{1x}) \otimes (I_{2x}) + (I_{1y}) \otimes (I_{2y}) + (I_{1z}) \otimes (I_{2z})\}$$

$$\begin{aligned}
 &= \omega_{01} \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} + \omega_{02} \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} + 2\pi J \begin{bmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/4 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} (\omega_{01} + \omega_{02})/2 + \pi J/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\omega_{01} - \omega_{02})/2 - \pi J/2 & \pi J & 0 \\ 0 & \pi J & (-\omega_{01} + \omega_{02})/2 - \pi J/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (-\omega_{01} - \omega_{02})/2 + \pi J/2 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Die Matrixdarstellung in der Produktbasis  $\{\varphi_k\}$  hat eine Blockstruktur



, sodass  $\varphi_1 = \alpha_1 \alpha_2$  und  $\varphi_4 = \beta_1 \beta_2$  bereits Eigenfunktionen und die entsprechenden Diagonalelemente Eigenwerte von  $\hat{\mathcal{H}}$  darstellen. Es muss somit nur der zentrale  $2 \times 2$  Block diagonalisiert werden.

Für die allgemeine Matrix  $\begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$  findet man durch Lösen der Säkulargleichung

$$(a-E)(c-E) - b^2 = 0$$

oder  $E^2 - E(a+c) + ac - b^2 = 0$

die Eigenwerte

$$\begin{aligned} E_{2,3} &= \frac{1}{2}(a+c) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(a+c)^2 - ac + b^2} \\ &= \frac{1}{2}(a+c) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(a-c)^2 + b^2} \end{aligned}$$

Die Diagonalform erreicht man durch eine allgemeine orthogonale Transformation

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & E_3 \end{bmatrix}$$

Daraus findet man für  $\alpha$ :  $\tan 2\alpha = \frac{2b}{a-c}$

und für die Eigenfunktionen als Zeilen der ersten Matrix:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \varphi_1 & = \alpha_1 \alpha_2 \\ \Phi_2 &= \varphi_2 \cos\alpha + \varphi_3 \sin\alpha & = \alpha_1 \beta_2 \cos\alpha + \beta_1 \alpha_2 \sin\alpha \\ \Phi_3 &= -\varphi_2 \sin\alpha + \varphi_3 \cos\alpha & = -\alpha_1 \beta_2 \sin\alpha + \beta_1 \alpha_2 \cos\alpha \\ \Phi_4 &= \varphi_4 & = \beta_1 \beta_2 \end{aligned}$$

Im speziellen gilt für das Zweispinsystem

$$\tan 2\alpha = \frac{2\pi J}{\omega_{01} - \omega_{02}}$$

und

$$E_1/\hbar = (\omega_{01} + \omega_{02})/2 + \pi J/2$$

$$E_2/\hbar = -\pi J/2 + \sqrt{\frac{1}{4}(\omega_{01} - \omega_{02})^2 + (\pi J)^2}$$

$$E_3/\hbar = -\pi J/2 - \sqrt{\frac{1}{4}(\omega_{01} - \omega_{02})^2 + (\pi J)^2}$$

$$E_4/\hbar = -(\omega_{01} + \omega_{02})/2 + \pi J/2$$

Das Energieniveaudiagramm hat die Form

$$\begin{array}{l} E_4 \xrightarrow{\quad} \Phi_4 \\ E_3 \xrightarrow{\quad} \Phi_3 \\ E_2 \xrightarrow{\quad} \Phi_2 \\ E_1 \xrightarrow{\quad} \Phi_1 \end{array} \quad \text{unter der Voraussetzung negativer Frequenzen } \omega_{01}, \omega_{02} \text{ entsprechend einem positiven gyro-magnetischen Verhältnis } \gamma.$$

Zur Berechnung der Intensitäten der verschiedenen Übergänge wird die Matrix  $(F_x) = (I_{1x} + I_{2x}) = (I_{1x}) \otimes (E_2) + (E_1) \otimes (I_{2x})$  auch in die Eigenbasis transformiert:

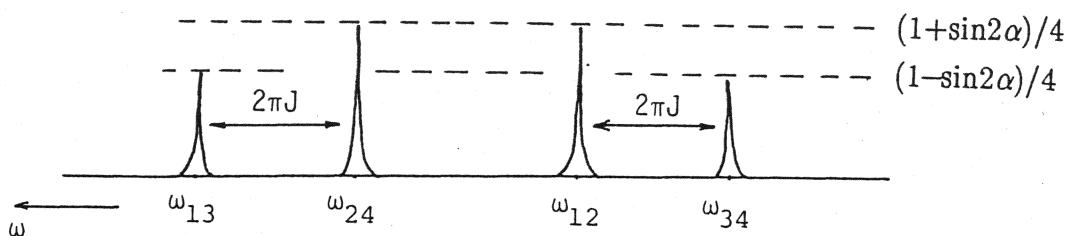
$$\left[ \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{cccc} 0 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 0 \end{array} \right] \underbrace{\left[ \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right]}_{(F_x)}$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \begin{array}{cccc} 0 & \cos\alpha+\sin\alpha & \cos\alpha-\sin\alpha & 0 \\ \cos\alpha+\sin\alpha & 0 & 0 & \cos\alpha+\sin\alpha \\ \cos\alpha-\sin\alpha & 0 & 0 & \cos\alpha-\sin\alpha \\ 0 & \cos\alpha+\sin\alpha & \cos\alpha-\sin\alpha & 0 \end{array} \right]$$

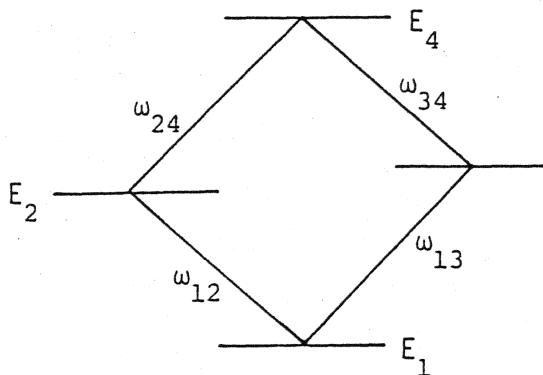
Damit sind insgesamt 4 Übergänge "erlaubt" mit von Null verschiedenen Intensitäten:

$$\begin{array}{lll} \omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar & \text{mit } I_{12} = (\cos\alpha + \sin\alpha)^2/4 & = (1 + \sin 2\alpha)/4 \\ \omega_{13} = (E_1 - E_3)/\hbar & \text{mit } I_{13} = (\cos\alpha - \sin\alpha)^2/4 & = (1 - \sin 2\alpha)/4 \\ \omega_{24} = (E_2 - E_4)/\hbar & \text{mit } I_{24} = (\cos\alpha + \sin\alpha)^2/4 & = (1 + \sin 2\alpha)/4 \\ \omega_{34} = (E_3 - E_4)/\hbar & \text{mit } I_{34} = (\cos\alpha - \sin\alpha)^2/4 & = (1 - \sin 2\alpha)/4 \end{array}$$

Dies führt schlussendlich zu folgendem Spektrum:

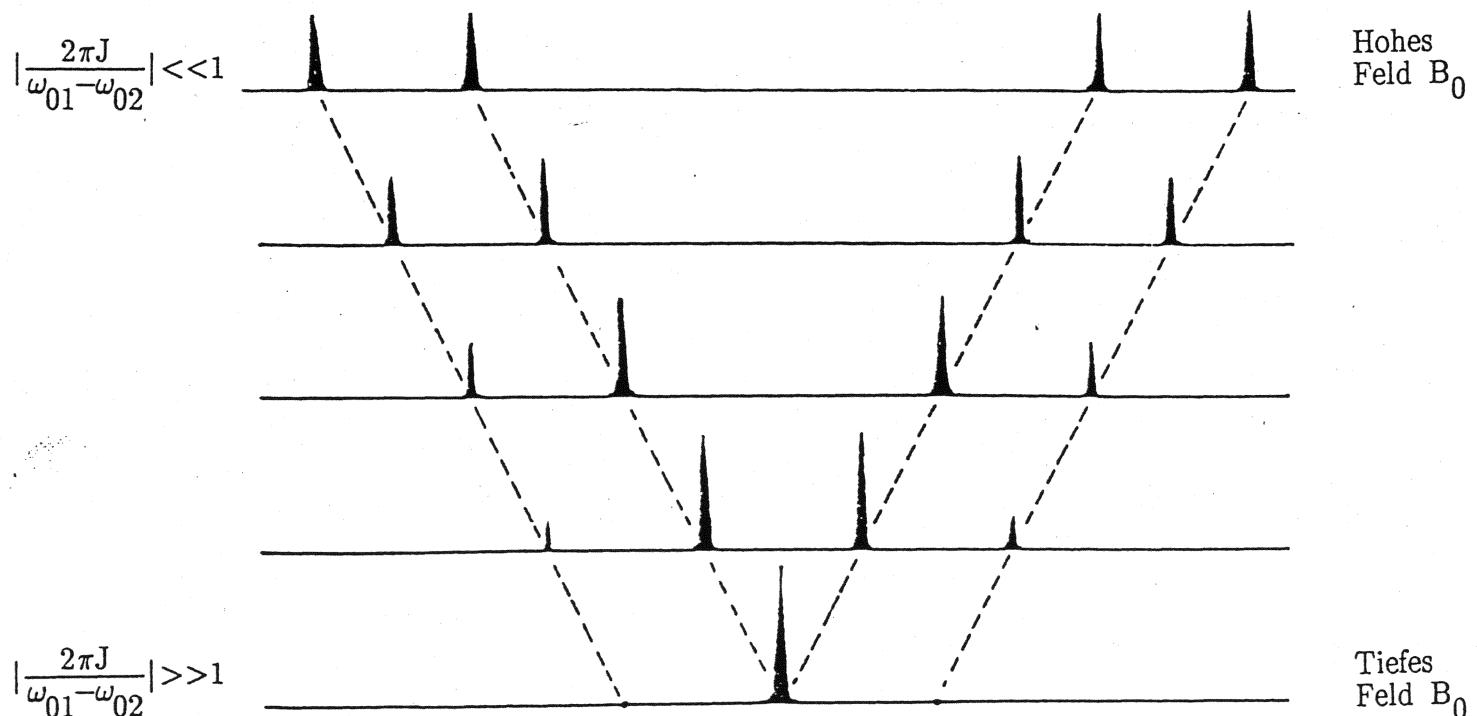


$$\text{mit } \omega_{13} - \omega_{24} = \omega_{12} - \omega_{34} = (E_1 + E_4 - E_2 - E_3)/\hbar = 2\pi J$$



Das Diagramm gilt für  $\gamma > 0$ . Für  $\gamma < 0$  ändert die Nummerierung der Niveaus ab, das Spektrum bleibt invariant.

Für verschiedene Differenzen  $\omega_{01} - \omega_{02}$  findet man folgende Folgen von Spektren bei konstanter Kopplung  $2\pi J$ :



Die Differenz der Resonanzfrequenzen ist proportional der magnetischen Feldstärke, während die Kopplungskonstanten feldunabhängig sind.

### 6.5 Auswahlregel

Im Zweispinsystem sind gemäss Seite 81 nur die 4 Uebergänge (12), (13), (24) und (34) "erlaubt" und haben von Null verschiedene Intensität. Die Uebergänge (14) und (23) hingegen sind "verboten". Offensichtlich sind Uebergänge dann erlaubt, wenn in der Matrixdarstellung von  $(F_x)$  entsprechende Matrixelemente vorkommen (siehe S.77). Da  $\hat{F}_x = \frac{1}{2}(\hat{F}^+ + \hat{F}^-)$  ist, kann aufgrund der Matrixelemente von  $\hat{F}^+$  und  $\hat{F}^-$  (Seite 61) sofort die Auswahlregel der magnetischen Resonanz hergeleitet werden. Wir führen die gesamte magnetische Quantenzahl  $M_\ell$  für den Zustand  $\ell$  ein:

$$M_\ell = \sum_k m_{k\ell}$$

wobei  $m_{k\ell}$  die magnetischen Quantenzahlen der Kerne k sind.

Der Uebergang  $(\ell_j)$  ist nur erlaubt falls  
 $M_\ell - M_j = \pm 1$  ist .

Die magnetische Quantenzahl M kann sich somit nur um  $\pm 1$  ändern. Dies definiert die Einquantenübergänge.

Im Zweispinsystem gilt:

$$M_1 = 1, \quad M_2 = M_3 = 0, \quad M_4 = -1 .$$

Somit sind (12), (13), (24), (34) erlaubte Einquantenübergänge während (14) ein verbotener Zweiquanten- und (23) ein verbotener Nullquantenübergang ist.

## 6.6 Spektren schwacher Kopplung

Für die Bedingung schwacher Kopplung,  $|2\pi J/(\omega_{01}-\omega_{02})| \ll 1$ , lassen sich zahlreiche Vereinfachungen machen:

1. Gemäss Seite 80 gilt dann

$$|\operatorname{tg} 2\alpha| = \left| \frac{2\pi J}{\omega_{01}-\omega_{02}} \right| \ll 1$$

$$\cos \alpha \approx 1, \quad \sin \alpha \approx 0$$

Somit sind die Eigenfunktionen  $\Phi_k$  des Hamiltonoperators gerade die Produktfunktionen  $\Phi_1 \approx \varphi_1 = \alpha_1 \alpha_2$ ,  $\Phi_2 \approx \varphi_2 = \alpha_1 \beta_2$ ,  $\Phi_3 \approx \varphi_3 = \beta_1 \alpha_2$  und  $\Phi_4 \approx \varphi_4 = \beta_1 \beta_2$ .

2. Damit sind die approximativen Eigenwerte von  $(\mathcal{H})$  auf Seite 80 gerade durch die Diagonalelemente unter Vernachlässigung der Ausserdiagonalelemente gegeben:

$$E_1/\hbar \approx (\omega_{01} + \omega_{02})/2 + \pi J/2$$

$$E_2/\hbar \approx (\omega_{01} - \omega_{02})/2 - \pi J/2$$

$$E_3/\hbar \approx (-\omega_{01} + \omega_{02})/2 - \pi J/2$$

$$E_4/\hbar \approx (-\omega_{01} - \omega_{02})/2 + \pi J/2$$

Dies entspricht einer störungstheoretischen Rechnung 1. Ordnung.

3. Die vernachlässigten Ausserdiagonalelemente  $\pi J$  in  $(\mathcal{H})$  auf Seite 80 stammen von den Termen  $2\pi J(\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y})$ . Diese können somit analog vernachlässigt werden, sodass der Hamiltonoperator 1. Ordnung gegeben ist durch

$$\hat{\mathcal{H}}/\hbar = \omega_{01}\hat{I}_{1z} + \omega_{02}\hat{I}_{2z} + 2\pi J\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$$

Es ist wesentlich, dass hier nur z-Komponenten vorkommen, die alle in der Produktbasis diagonal sind.

Für ein allgemeines Spinsystem gilt damit unter der Annahme schwacher Kopplung

$$\hat{\mathcal{H}}/\hbar = \sum_k \omega_{0k} \hat{I}_{kz} + \sum_{k < \ell} \sum 2\pi J_{k\ell} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{\ell z}$$

Die entsprechenden Eigenwerte können sofort angegeben werden

$$E_j/\hbar = \sum_k \omega_{0k} m_{kj} + \sum_{k < \ell} \sum 2\pi J_{k\ell} m_{kj} m_{\ell j},$$

wobei  $m_{kj}$  die  $j$ -te magnetische Quantenzahl vom Spin  $I_k$  ist.

4. Für schwache Kopplung sind die Intensitäten der Uebergänge durch die Matrixelemente von  $\hat{F}_x$  in der Produktbasis gegeben. Für Spins  $I=\frac{1}{2}$  haben alle von Null verschiedenen Elemente den Wert  $1/2$ . Somit gilt für  $I=\frac{1}{2}$  und schwache Kopplung universell die Intensität

$$L_{k\ell} = 1/4.$$

5. Die Auswahlregel  $\Delta M = \pm 1$  kann prinzipiell auf verschiedene Arten erfüllt werden:

(a) Uebergänge erster Ordnung:  $m_p \rightarrow m_p \pm 1$

$$m_k \rightarrow m_k \quad \text{für } k \neq p$$

Nur ein Spin ändert seine magnetische Quantenzahl.

(b) Uebergänge höherer Ordnung:  $m_p \rightarrow m_p \pm 1$

$$m_q \rightarrow m_q + 1$$

→ Kombinationslinien  $m_r \rightarrow m_r - 1$

.....

Mindestens 3 Spins ändern ihre magnetische Quantenzahl.

Es kann ohne grosse Schwierigkeit gezeigt werden, dass für den Fall schwacher Kopplung nur Uebergänge erster Ordnung vorkommen können, während für starke Kopplung zwischen 3 und mehr Spins auch Uebergänge höherer Ordnung oder Kombinationsübergänge möglich sind.

Für schwache Kopplung kann somit jeder erlaubte Übergang eindeutig einem umklappenden Spin p zugeordnet werden. Damit können wir zum Beispiel die Übergänge des Kerns p berechnen:  $\Delta m_p = +1$

$$\omega_p = \frac{1}{\hbar}(E_i - E_j) = \sum_k (m_{ki} - m_{kj}) \omega_{0k} + \sum_{\ell < k} 2\pi J_{k\ell} (m_{ki} m_{\ell i} - m_{kj} m_{\ell j})$$

$$\omega_p = \omega_{0p} + \sum_{\ell \neq p} 2\pi J_{p\ell} m_{\ell i}$$

Im p-Subspektrum gibt es somit  $n_p = \prod_{\ell \neq p} (2I_\ell + 1)$  Linien entsprechend allen möglichen Kombinationen der Polarisation der restlichen  $N-1$  Kernspins.

Gesamte Linienzahl eines schwach gekoppelten Systems von N Kernen mit Spin 1/2

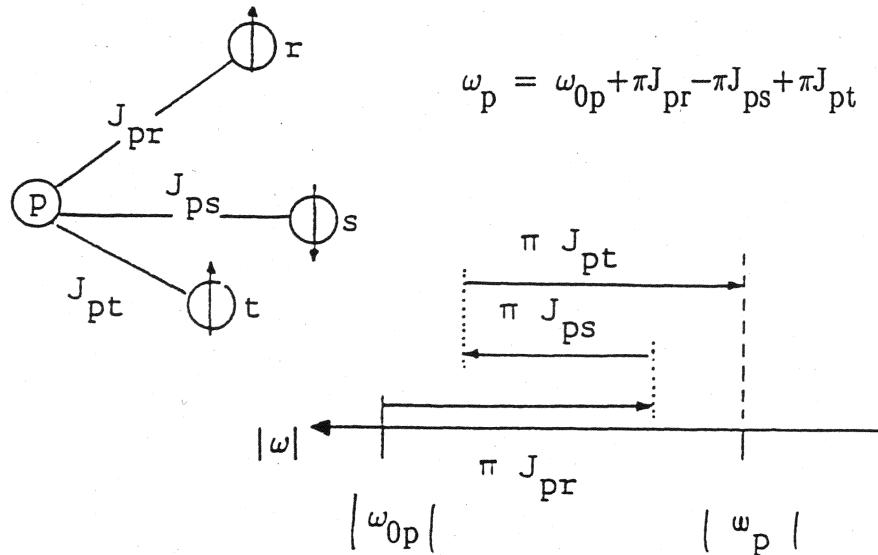
$$Z = N \cdot 2^{N-1}$$

N	Z
1	1
2	4
3	12
4	32

### Anschauliche Erklärung:

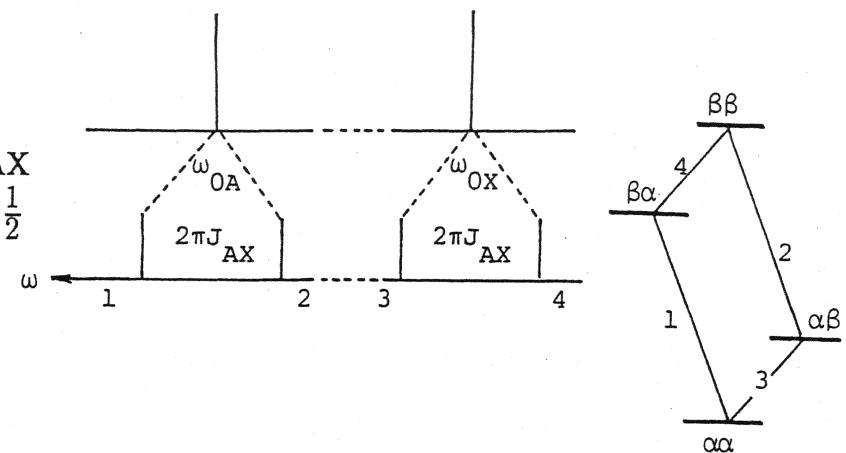
Jeder Kern spürt ein Zusatzfeld  $-\frac{1}{\gamma} \sum_{\ell \neq p} 2\pi J_{p\ell} m_{\ell i}$  herrührend von allen übrigen Kernen gemäss ihrer Polarisation.

### Beispiel:

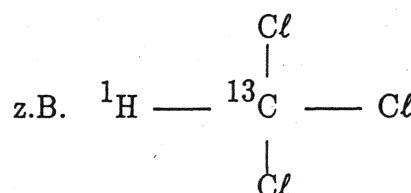


Beispiele:

1. 2-Spinsystem: AX  
2 Spins mit  $I = \frac{1}{2}$

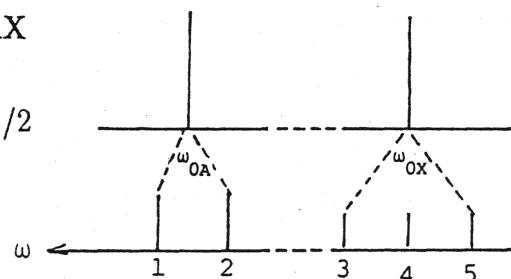


Spinpolarisation: A:       $\uparrow\downarrow$        $\uparrow\downarrow$   
                                    $\downarrow$        $\uparrow$   
                                    $\uparrow\downarrow$        $\uparrow\downarrow$   
                                   A-Spektrum      X-Spektrum



2. 2-Spinsystem: AX

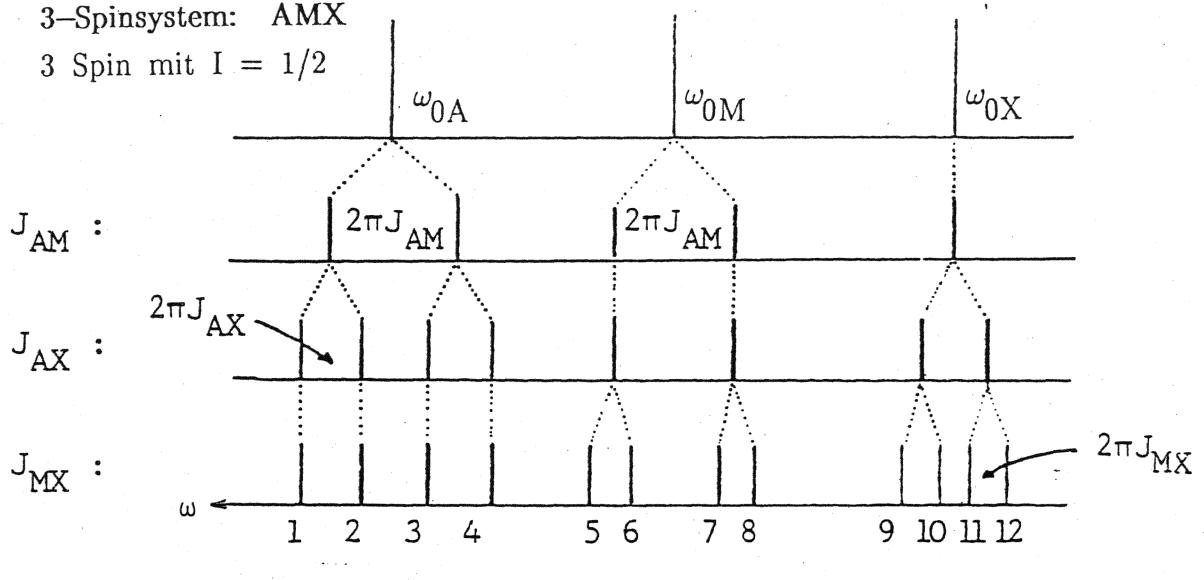
1 Spin mit  $I = 1$   
1 Spin mit  $I = 1/2$



z.B. D — H

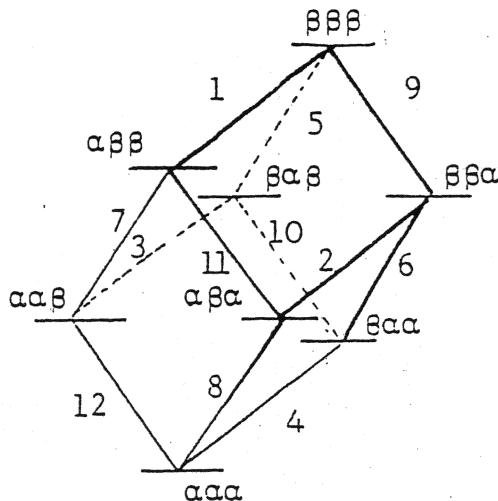
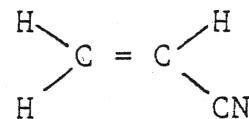
A:       $\uparrow\downarrow$        $\uparrow\downarrow$   
                                    $\downarrow$        $\uparrow$   
                                    $\uparrow\downarrow$        $\uparrow\downarrow$        $\uparrow\downarrow$

## 3. 3-Spinsystem: AMX

3 Spin mit  $I = 1/2$ 

## Spinpolarisation

A	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↑	↓↓	↑↑
M	↓	↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓↑
X	↓	↑	↓	↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑

Beispiel:(bei hohem  $B_0$ -Feld)Beachten Sie die Bezeichnung:

1. Kerne mit verschiedener chemischer Verschiebung erhalten verschiedene Buchstaben.
2. Je weiter die Buchstaben im Alphabet voneinander entfernt sind, umso schwächer ist die Kopplung:  
AB = stark gekoppeltes Zweispin-System  
AX = schwach gekoppeltes Zweispin-System.

### 6.7 Spektren starker Kopplung

Die Bedingung starker Kopplung lautet:

$$2\pi|J_{ij}| \gtrsim |\omega_{0i} - \omega_{0j}|$$

Folgende Tatsachen sind wichtig:

1. Zahl der möglichen Uebergänge:

$$Z = \binom{2N}{N-1}$$

für N Spins mit  $I = 1/2$

N	Z
1	1
2	4
3	15
4	56
5	210

Es gilt immer noch die Auswahlregel  $\Delta M = \pm 1$ , es können jedoch beliebig viele Spins gleichzeitig umklappen  $\rightarrow$  Kombinationslinien.

2. Die Uebergänge können nicht mehr den einzelnen Spins zugeordnet werden; im Allgemeinen sind alle Spins an einem Uebergang beteiligt.
3. Intensitäten: Die Intensitäten sind i.A. stark voneinander verschieden.
4. Spektrenanalyse: Weder chemische Verschiebungen noch Kopplungskonstanten können dem Spektrum direkt entnommen werden.
5. Berechnung von Spektren: Die Berechnung der Eigenwerte für ein System mit 3 und mehr Kernen führt auf Säkulargleichungen von 3. und höherem Grad, die nicht oder nur mühsam analytisch gelöst werden können.

Die Berechnung kann mit einem Digitalrechner leicht ausgeführt werden für Systeme bis etwa 10 Spins.

6. Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke:

Die Bedingung für schwache Kopplung ist abhängig von der magnetischen Feldstärke:

$$\frac{2\pi |J_{ij}|}{|\omega_{0i} - \omega_{0j}|} = \frac{2\pi |J_{ij}|}{|\gamma B_0(\sigma_i - \sigma_j)|}$$

Dies heisst, dass durch Hochfeldspektroskopie einfachere Spektren 1. Ordnung erhalten werden können.

### 6.8 Kernspinsysteme mit Symmetrie

Vorhandene Symmetrieelemente vereinfachen die Spektrenanalyse wesentlich und sollten stets ausgenutzt werden.

#### Definition chemischer oder geometrischer Äquivalenz

N Kerne heissen chemisch oder geometrisch äquivalent, wenn alle durch Symmetrieelementen des Moleküls ineinander übergeführt werden können.

- chemisch äquivalente Kerne haben gleiche chemische Eigenschaften.
- chemisch äquivalente Kerne haben gleiche chemische Verschiebung (isochrone Kerne).

Für weitergehende Symmetriebetrachtungen ist nicht so sehr die molekulare Symmetrie als vielmehr die Symmetrie des Hamiltonoperators

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}} (\vec{I}_1, \vec{I}_2, \dots, \vec{I}_N) \quad \text{von Bedeutung.}$$

Die einzigen Symmetrieelementen, die für den Hamiltonoperator relevant sind, sind Permutationen der Kerne

$$\text{z.B. } P_{12} \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}} (\vec{I}_2, \vec{I}_1, \dots, \vec{I}_N)$$

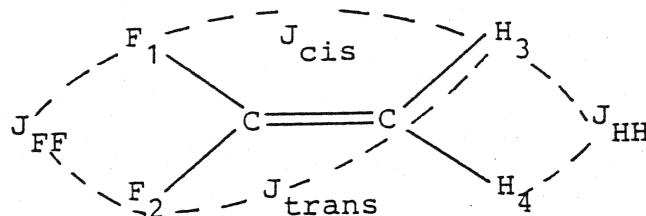
#### Definition magnetischer Äquivalenz

N Kerne, welche durch Permutationen, die mit der Decksymmetrie des Moleküls verträglich sind, ineinander übergeführt werden können, heissen magnetisch äquivalent, falls der Hamiltonoperator bei jeder derartigen Permutation invariant bleibt.

Magnetisch äquivalente Kerne sind immer auch chemisch äquivalent. Hingegen gilt die Umkehrung nicht !

### Beispiele

1.



F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> in CF<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> sind chemisch äquivalent.

H<sub>3</sub> und H<sub>4</sub> in CF<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> sind chemisch äquivalent.

Sind sie aber auch magnetisch äquivalent ? Durch die Permutation P<sub>12</sub> im Hamiltonoperator kann dies leicht nachgeprüft werden !

$$\hat{\mathcal{H}}/\hbar = \omega_{0F}(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \omega_{0H}(\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{4z}) + 2\pi J_{FF} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 + 2\pi J_{HH} \vec{I}_3 \cdot \vec{I}_4 + \\ 2\pi J_{cis}(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_3 + \vec{I}_2 \cdot \vec{I}_4) + 2\pi J_{trans}(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_4 + \vec{I}_2 \cdot \vec{I}_3)$$

$$P_{12}\hat{\mathcal{H}}/\hbar = \omega_{0F}(\hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z}) + \omega_{0H}(\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{4z}) + 2\pi J_{FF} \vec{I}_2 \cdot \vec{I}_1 + 2\pi J_{HH} \vec{I}_3 \cdot \vec{I}_4 + \\ 2\pi J_{cis}(\vec{I}_2 \cdot \vec{I}_3 + \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_4) + 2\pi J_{trans}(\vec{I}_2 \cdot \vec{I}_4 + \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_3)$$

$$P_{12}\hat{\mathcal{H}} \neq \hat{\mathcal{H}} !$$

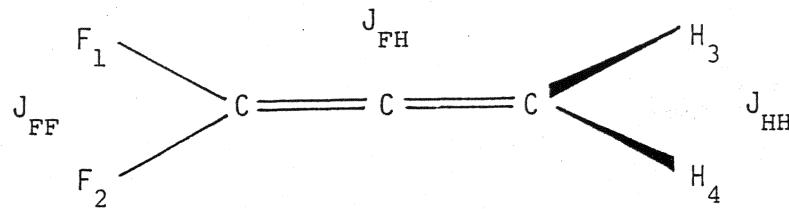
Es folgt dass F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> nicht magnetisch äquivalent sind ! Ebenso sind H<sub>3</sub> und H<sub>4</sub> nicht magnetisch äquivalent ! Hingegen gilt hier

$$P_{12} \cdot P_{34} \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}} . \quad (\text{Prüfen Sie dies nach !})$$

Die Gruppe des Spinsystems besteht aus den Permutationen

$$[E, (12)(34)] = S_2 \stackrel{\text{isom.}}{=} C_2 \stackrel{\text{isom.}}{=} C_s .$$

2.



$$\hat{\mathcal{H}}/\hbar = \omega_0 F (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \omega_0 H (\hat{I}_{3z} + \hat{I}_{4z}) + 2\pi J_{FF} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 + 2\pi J_{HH} \vec{I}_3 \cdot \vec{I}_4 + 2\pi J_{FH} (\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_3 + \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_4 + \vec{I}_2 \cdot \vec{I}_3 + \vec{I}_2 \cdot \vec{I}_4)$$

$$P_{12} \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}} \quad P_{34} \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}$$

$F_1$  und  $F_2$  sind magnetisch äquivalent !

$H_3$  und  $H_4$  sind magnetisch äquivalent !

Die Symmetriegruppe des Spinsystems besteht aus den vier Elementen

$$[E, (12), (34), (12)(34)] \xrightarrow{\text{isom.}} C_{2v}$$

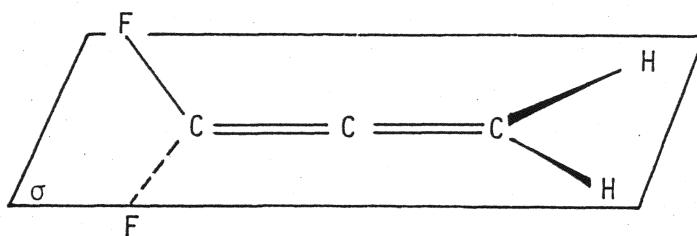
Die Symmetriegruppe kann als direktes Produkt zweier Gruppen aufgefasst werden:

$$[E, (12), (34), (12)(34)] = [E, (12)] \otimes [E, (34)] = C_s \otimes C_s \xrightarrow{\text{isom.}} C_2 \otimes C_2$$

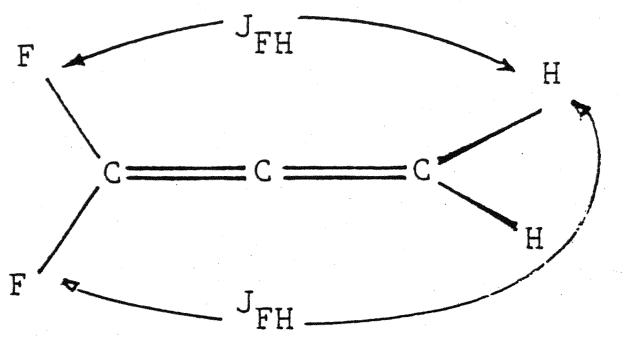
### Regeln zur Lokalisierung magnetisch äquivalenter Kerne

1. Eine Gruppe magnetisch äquivalenter Kerne wird durch eine Symmetrioperation des Moleküls in sich übergeführt, ohne dass sich die Positionen von weiteren magnetischen Kernen oder von weiteren Gruppen magnetisch äquivalenter Kerne ändern.

z.B.



2. Die Kopplungskonstanten aller magnetisch äquivalenten Kerne zu jedem beliebigen weiteren Kern müssen immer identisch sein.  
z.B.



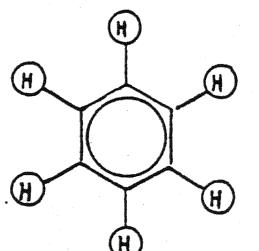
Bezeichnung:

Magnetische Aequivalenz:  $A_2 X_2, A_3 X_2, \dots$

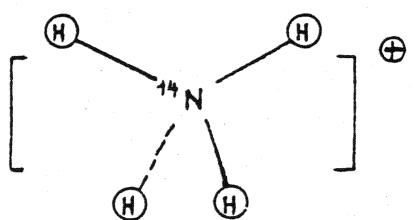
Chemische Aequivalenz:  $AA' XX', AA' A'' XX', \dots$

Beispiele:

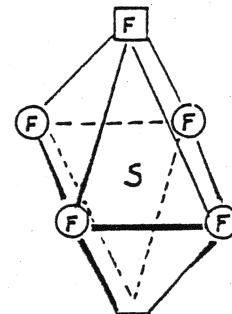
1. Magnetische Aequivalenz:



$A_6$

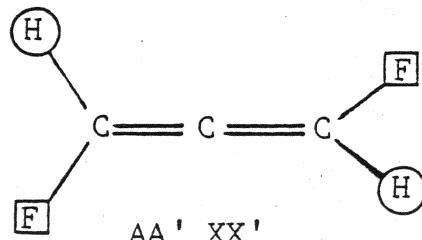


$A_4 X$

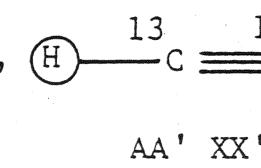


$A_4 B_2$

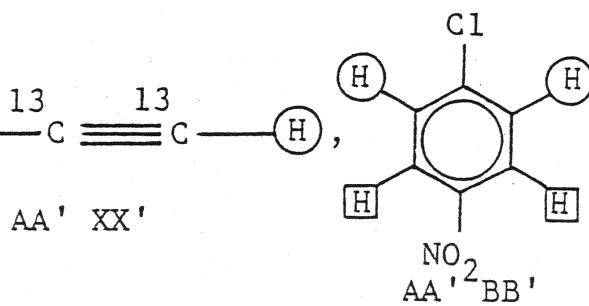
2. Chemische Aequivalenz:



$AA' XX'$



$AA' XX'$



$AA'2 BB'$

Behauptung:

Die skalare Kopplung zwischen magnetisch äquivalenten Kernen hat keinen Einfluss auf das Spektrum, auch wenn sie sehr stark ist.

Dies ist eine Folge des folgenden allgemeinen quantenmechanischen Satzes:

Satz: Ist ein Teil  $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$  des Hamiltonoperators  $\hat{\mathcal{H}}$  mit dem Rest  $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$  und gleichzeitig mit dem für die Messung verantwortlichen Observablenoperator  $A$  vertauschbar, so hat  $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$  keinen Einfluss auf das Spektrum.

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^{(2)} \\ \text{mit } [\hat{\mathcal{H}}^{(1)}, \hat{\mathcal{H}}^{(2)}] &= 0 \\ [\hat{\mathcal{H}}^{(2)}, \hat{A}] &= 0.\end{aligned}$$

Beweis:

1. Falls  $[\hat{\mathcal{H}}^{(1)}, \hat{\mathcal{H}}^{(2)}] = 0$ , so können die beiden Matrixdarstellungen von  $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$  und  $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$  gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden. Somit berechnen sich die Eigenwerte von  $\hat{\mathcal{H}}$  als Summe derjenigen von  $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$  und  $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$ :

$$E_k = \mathcal{H}_{kk}^{(1)} + \mathcal{H}_{kk}^{(2)}.$$

2. Für den Kommutator  $[\hat{\mathcal{H}}^{(2)}, \hat{A}]$  erhält man in der Eigenbasis von  $\hat{\mathcal{H}}$ :

$$\begin{aligned}[\hat{\mathcal{H}}^{(2)}, \hat{A}]_{ik} &= \sum_l \mathcal{H}_{il}^{(2)} A_{lk} - \sum_l A_{il} \mathcal{H}_{lk}^{(2)} \\ &= \mathcal{H}_{ii}^{(2)} A_{ik} - A_{ik} \mathcal{H}_{kk}^{(2)} \\ &= (\mathcal{H}_{ii}^{(2)} - \mathcal{H}_{kk}^{(2)}) A_{ik} \stackrel{!}{=} 0.\end{aligned}$$

$A_{ik}$  ist für die Beobachtung des Uebergangs  $i \rightarrow k$  verantwortlich.

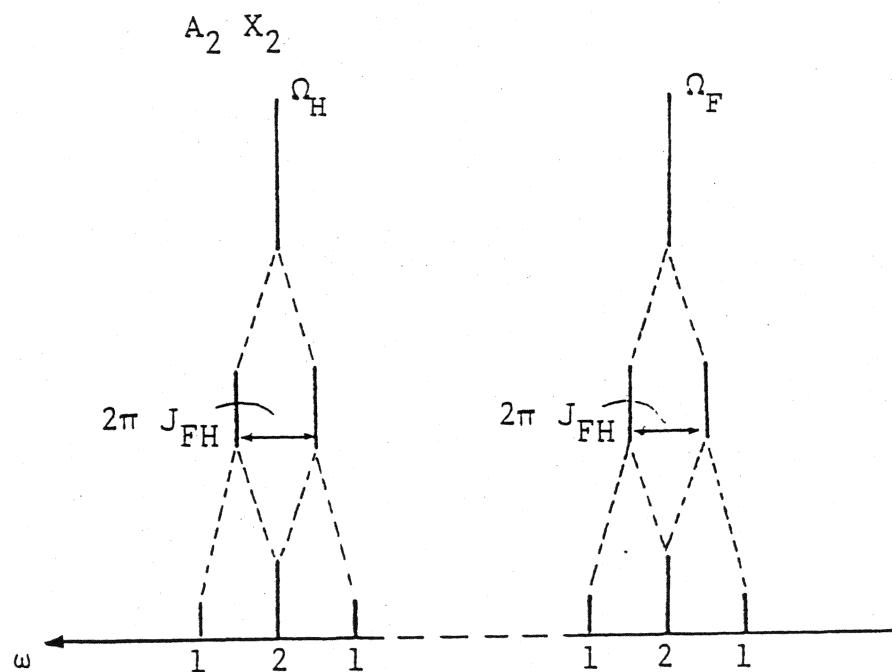
1. Fall:  $A_{ik} = 0 \rightarrow$  Uebergang verboten.

2. Fall:  $A_{ik} \neq 0 \rightarrow \mathcal{H}_{ii}^{(2)} - \mathcal{H}_{kk}^{(2)} = 0$ , d.h.  $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$  wirkt sich nicht auf die Uebergangsfrequenz aus. q.e.d.

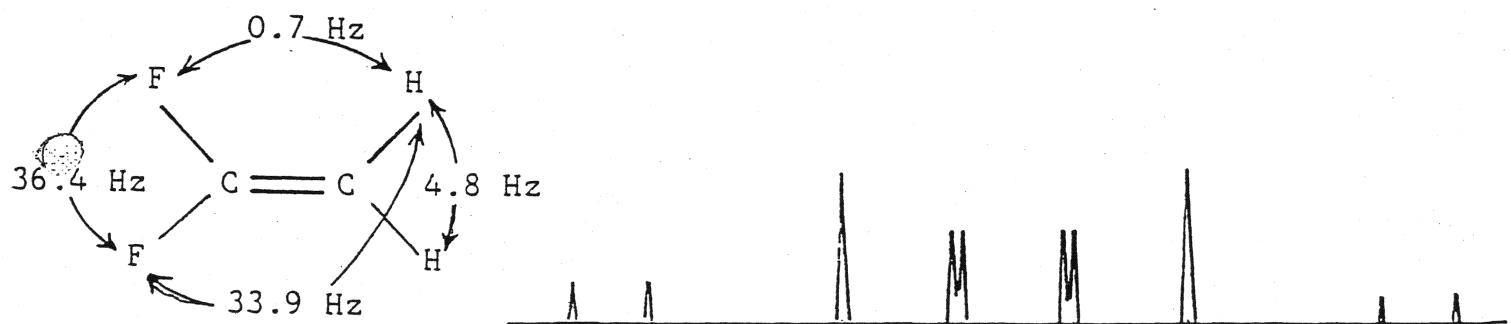
Hausaufgabe: Zeigen Sie, dass  $[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2, \hat{\mathcal{H}}_{\text{Difluorallen}}] = 0$   
und dass  $[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2, \hat{\mathcal{H}}_{\text{Difluoräthylen}}] \neq 0$ .

### Konstruktion von Spektren mit magnetisch äquivalenten Kernen

#### 1. Difluorallen



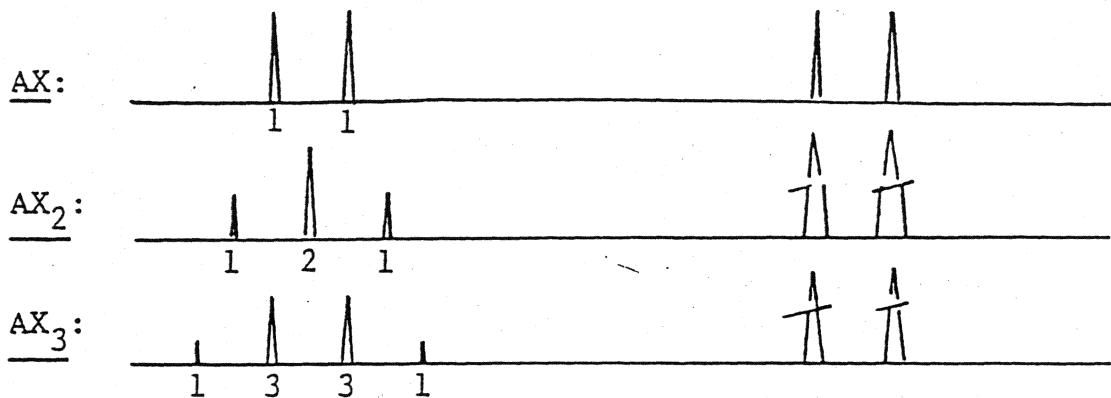
Vergleichen Sie hiermit das Protonenresonanzspektrum von Difluoräthylen:



## 2. AX<sub>n</sub>-System:

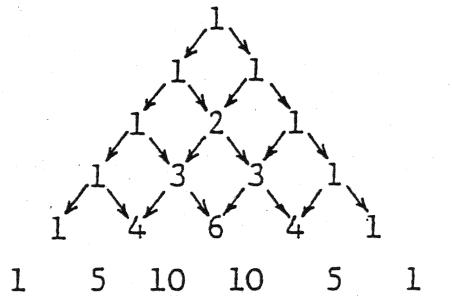
X-Spektrum: Dublett

A-Spektrum: n+1 Linien mit den Intensitäten  $\binom{n}{0}$ ,  $\binom{n}{1}$ ,  $\binom{n}{2}$ , ...,  $\binom{n}{n}$



## Pascal'sches Dreieck:

gibt die Intensitätsverhältnisse  
innerhalb von Multipletts  
(Binomialkoeffizienten)



## Einführung des Gruppenspins

Zur Vereinfachung der Spektrenberechnung für stark gekoppelte Systeme und für ein vertieftes Verständnis symmetrischer Spinsysteme ist es zweckmäßig, für magnetisch äquivalente Kerne einen Gruppenspin  $\vec{F}$  einzuführen:

## Beispiel eines AB<sub>N</sub>-Systems:

$$\frac{1}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} = \omega_{0A} \hat{I}_{Az} + \omega_{0B} (\hat{I}_{B_1z} + \dots + \hat{I}_{B_Nz}) + 2\pi J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot (\vec{I}_{B_1} + \vec{I}_{B_2} + \dots + \vec{I}_{B_N})$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \{ \omega_{0A} \hat{I}_{Az} + \omega_{0B} \hat{F}_{Bz} + 2\pi J_{AB} \vec{I}_A \vec{F}_B \}$$

mit  $\vec{F}_B = \sum_{k=1}^N \vec{I}_{B_k}$ .  $\vec{F}_B$  ist der Operator des Gesamtspindrehimpulses der B-Kerne.

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass gilt

$$[\hat{H}, \hat{F}^2] = 0 \quad (\text{Hausaufgabe})$$

$$\text{mit } \hat{F}^2 = \left[ \sum_{k=1}^N \hat{I}_{B_kx} \right]^2 + \left[ \sum_{k=1}^N \hat{I}_{B_ky} \right]^2 + \left[ \sum_{k=1}^N \hat{I}_{B_kz} \right]^2$$

Daraus folgt, dass der Gesamtdrehimpuls der B-Kerne, oder sein Quadrat  $\langle \hat{F}^2 \rangle$ , bei freier Evolution erhalten bleiben.

Daraus folgt: Es gibt keine Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenem Gesamtspindrehimpuls magnetisch äquivalenter Kerne. Wir können deshalb die Spinzustände und die resultierenden Subspektren gemäß der Gruppenspinquantenzahl  $F$  charakterisieren.

Die möglichen Gruppenspinquantenzahl  $F$  erhält man durch Vektoraddition der einzelnen Spins. Für  $N$  äquivalente Spins  $1/2$  erhält man als mögliche  $F$ :

$$N = \text{gerade: } F = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \dots, 0$$

$$N = \text{ungerade: } F = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \dots, 1/2$$

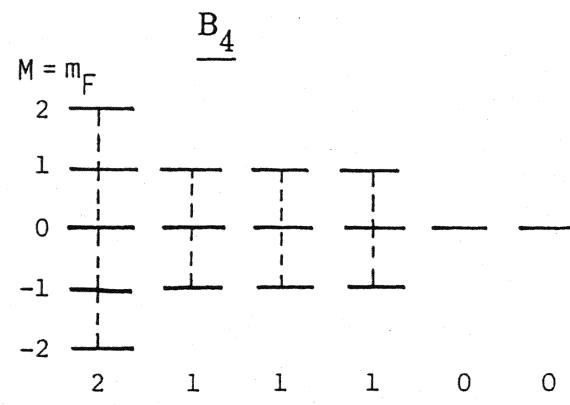
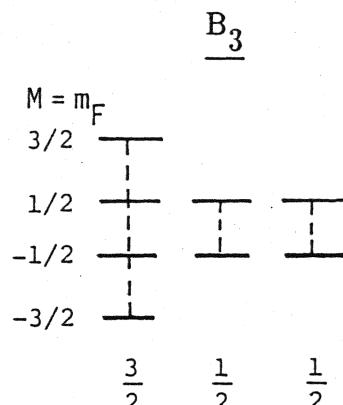
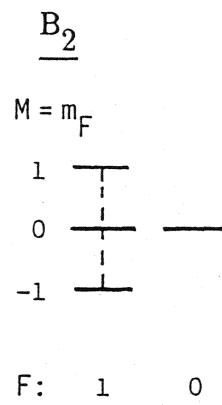
$$1 \text{ Spin} \quad F = \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ magn. äqu. Spins} \quad F = 0, 1$$

$$3 \text{ magn. äqu. Spins} \quad F = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

$$4 \text{ magn. äqu. Spins} \quad F = 0, 1, 2$$

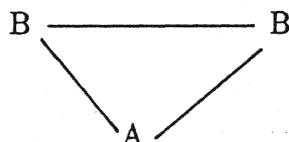
Die Energiezustände von äquivalenten Spins lassen sich folgendermassen gruppieren:



Die Charakterisierung der Zustände gemäss Gruppenspin F ist äquivalent der Ordnung der Zustände gemäss den irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Permutationsgruppe der magnetisch äquivalenten Kerne.

### Beispiel eines AB<sub>2</sub> Systems

Die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators hat die Dimension 8. In einer symmetriangepassten Basis zerfällt die Matrix in Blöcke der maximalen Dimension 2.



hat die Symmetrie S(2). S(2) ist isomorph zu C<sub>2</sub> mit folgender

### Charaktertabelle

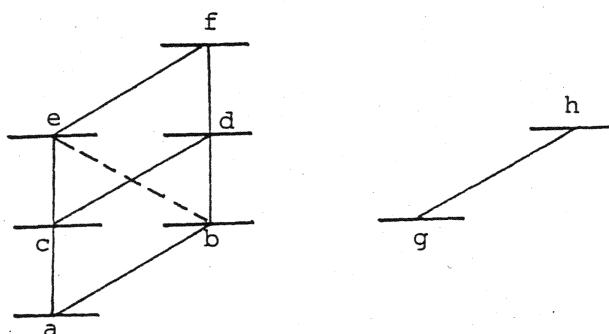
Symmetrische Zustände:

Antisymmetrische Zustände:

C <sub>2</sub>	E	C <sub>2</sub>
"A"	1	1
"B"	1	-1

Basisfunktionen	$F_B$	$m_F$	$m_A$	$M$	Darstellung
a $\alpha\alpha\alpha$	1	1	$1/2$	$3/2$	"A"
b $\alpha\alpha\beta$	1	1	$-1/2$	$1/2$	"A"
c $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)\alpha$	1	0	$1/2$	$1/2$	"A"
d $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)\beta$	1	0	$-1/2$	$-1/2$	"A"
e $\beta\beta\alpha$	1	-1	$1/2$	$-1/2$	"A"
f $\beta\beta\beta$	1	-1	$-1/2$	$-3/2$	"A"
g $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha$	0	0	$1/2$	$1/2$	"B"
h $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)\beta$	0	0	$-1/2$	$-1/2$	"B"

Das Energieschema kann folgendermassen dargestellt werden:



Darstellung:

"A"

"B"

$F_B$

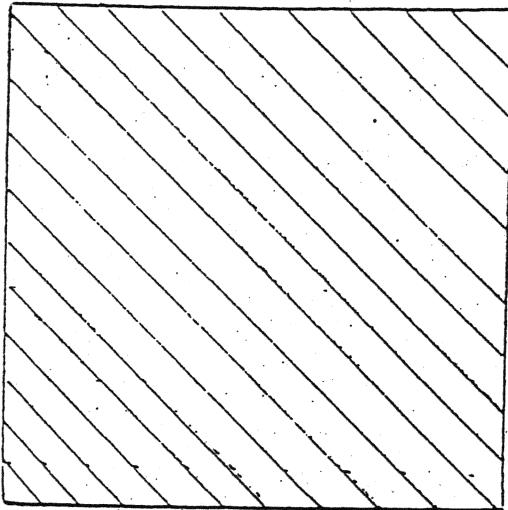
1

0

Die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators hat die Form:

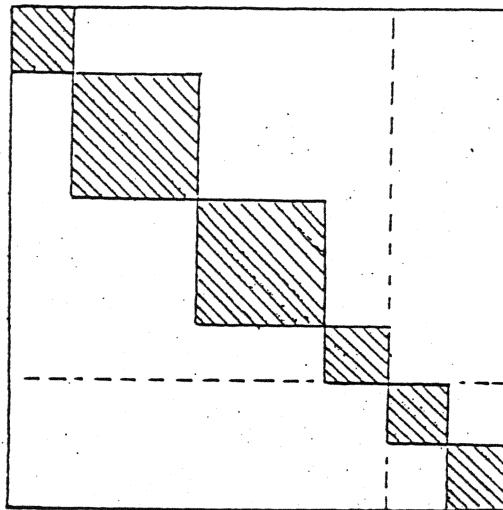
Beliebige Basis

$$(\mathcal{H}) =$$



Symmetriangepasste Basis

a b c d e f g h



Bei der Diagonalisierung werden (b,c) und (d,e) linear kombiniert

$$b, c \longrightarrow b', c'$$

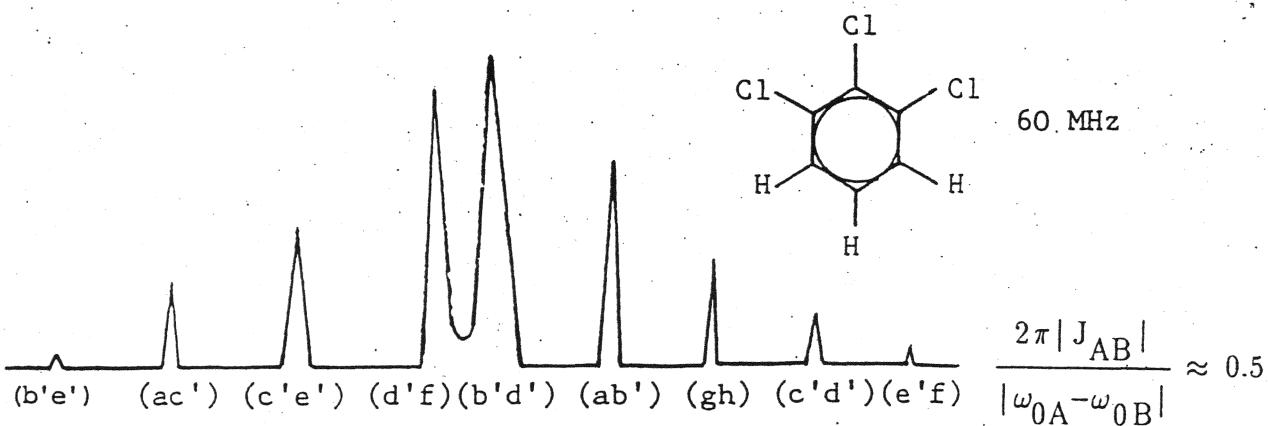
$$d, e \longrightarrow d', e'$$

Damit wird der Kombinationsübergang  $(b', e')$  bei genügend starker Kopplung auch erlaubt.

#### Erlaubte Übergänge:

(a b'), (a c'), (b' d'), (b' e'), (c' d'), (c' e'), (d' f), (e' f), (g h).

#### Protonenresonanzspektrum von 1,2,3-Trichlorbenzol:



Der Kombinationsübergang  $(b' e')$  hat sehr geringe Intensität.

### 6.9 Symmetrie durch interne Bewegung

Falls ein Molekül einem genügend raschen Bewegungsprozess unterworfen ist, so werden über die Bewegung gemittelte Parameterwerte beobachtet. Für ein Molekül mit N diskreten Konformationen mit den Wahrscheinlichkeiten  $W_k$  erhält man für raschen Austausch die Abschirm- und Kopplungskonstanten:

$$\bar{\sigma}_i = \sum_{p=1}^N W_p \sigma_i^{(p)}$$

$$\bar{J}_{i\ell} = \sum_{p=1}^N W_p J_{i\ell}^{(p)}.$$

Als Bedingung für raschen Austausch zwischen den verschiedenen Konformationen muss gelten:

$$1/\tau_p \gg |X^{(p)} - X^{(q)}|$$

für alle p und q, wobei Parameterwerte  $X^{(p)}$  in rad/sec ausgedrückt seien und wo  $\tau_p$  die Lebenszeit der Konformation p ist (siehe Kapitel 4).

Als Bewegungsformen können vorkommen:

- interne Rotation
- Inversionsbewegungen
- Ring-Puckering
- chemischer Austausch .

In vielen Fällen genügt folgende einfache Regel: Falls während der Bewegung eine Konformation durchlaufen wird in welcher ein Satz von Kernen chemisch (oder magnetisch) äquivalent ist, so ist Äquivalenz auch im Mittel über die gesamte Bewegung vorhanden.

Als Beispiel soll die interne Rotation behandelt werden. Das Molekül bestehe aus zwei Fragmenten X und Y, die gegeneinander rotieren können. Interne Rotation kann nur dann zu chemischer (magnetischer) Äquivalenz eines Satzes A von Kernen führen, falls diese schon im isolierten Bruchstück chemisch (magnetisch) äquivalent sind.

Folgende Regeln können für interne Rotation benutzt werden:

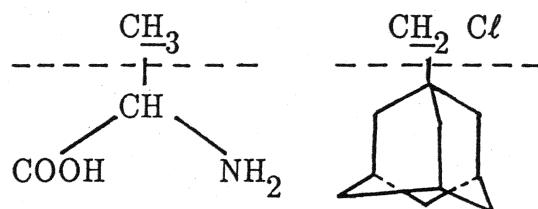
1. Besitzt eines der beiden Bruchstücke eine mit der Rotationsachse zusammenfallende n-zählige Symmetriearchse ( $n \geq 2$ ), so werden die Kerne des Satzes A durch genügend rasche interne Rotation auch im gesamten Molekül chemisch (magnetisch) äquivalent.

Beispiel: Methylgruppen haben bei Raumtemperatur immer drei magnetisch äquivalente Protonen.

2. Falls beide Fragmente nur je eine Symmetrieebene besitzen, welche die Rotationsachse enthält, so müssen für magnetische Äquivalenz mindestens in einem Fragment alle magnetischen Kerne innerhalb der Symmetrieebene liegen. Andernfalls kann nur chemische Äquivalenz erreicht werden.
3. Falls keine Symmetriechse vorliegt und eines der Bruchstücke ein chirales Element aufweist, kann durch interne Rotation weder chemische noch magnetische Äquivalenz erreicht werden.

Beispiele: Sind die unterstrichenen Protonen magnetisch äquivalent?

Zu Regel 1:



Symmetrie

Fragment 1

$C_3$

$C_s$

Fragment 2

$C_1$

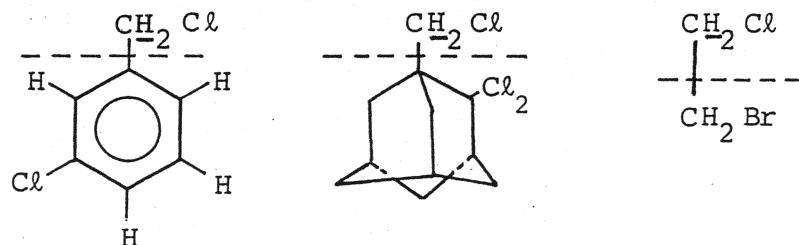
$C_3$

Magn. Äquivalenz

ok

ok

Zu Regel 2:



Fragment 1

$C_s$  (a.E.)

$C_s$  (a.E.)

$C_s$  (a.E.)

Fragment 2

$C_s$  (i.E.)

$C_s$  (a.E.)

$C_s$  (a.E.)

Magn. Äquivalenz

ok

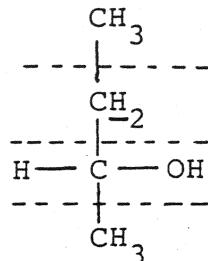
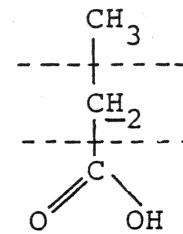
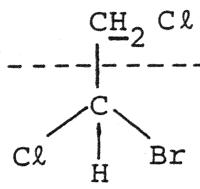
nein

nein

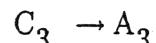
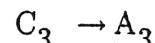
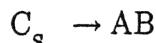
a.E. = magnetische Kerne ausserhalb der Symmetrieebene

i.E. = alle magnetischen Kerne innerhalb der Symmetrieebene

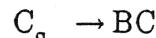
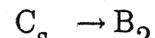
Zu Regel 3:



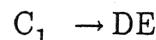
Fragment 1



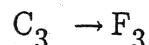
Fragment 2



Fragment 3

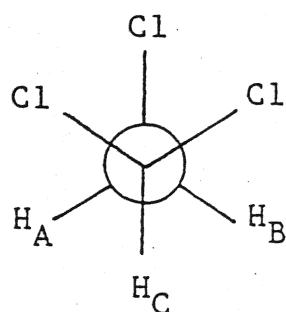


Fragment 4



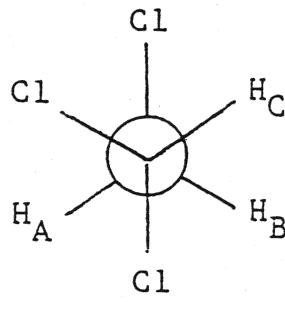
Die Äquivalenz kann auch durch explizite Mittelung nachgewiesen werden, wie an den folgenden drei Beispielen gezeigt werden soll. Dabei werden je drei diskrete Rotamere angenommen:

### 1. CHCl<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

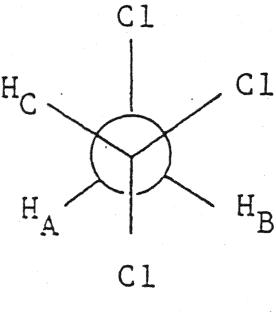


Rotamer:

I



II



III

Beziehungen:

$$\sigma_{AI} = \sigma_{BI}$$

$$\sigma_{AII} = \sigma_{BIII}$$

$$\sigma_{AIII} = \sigma_{BII}$$

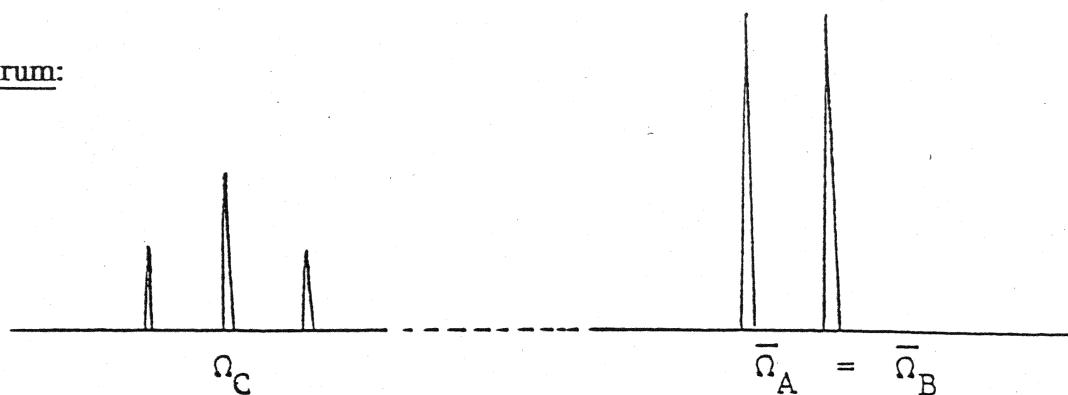
$$\bar{\sigma}_A = (\sigma_{AI} + \sigma_{AII} + \sigma_{AIII})/3$$

$$\bar{\sigma}_B = (\sigma_{BI} + \sigma_{BII} + \sigma_{BIII})/3$$

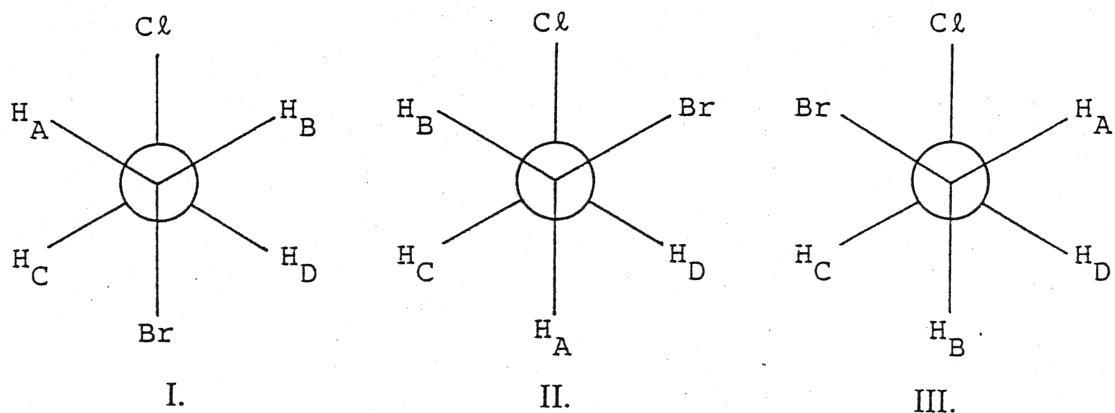
$$\bar{\sigma}_A = \bar{\sigma}_B$$

Dasselbe lässt sich für die entsprechenden Kopplungskonstanten zeigen.

→ H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> werden magnetisch äquivalent bei genügend rascher Rotation.

Spektrum:2.  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Cl}$ 

Sicht Beispiel



$$\sigma_{AI} = \sigma_{BI}$$

$$\sigma_{CI} = \sigma_{CIII}$$

$$J_{AC}^I \neq J_{BC}^I$$

$$\sigma_{AII} = \sigma_{BIII}$$

$$\sigma_{CII} = \sigma_{DIII}$$

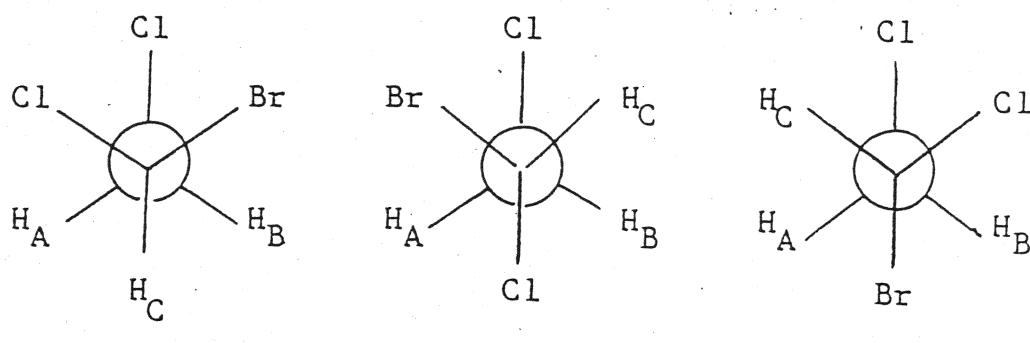
$$J_{AC}^{II} \neq J_{BC}^{II}$$

$$\sigma_{AIII} = \sigma_{BII}$$

$$\sigma_{CIII} = \sigma_{DII}$$

$$J_{AC}^{III} \neq J_{BC}^{III}$$

$\rightarrow \bar{\sigma}_A = \bar{\sigma}_B$  aber  $J_{AC} \neq J_{BC}$ , d.h.  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  werden chemisch aber nicht magnetisch äquivalent: AA'BB'-Spektrum.

3.  $\text{CHClBr} - \text{CH}_2\text{Cl}$ 

$$\sigma_{AI} \neq \sigma_{BI}$$

$$\sigma_{AII} \neq \sigma_{BIII}$$

$$\sigma_{AIII} \neq \sigma_{BIII}$$

→  $H_A$  und  $H_B$  werden durch Rotation nicht chemisch äquivalent  
 → A B C - Spektrum.

### 6.10 Interpretation der chemischen Verschiebung

Die Abschirmkonstante  $\sigma$  ist ein Mass für Änderung des lokalen Feldes durch die Elektronenhülle:

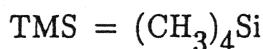
$$\vec{B}_{\text{lok}} = (1 - \underline{\sigma}) \vec{B}_0$$

Im allgemeinen ist  $\underline{\sigma}$  ein Tensor, in isotropen Flüssigkeiten wird jedoch nur der isotrope Mittelwert beobachtet.

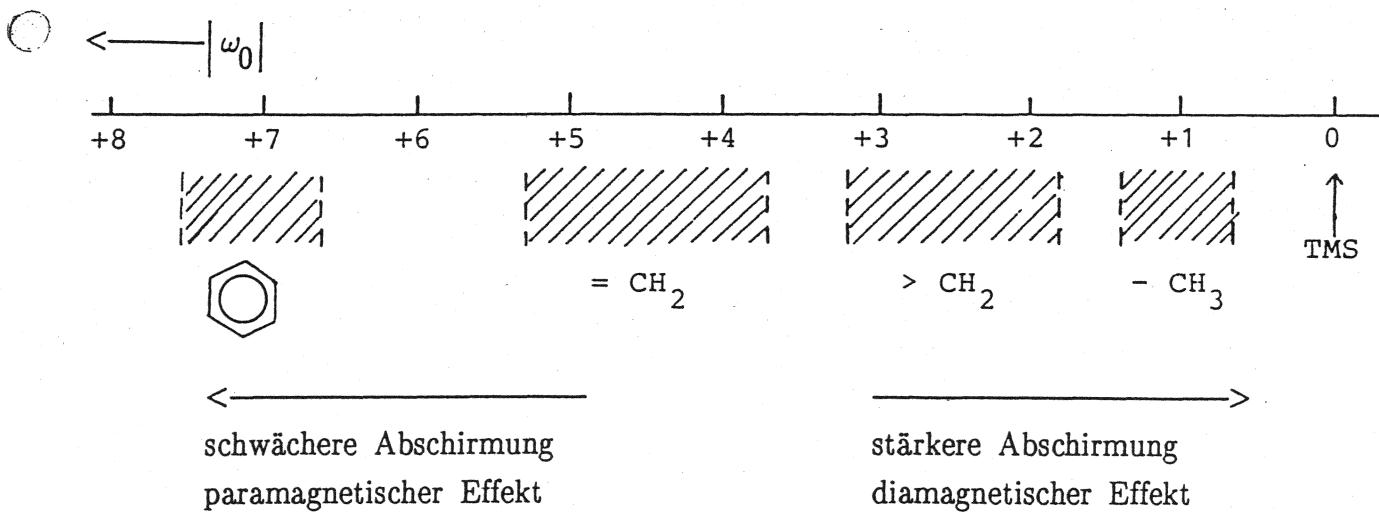
#### Chemische Verschiebung:

Die chemische Verschiebung  $\delta_X$  ist definiert als die Differenz zwischen der Abschirmkonstanten des betrachteten Kerns und derjenigen einer Standard-Verbindung.

#### Standard-Verbindung für $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Resonanz:



$$\delta_X = (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_X) \cdot 10^6 \quad \text{gemessen in ppm}$$



Beachten Sie, dass der Betrag der Resonanzfrequenz in der gebräuchlichen Darstellung nach links ansteigt.

Folgende 4 Effekte sind zur Erklärung der chemischen Verschiebung wichtig:

1. Abschirmung durch kugelsymmetrische Elektronendichte  
→ Diamagnetischer Effekt
2. Ringstromeffekt (Dia- oder paramagnetisch)
3. Anisotrope Suszeptibilität der Nachbaratome  
(Dia- oder paramagnetisch)
4. Beiträge der angeregten Zustände  
→ Paramagnetischer Effekt

#### 6.10.1 Diamagnetische Abschirmung

Unter dem Einfluss des äusseren Magnetfeldes  $\vec{B}_0$  beginnt die ganze Elektronenhülle zu präzidieren und erzeugt dabei ein Zusatzfeld  $\vec{B}_d$ , das dem angelegten Feld entgegengesetzt gerichtet ist.



#### Bewegungsgleichung der Elektronen:

$$m \cdot \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e \frac{d \vec{r}}{dt} \times \vec{B}_0 - e \vec{E}(\vec{r}) . \quad (\text{Lorentzkraft})$$

Es soll hier ein kugelsymmetrisches  $\vec{E}$ -Feld angenommen werden, z.B. das Feld des Kerns im Atom. Die durch das Magnetfeld verursachte zusätzliche Bewegung kann am einfachsten durch Uebergang in ein gleichförmig rotierendes Koordinatensystem erhalten werden. Dabei gilt für die Zeitableitung eines Vektors die Gleichung

$$\left(\frac{d\vec{r}}{dt}\right)_{LABOR} = \left(\frac{d\vec{r}}{dt}\right)_{ROT} + \underbrace{\vec{\omega} \times \vec{r}_{ROT}}_{\vec{v}_{ROT}} .$$

Damit erhält man als Bewegungsgleichung im gleichförmig rotierenden System:

$$m[\ddot{\vec{r}}_{ROT} + 2\vec{\omega} \times \dot{\vec{r}}_{ROT} + \vec{\omega} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_{ROT})] = -e[\dot{\vec{r}}_{ROT} + \vec{\omega} \times \vec{r}_{ROT}] \times \vec{B}_0 - e \vec{E}(\vec{r})$$

oder

$$m \ddot{\vec{r}}_{ROT} + 2m(\vec{\omega} - \frac{e}{2m} \vec{B}_0) \times \dot{\vec{r}}_{ROT} = -e \vec{E}(\vec{r}) - m[\vec{\omega} - \frac{e}{m} \vec{B}_0] \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_{ROT})$$

Wählt man nun speziell  $\vec{\omega} = \frac{e}{2m} \vec{B}_0$ ,

dann ergibt sich

$$m \ddot{\vec{r}}_{ROT} = -e \vec{E}(\vec{r}) + m \frac{e}{2m} \vec{B}_0 \times (\frac{e}{2m} \vec{B}_0 \times \vec{r}_{ROT}) .$$

Die im Labor erzeugbaren  $\vec{B}_0$ -Felder haben einen wesentlich kleineren Einfluss auf die Elektronen als das  $\vec{E}$ -Feld des Kerns, sodass der zweite Term ( $\sim |\vec{B}_0|^2$ ) vernachlässigbar ist. Man erhält so die ursprüngliche Bewegungsgleichung im Laborsystem ohne Magnetfeld. D.h. das Magnetfeld verursacht eine Rotationsbewegung der gesamten Elektronenhülle mit der Frequenz

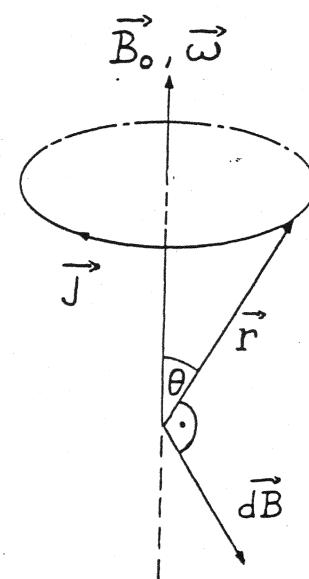
$$\boxed{\vec{\omega} = \frac{e}{2m} \vec{B}_0} .$$

Gemäss dem Biot-Savart-Gesetz erzeugt der Elektronenkreisstrom ein Magnetfeld

$$d\vec{B} = + \frac{\mu_0}{4\pi} e \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} \rho(\vec{r}) d\tau .$$

Dabei ist  $d\vec{B}$  der Beitrag des Volumelementes  $d\tau$  mit der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r}$ . (Im Gegensatz zur konventionellen Schreibweise des Biot-Savart-Gesetzes zeigt hier  $\vec{r}$  zum stromdurchflossenen Raumelement hin.) Die Komponente parallel zum äusseren Magnetfeld lautet

$$\begin{aligned} d\vec{B}_d &= - d\vec{B} \sin\theta \\ &= - \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \frac{\vec{B}_0}{r} \sin^2\theta \rho(\vec{r}) d\tau , \end{aligned}$$



die Komponenten senkrecht zu  $\vec{\omega}$  heben einander im Mittel auf. Die Integration in Kugelkoordinaten führt auf

$$\begin{aligned}\vec{B}_d &= -\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \vec{B}_0 \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \frac{\sin^2 \theta}{r} \rho(\vec{r}) r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \\ &= -\frac{\mu_0 e^2}{3m} \vec{B}_0 \int_0^{\infty} r \rho(\vec{r}) dr.\end{aligned}$$

Mit  $\vec{B}_d = -\sigma \vec{B}_0$  ergibt sich für die Abschirmkonstante

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3m} \int_0^{\infty} r \rho(\vec{r}) dr$$

Beachten Sie die Zunahme der Gewichtung der Elektronendichte für grosse  $r$ !  
Es zeigt sich, dass die diamagnetische Abschirmung nur für Protonen ein dominanter Mechanismus ist:

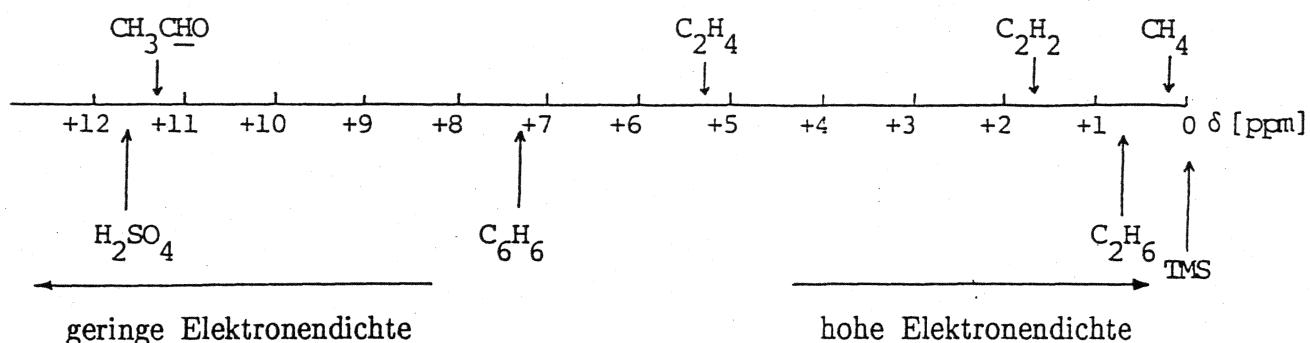
1. Protonenresonanz von Halogenwasserstoffen in der Gasphase

	HF	HCl	HBr	HJ
$\sigma_H [10^{-6}]$	27.9	30.8	34.8	43.7
zunehmende Abschirmung				

Elektro-negativität	4.0	3.0	2.8	2.5

Je grösser die Elektronegativität eines Bindungspartners ist, desto geringer ist die Abschirmung.

## 2. Protonenresonanz in einigen typischen Verbindungen



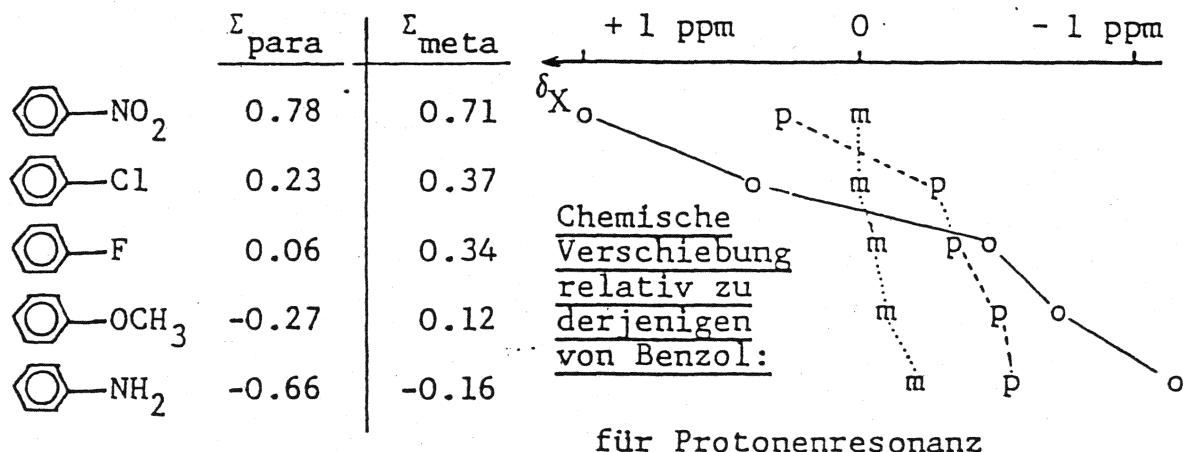
## 3. Elektronendichte in Aromaten, Substituenteneffekte

Das Hammett'sche  $\Sigma$  wird oft als Mass für die Elektronenaffinität eines Substituenten verwendet:

$$\Sigma = \log K - \log K^0 = -pK + pK^0$$

$pK^0$  =  $pK$  der unsubstituierten Benzoesäure

$pK$  =  $pK$  der meta- oder para-substituierten Benzoesäure

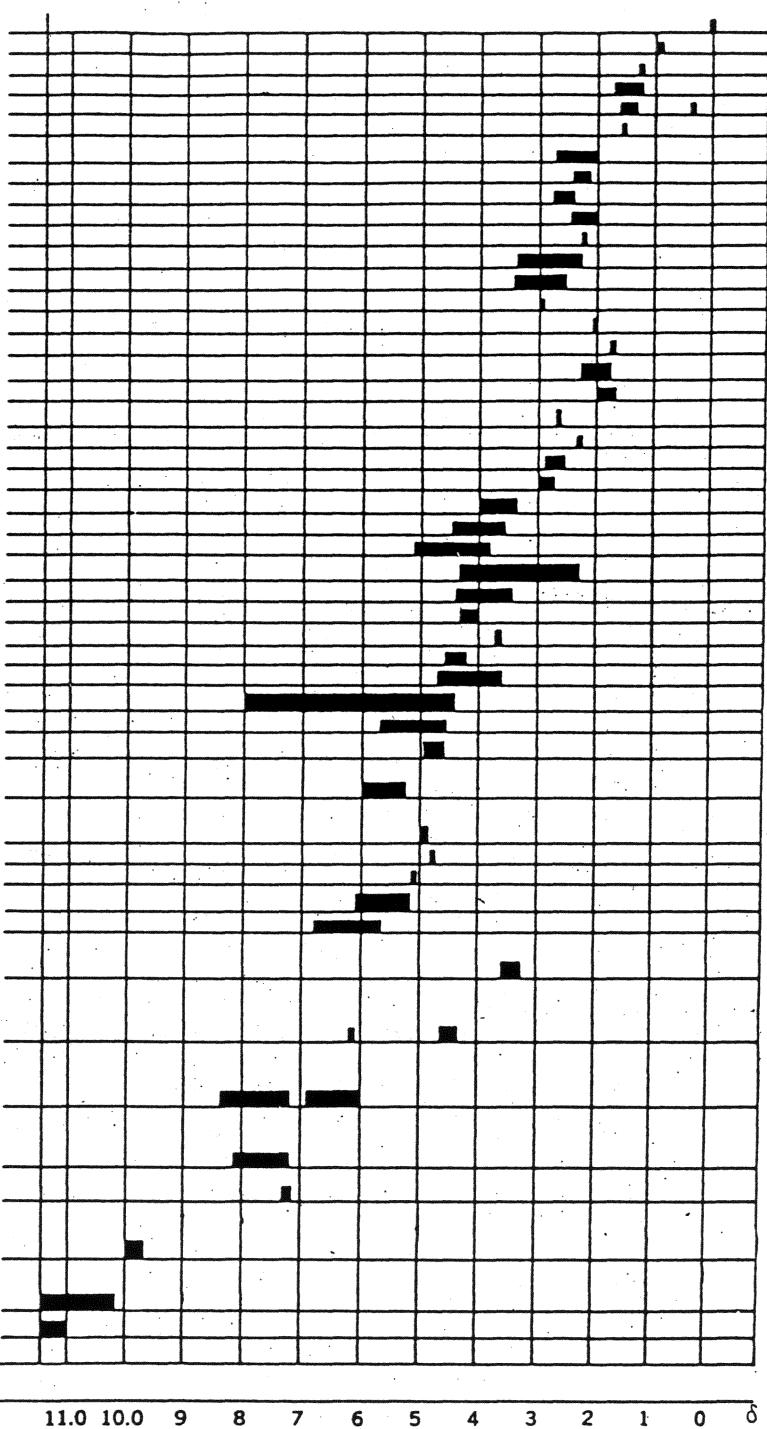


$\Sigma > 0$ : Elektronenakzeptor

$\Sigma < 0$ : Elektronendonator

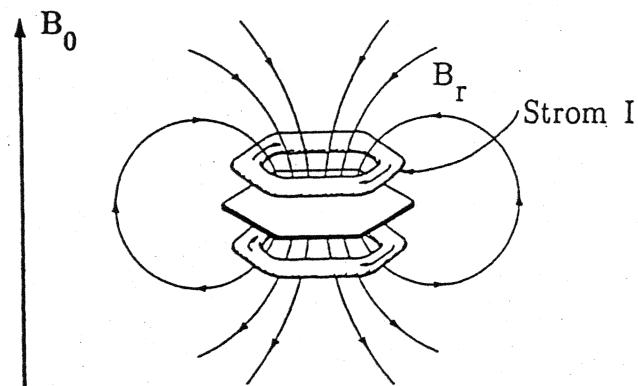
## Chemische Verschiebung von Protonen

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$   
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_2, \text{CH}-, (\text{CH}_3)_4\text{C}$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 $\text{R}-\text{SH}$   
 $-\text{CH}_2-$  in a ring  
 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$   
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2-X \\ -\text{CH}_2-X \\ >\text{CH}-X \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{CHO, COR, COPh, COOH} \\ \text{COOR, CONH}_2 \end{array} \right.$   
 $-\text{CH}_2-$  in ring ketones  
 $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{O}$   
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2-X \\ -\text{CH}_2-X \\ >\text{CH}-X \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{N (acyclic), N (cyclic sec.)} \\ \text{N (cyclic tert.), NHCOCH}_3 \\ \text{NHSO}_2\text{Ph, Quart. salt} \end{array} \right.$   
 $\text{CH}_2\text{CN}$   
 $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{X} \left. \begin{array}{l} \text{CHO, COCH}_3, \text{COOCH}_3 \\ \text{OCOCH}_3, \text{C}\equiv\text{CH, Ph} \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}-\text{X} \end{array} \right.$   
 $\begin{array}{l} \text{CN, Br, CH=CH}_2 \\ -\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{Ph} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph, PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph, } (\text{CH}_3)_2\text{CHPh} \\ \text{HC}\equiv\text{C}- \end{array}$   
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2-X \\ -\text{CH}_2-X \\ >\text{CH}-X \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{OH, OR, OPh,} \\ \text{OCOR, OCOPh,} \\ \text{OCOF}_3 \end{array} \right.$   
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2-X \\ -\text{CH}_2-X \\ >\text{CH}-X \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{F, Cl, Br, I} \end{array} \right.$   
 $\text{PhSH}$   
 $\text{CH}_2\text{NO}_2, -\text{CH}_2\text{NO}_2, \text{CHNO}_2$   
 $\text{PhNH}_2$   
 $-\text{CH}=\text{CH}-$  conjugated      } olefins  
 $-\text{CH}=\text{CH}-$  non-conjugated      }  
 $\text{CH}_2=\text{C}$  terminal  
 $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  cyclic  
 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$   
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$   
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{X} \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}-\text{X} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{CHO, COCH}_3, \text{COOCH}_3, \\ \text{OCOCH}_3, \text{C}\equiv\text{C,} \\ \text{Ph, CN} \end{array} \right.$   
 $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} . \text{O} . \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$   
 $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} . \text{O} . \text{O}$   
 $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} . \text{S} . \text{N} . \text{O}$   
 $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} \left. \begin{array}{l} \text{NO}_2, \text{COR, X, OH, NH}_2, \text{OR} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{H} \end{array} \right.$   
 $\text{RC}-\text{O}-\text{H}, \text{PhC}-\text{H}$   
 $\text{RC}-\text{OH}, \text{PhC}-\text{OH}$   
 $\text{RSO}_2\text{H}, \text{PhSO}_2\text{H}$

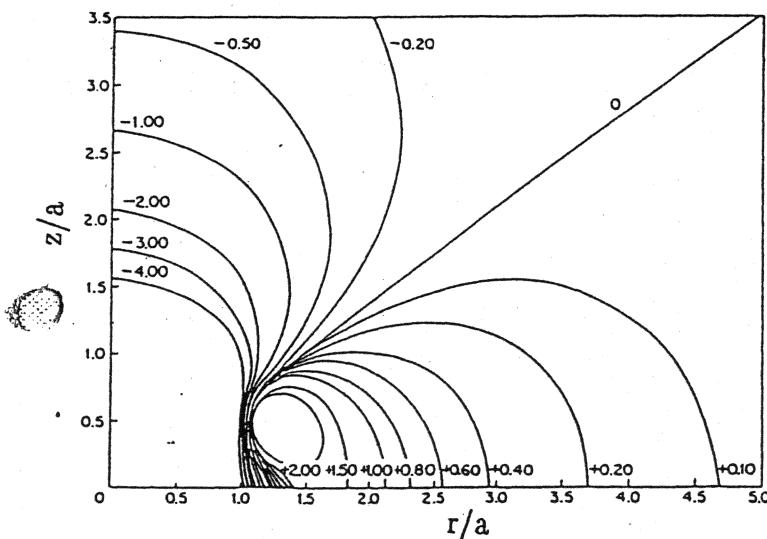


### 6.10.2 Ringstrom-Effekte

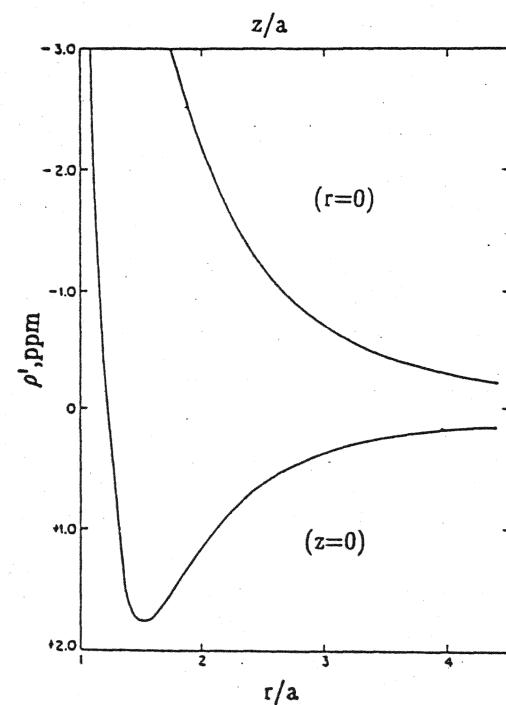
In einem zyklischen  $\pi$ -Elektronensystem besteht eine grosse Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen. Unter dem Einfluss eines äusseren Magnetfeldes fliesst im  $\pi$ -Elektronensystem ein Strom ähnlich wie bei der Lamb-Abschirmung, der ein Zusatzfeld der folgenden Form erzeugt:



d.h. in der Ringebene ausserhalb des Ringes findet eine Feldverstärkung, also ein paramagnetischer Effekt statt. Hingegen wird das Feld innerhalb des Ringes abgeschwächt (diamagnetischer Effekt).



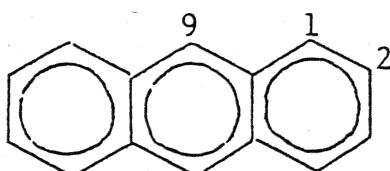
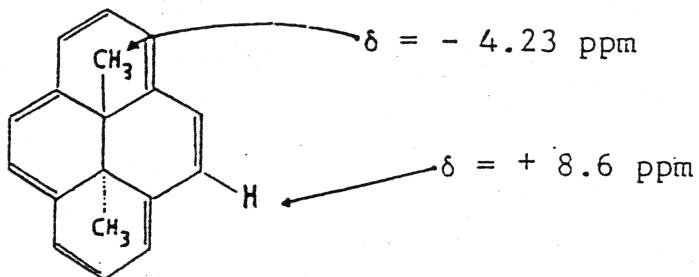
Ringshift in der Nähe eines Benzolrings  
als Funktion des radialen Abstandes  $r$  und  
des axialen Abstandes  $z$  vom Ringzentrum  
( $a$  = Länge der C-C-Bindungen im Benzol  
= 139 pm).



Axiale ( $r=0$ ) und radiale ( $z=0$ )  
Abhängigkeit des Ringshifts  $\rho'$   
vom Abstand vom Ringzentrum.

Beispiele:1. Polyzyklische Aromaten:

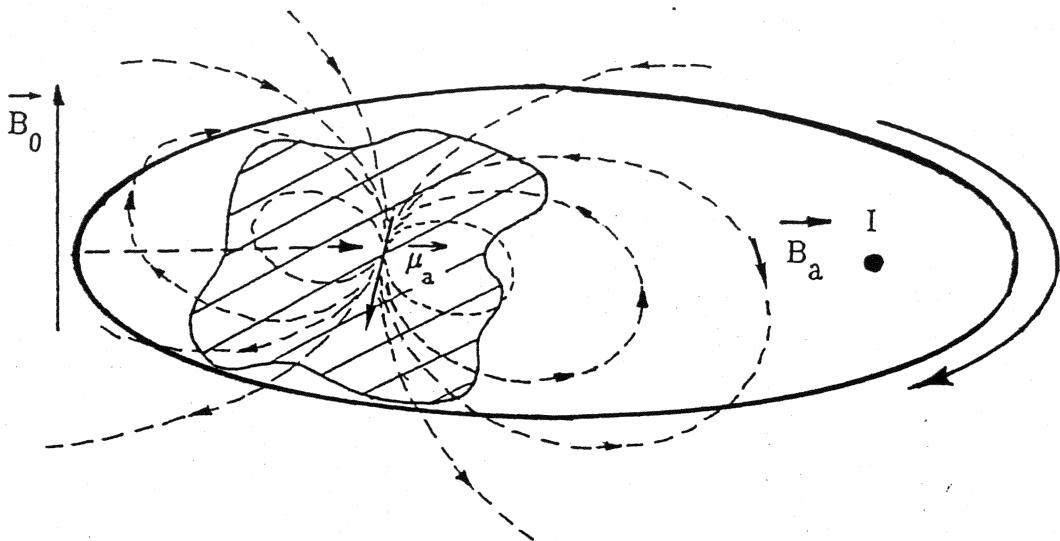
	$\delta - \delta_{\text{Benzol}}$	
1	+ 0.54	~ 2 Ringe
2	+ 0.19	~ 1 Ring
<hr/>		
1	+ 0.64	~ 2 Ringe
2	+ 0.12	~ 1 Ring
9	+ 1.04	~ 3 Ringe

2. 15, 16-Dihydro-15,16-dimethylpyren:3. Proteine in Helixform

Falls in einer Polypeptidkette ein Proton senkrecht über einen aromatischen Ring von Phenylalanin, Tyrosin oder Tryptophan zu liegen kommt, so wird seine Resonanz ebenfalls diamagnetisch (nach rechts) verschoben.

6.10.3 Anisotroper Nachbareffekt

Eine Elektronendichte, die nicht um den betrachteten Kern zentriert ist, kann auch die Abschirmung beeinflussen. Das angelegte Magnetfeld  $\vec{B}_0$  erzeugt in der Elektronendichte ein induziertes magnetisches Dipolmoment  $\vec{\mu}_a$ , das seinerseits ein magnetisches Dipolfeld erzeugt, welches das lokale Feld am Ort des Kerns I verändert:



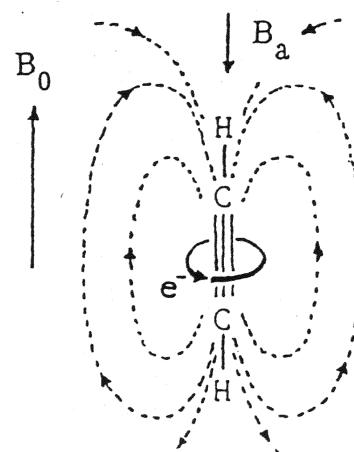
Falls das induzierte magnetische Moment  $\vec{\mu}_a$  unabhängig von der relativen Lage der Elektronendichte zum Magnetfeld  $B_0$  ist, so verschwindet das Zusatzfeld  $\vec{B}_a=0$  im Rotationsmittel in der flüssigen Phase. Gibt es jedoch Lagen, für welche das induzierte magnetische Moment  $\vec{\mu}_a$  grösser ist, so verschwindet das Zusatzfeld  $\vec{B}_a \neq 0$  nicht und es resultiert ein anisotroper Nachbareffekt.

### Beispiel: Acetylen

Für die Elektronen in der Dreifachbindung wird ein starkes magnetisches Dipolmoment  $\vec{\mu}_a$  induziert, falls die Rotationsachse parallel zum Feld ist (ungehinderte Präzession um die Molekülachse);  $\vec{\mu}_a$  ist wesentlich kleiner bei senkrechter Lage (gehinderte Präzession um die Feldachse):

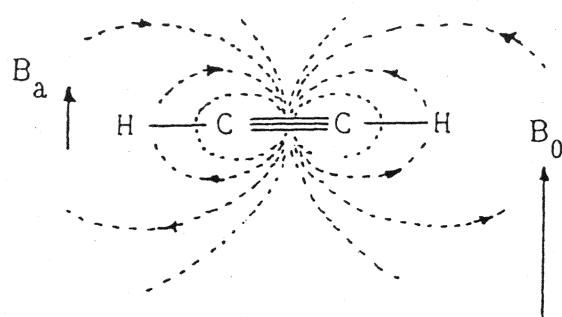
1. Fall: Molekülachse  $\parallel$  Magnetfeld

→ starke diamagnetische Abschirmung

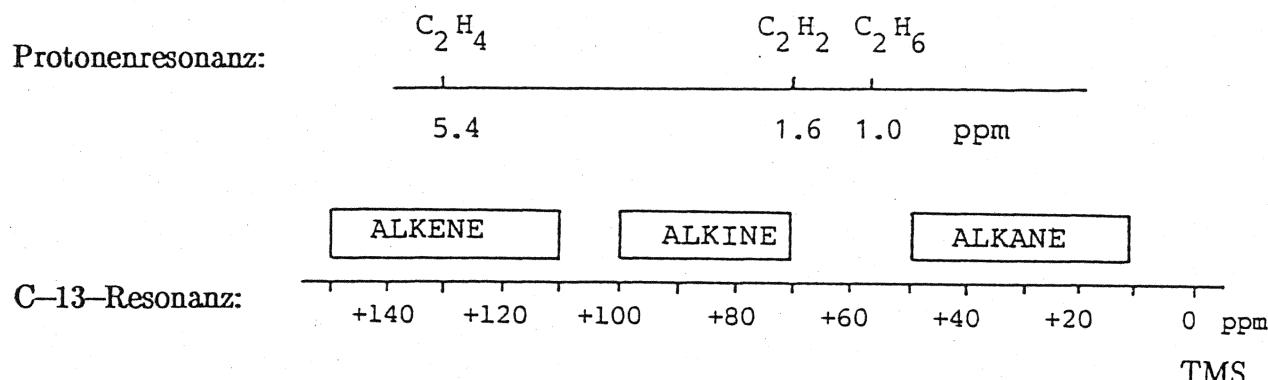


2. Fall: Molekülachse  $\perp$  Magnetfeld

→ schwache paramagnetische Abschirmung

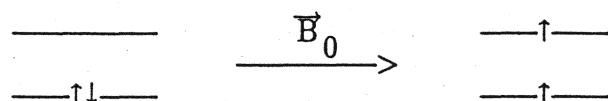


Im Mittel tritt ein diamagnetischer Effekt auf. Dies erklärt die starke Abschirmung in Alkinen:



#### 6.10.4 Paramagnetischer Effekt

Für alle Kerne ausser Protonen dominiert der paramagnetische Effekt. Er kommt zustande durch die Tatsache, dass der elektronische Grundzustand durch das Magnetfeld verändert wird unter Beimischung von angeregten Zuständen. Dies kann aufgefasst werden als eine partielle, durch das Magnetfeld induzierte Anregung der Elektronen.

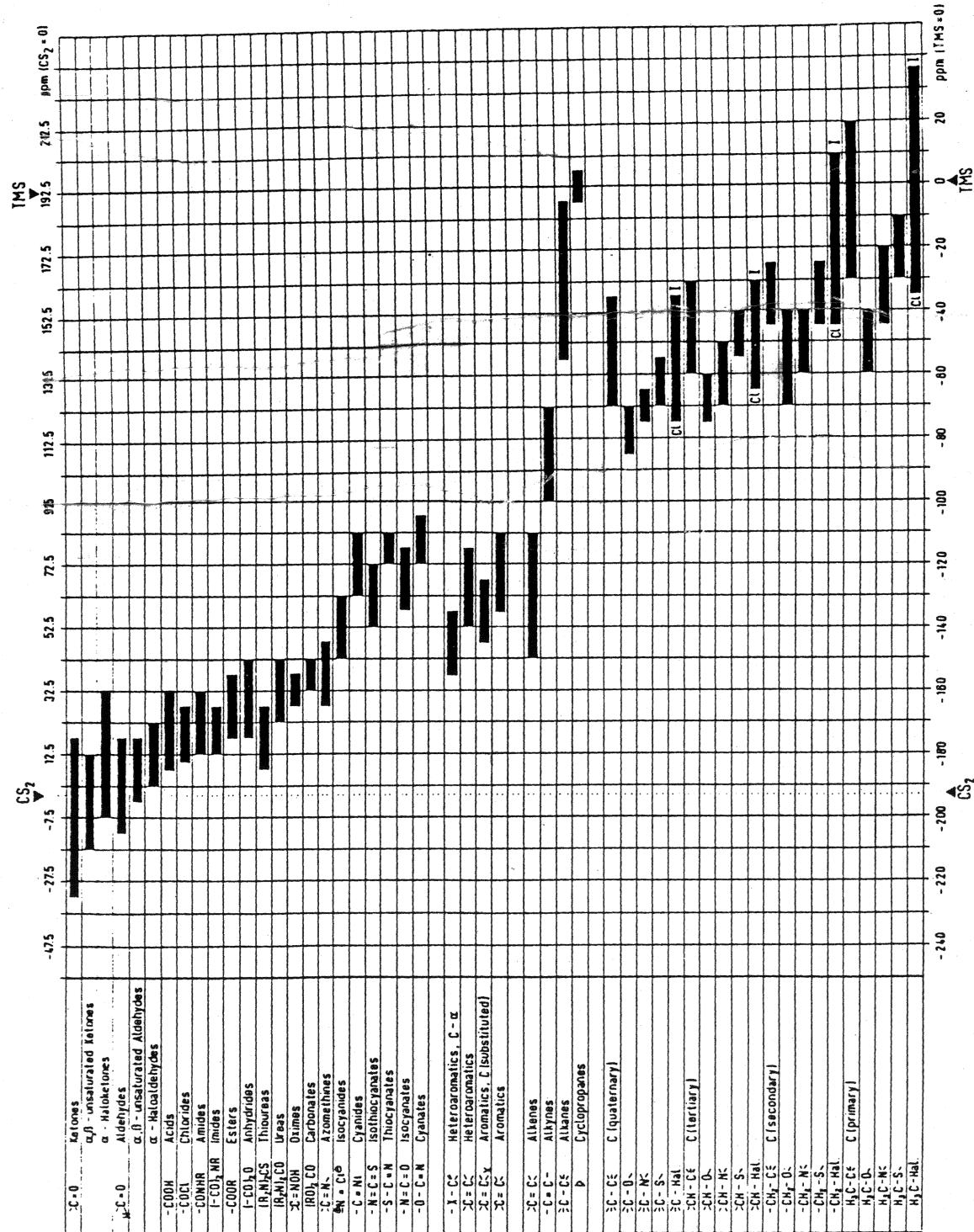


Damit resultiert ein paramagnetischer Zustand. Die Elektronenspins werden entlang des Feldes polarisiert und erzeugen so ein positives Zusatzfeld. Die Besetzung dieser Elektronenzustände ist umso grösser, je niedriger die untersten angeregten Energieniveaus liegen. D.h. niedrig liegende Elektronenzustände führen zu einem starken paramagnetischen (feldverstärkenden) Effekt.

	Angeregte Zustände	paramagn. Verschiebung der $^{13}\text{C}$ Resonanz
Alkane	hoch	klein
Alkene	mittel	mittel
Aromaten	mittel	mittel
Ketone	niedrig	gross

Die chemischen Verschiebungen von  $^{13}\text{C}$  verlaufen annähernd parallel zu denjenigen von Protonen aber der Grund ist wie oben ausgeführt ein völlig andersartiger.

### $^{13}\text{C}$ Chemische Verschiebungen:



### 6.11 SKALARE SPIN-SPIN-KOPPLUNG

Die Spin-Spin-Kopplung zwischen Kernen ist ein Effekt zweiter Ordnung, der durch die Wechselwirkung Kernspin-Elektronenspin indirekt zustande kommt. Die Wechselwirkung mit dem elektronischen Bahnmoment kann ebenfalls einen Beitrag leisten.

Für orientierte Moleküle ist die Kopplung  $J$  im allgemeinen eine tensorielle Grösse:

$$\hat{\mathcal{H}}_{AB} = \hbar 2\pi \vec{I}_A \underline{J}_{AB} \vec{I}_B .$$

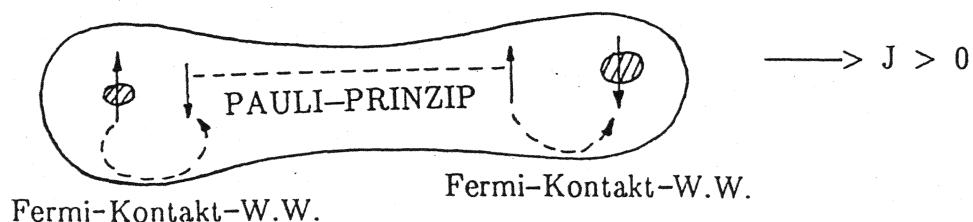
In Flüssigkeiten kann jedoch nur der isotrope Mittelwert  $J_{AB}$  beobachtet werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_{AB} = \hbar 2\pi J_{AB} \vec{I}_A \vec{I}_B .$$

#### 1. Vorzeichen der Kopplungskonstanten:

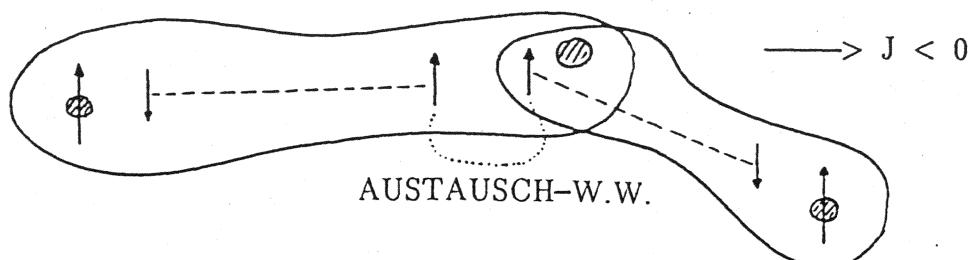
- $J > 0$ : Grundzustand mit antiparallelen Kernspins
- $J < 0$ : Grundzustand mit parallelen Kernspins.

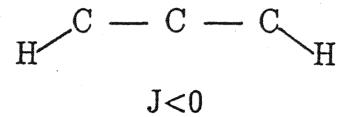
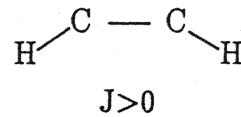
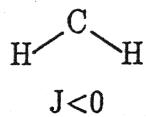
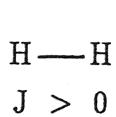
Kopplung über eine Bindung:



Kopplung über 2 Bindungen:

Das Austauschintegral überlappender Orbitale begünstigt energetisch parallele Elektronenspins. (Hund'sche Regel)

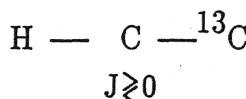
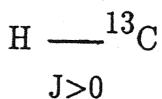
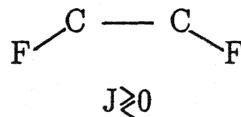
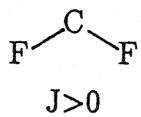


Beispiele:

ungerade Anzahl Bindungen  $\rightarrow J > 0$   
gerade Anzahl Bindungen  $\rightarrow J < 0$

Dies gilt nur, falls die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Kontakt}}$  dominiert.

Dies ist z.B. bei Fluor nicht der Fall. Hier ist auch  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Dipol}}$  wesentlich und man findet experimentell:

2. Größenordnung der Kopplungskonstanten

$$\text{H} - \text{H} \quad 280 \text{ Hz}$$

$$\text{H} - \text{C} - \text{H} \quad 8 - 12 \text{ Hz}$$

$$\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \quad 0 - 10 \text{ Hz}$$

$$\text{H} - \text{C} - \text{F} \quad \sim 40 - 80 \text{ Hz}$$

$$\text{F} - \text{C} - \text{F} \quad 150 - 270 \text{ Hz}$$

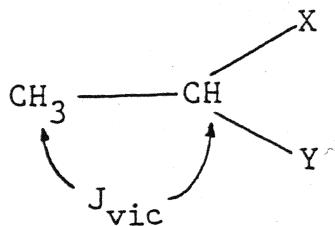
$$\text{H} - \overset{13}{\text{C}} \quad 100 - 250 \text{ Hz}$$

$$\text{H} - \text{C} - \overset{13}{\text{C}} \quad 0 - 60 \text{ Hz}$$

3. Substituenteneffekte

Substituenteneffekte sind im allgemeinen klein. Durch Änderung der Elektronendichte werden die Kopplungskonstanten schwach beeinflusst:

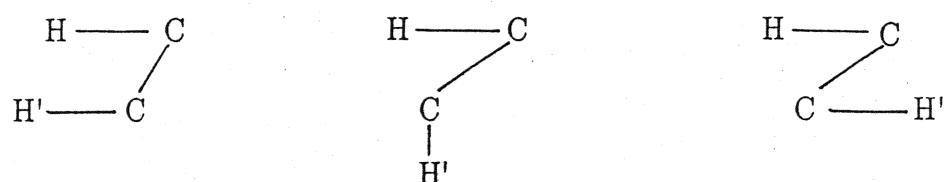
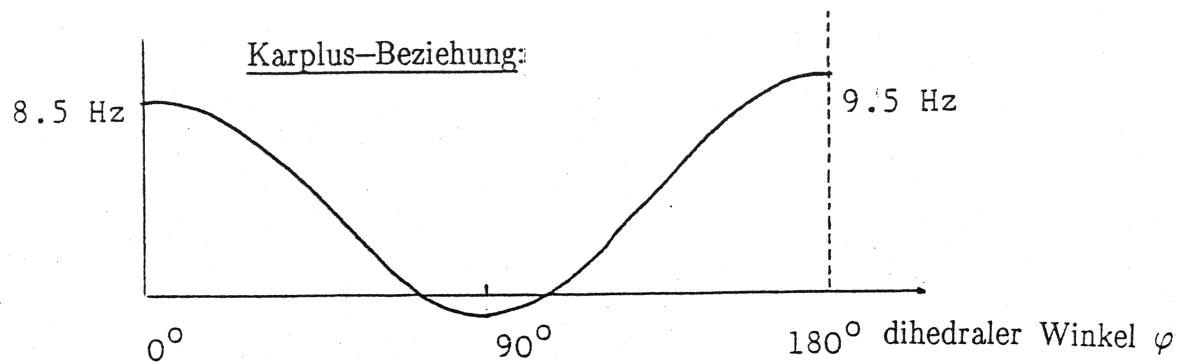
### Substituierte Aethane



X	Y	$J_{\text{vic}}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	6.8 Hz
$\text{CH}_3$	J	6.42 Hz
$\text{CH}_3$	Br	6.40 Hz
$\text{CH}_3$	Cl	6.31 Hz
Br	Br	6.24 Hz
Cl	Cl	6.1 Hz

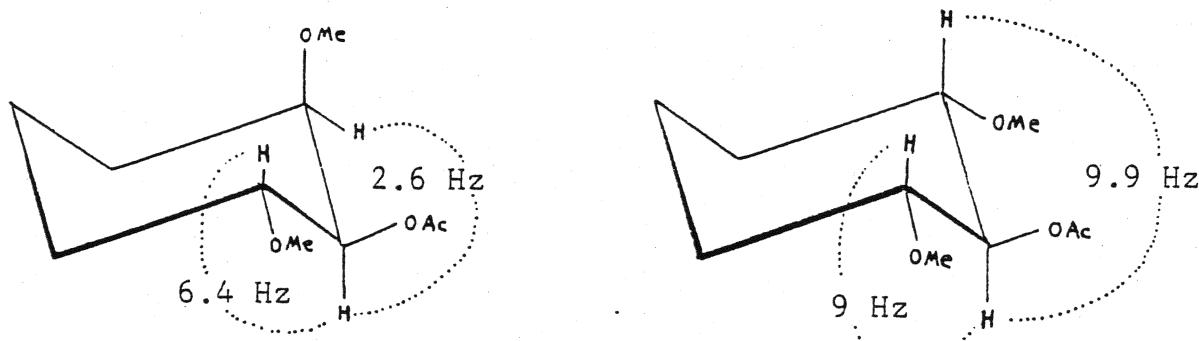
#### 4. Winkelabhängigkeit vicinaler H–H–Kopplung

Diese charakteristische Winkelabhängigkeit ist von grösster Bedeutung für die Stereochemie. Mittels Valencebond-Theorie berechnete M. Karplus für Ethan die folgende Abhängigkeit (M. Karplus, J. Phys. Chem. 30, 11 (1959)):



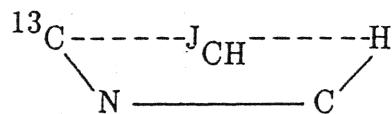
$$\begin{aligned} J_{HH'}^{\text{vic}} &= 8.5 \cdot \cos^2 \varphi - 0.28 \text{ Hz} \quad 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \\ &= 9.5 \cdot \cos^2 \varphi - 0.28 \text{ Hz} \quad 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{aligned}$$

Beispiel:

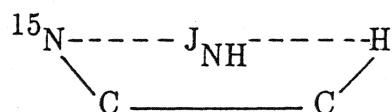


Verbindung	$J_{HH}^{\text{g auche}}$	$J_{HH}^{\text{trans}}$
$\text{CH Cl}_2 \text{ CH Cl}_2$	2.01	16.08
$\text{CH Cl}_2 \text{ CH F}_2$	2.01	10.25
$\text{CH Cl}_2 \text{ CH F Cl}$	1.63, - 2.62	16.5
$\text{Cl CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ Cl}$	1.2	18.0
	2.7	9.4

Aehnliche Beziehungen bestehen auch bei anderen Kernen, z.B. bei vicinaler  $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplung



und bei vicinaler  $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplung



Diese Beziehungen sind wesentlich für die Konformationsanalyse von Peptiden und Proteinen.

Siehe: V.F. Bystrov, Y.D. Gavrilov and V.N. Solan, J. Magn. Reson. 19, 123 (1975).

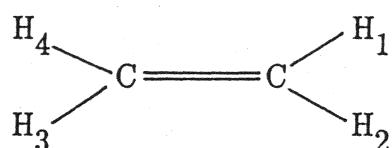
### 5. Abhängigkeit von der Zahl der Bindungen

Die Kopplungskonstante ist oft, aber nicht immer, eine fallende Funktion der Anzahl der Bindungen zwischen den beiden Kernen.

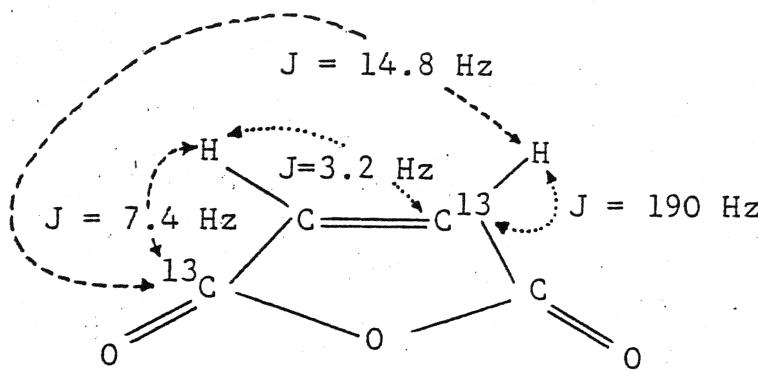
<u>Beispiel:</u>	<u>Pyridin</u>		
	ortho	meta	para
	$J_{23} = 5.5 \text{ Hz}$	$J_{24} = 1.9$	$J_{25} = 0.9$
	$J_{34} = 7.5$	$J_{26} = 0.4$	
		$J_{35} = 1.6$	

### Gegenbeispiele:

#### a) Aethylen



$$\begin{aligned} J_{12} &= 2.5 \text{ Hz} \\ J_{23} &= 11.6 \text{ Hz} \\ J_{13} &= 19.1 \text{ Hz} \end{aligned}$$

b)  $^{13}\text{C}$ -Resonanz in Maleinsäureanhydrid

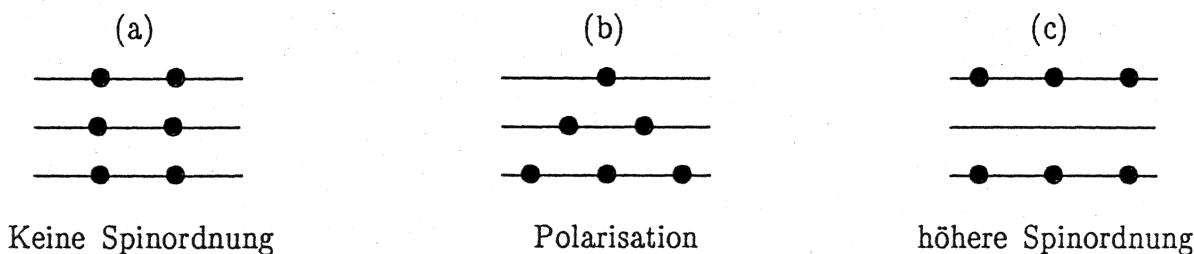
Bei Fluor-Fluor-Kopplungen wird auch von einem Through-Space-Effekt gesprochen, da Kopplungen räumlich benachbarter Kerne oft ~~stark~~ sind, unabhängig von der Zahl der Bindungen.

*Chesson*

## 7. POLARISATIONS- UND KOHAERENZTRANSFER

Der Transfer von Polarisation und von Kohärenz ist von zentraler Bedeutung in der modernen magnetischen Resonanz, sowohl in NMR, EPR wie auch in NQR. Polarisation und Kohärenz sind Formen von Spinordnung. Man unterscheidet dabei Spinsysteme in einem statischen Zustand und in einem dynamischen, zeitabhängigen Zustand:

Statischer Zustand: Der Zustand wird beschrieben durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Energieniveaus:



- (a) entspricht dem Zustand maximaler Entropie ohne Ordnung.
- (b) zeigt einen Zustand mit asymmetrischer Populationsverteilung. Er ist "polarisiert" und hat Polarisation.
- (c) zeigt einen Zustand höherer Spinordnung ohne Polarisation.

Da die Besetzungswahrscheinlichkeiten die Diagonalelemente der Dichtematrix bilden, können die drei Zustände auch folgendermassen dargestellt werden:

$$\sigma = \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/6 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{bmatrix}$$

(Konvention hier: Der Zustand niedrigster Energie steht in der ersten Zeile und ersten Kolonne.) Quantitativ ist die Polarisation  $P$  gegeben durch den (normierten) Erwartungswert von  $\hat{I}_z$ :

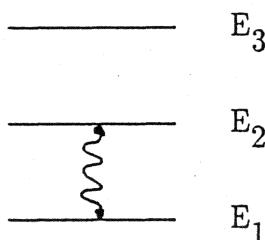
$$\begin{aligned} P = \frac{1}{I} \langle I_z \rangle &= \frac{1}{I} \text{Sp} \{ I_z \sigma \} = \frac{1}{I} \text{Sp} \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} \right\} \\ &= (\sigma_{11} - \sigma_{33})/I \end{aligned}$$

$P$  ist somit eingeschränkt auf das Interval  $-1 \leq p \leq 1$ . Beachten Sie, dass die  $z$ -Magnetisierung gegeben ist durch

$$M_z = N \gamma \hbar \langle I_z \rangle .$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Teilchen pro Einheitsvolumen.

Dynamischer Zustand: In einem dynamischen Zustand ist zusätzlich "Kohärenz" vorhanden. Unter Kohärenz versteht man, anschaulich gesprochen, einen angeregten Übergang zwischen zwei Energieniveaus:



Mathematisch heisst dies, dass der Zustand eine Superposition der zwei Eigenzustände  $\phi_1$  und  $\phi_2$  ist:  
 $\psi(t) = c_1(t) \phi_1 + c_2(t) \phi_2 .$

Damit erhält man gemäss Seite 66 die Dichtematrix

$$\sigma(t) = \begin{bmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & 0 \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Kohärenz führt somit zu Ausserdiagonalelementen in der Dichtematrix. Kohärenz ist im Gegensatz zur Polarisierung zeitabhängig und oszilliert mit der Energiedifferenz der entsprechenden Energieniveaus:

$$\sigma_{12}(t) = c_1(t)c_2^*(t) = c_1(0)e^{-iE_1 t/\hbar} c_2^*(0)e^{iE_2 t/\hbar} = \sigma_{12}(0) \cdot e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} .$$

Kohärenz kann (muss aber nicht) zu transversaler Magnetisierung führen:

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &= \text{Sp} \{ I_x \sigma \} = \text{Sp} \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} & & \\ & & \\ & & \sigma \end{bmatrix} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sigma_{12} + \sigma_{21} + \sigma_{23} + \sigma_{32} \} \end{aligned}$$

Die Dichtematrix ist somit eine sehr anschauliche Darstellung von Polarisierung und von Kohärenz.

### 7.1 Polarisationstransfer

Polarisationstransfer ist von grosser praktischer Bedeutung zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Kernen mit kleinem gyromagnetischem Verhältnis wie  $^{13}\text{C}$  ( $\gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}} \approx 1/4$ ),  $^{15}\text{N}$  ( $\gamma_{\text{N}}/\gamma_{\text{H}} \approx 1/10$ ) und  $^2\text{D}$  ( $\gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}} \approx 1/6$ ). Im thermischen Gleichgewicht ist der Dichteoperator eines heteronuklearen Zweispinsystems gegeben durch

$$\hat{\sigma}_0 = [\mathbf{1} - (\omega_{0I}\hat{I}_z + \omega_{0S}\hat{S}_z)\hbar/kT]/\text{Sp}\{\mathbf{1}\}$$

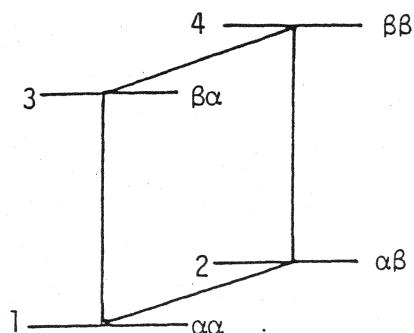
wobei  $\hat{I}_z$  einen Protonspin-Operator und  $\hat{S}_z$  einen Heterospin-Operator darstellt. Wegen dem kleineren Koeffizienten  $\omega_{0S}$  und der geringeren Polarisation ist die Heterokernresonanz weniger empfindlich als die Protonenresonanz. Durch Übertragung der Protonenpolarisation auf den Heterokern könnte dessen Signalstärke verbessert werden. Es ist somit notwendig, den Operator  $\hat{I}_z$  in  $\hat{S}_z$  zu verwandeln:

$$\omega_{0I}\hat{I}_z \xrightarrow{?} \omega_{0I}\hat{S}_z$$

### Matrixdarstellung

$$(I_z) \otimes (E_S) = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad (E_I) \otimes (S_z) = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}.$$

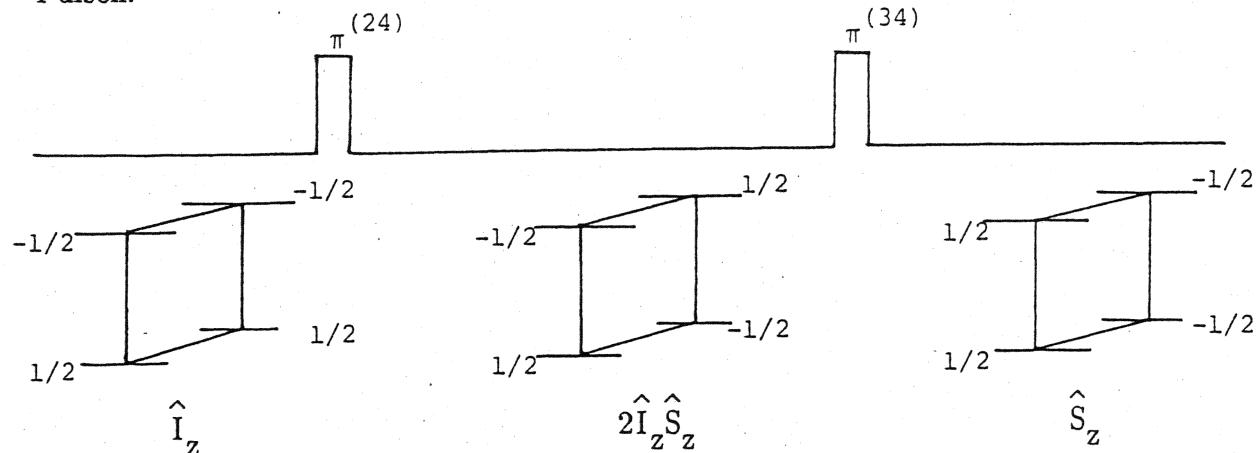
### Energieschema:



Die Verwandlung  $\hat{I}_z \rightarrow \hat{S}_z$  bedingt einzig eine Vertauschung der Populationen der Zustände 2 und 3. Dies wäre prinzipiell mit einem selektiven  $180^\circ$  Puls auf den

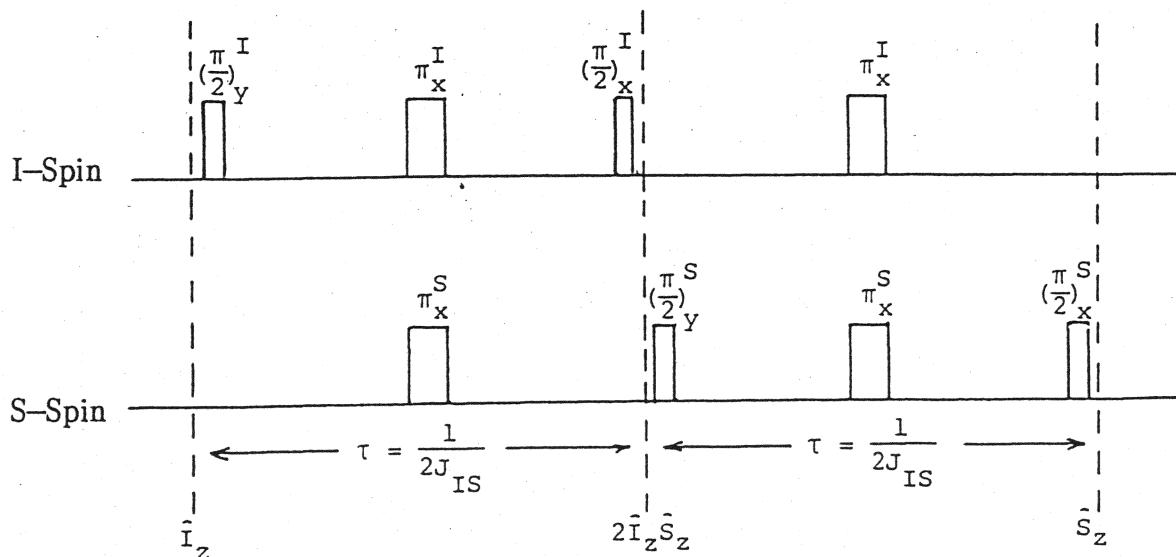
Uebergang (23) möglich. Doch da dieser Uebergang verboten ist, kann er nicht direkt realisiert werden.

Eine Möglichkeit des Transfers ist eine Folge von zwei selektiven  $180^\circ$  Pulsen:



Die Populationsverteilung in der Mitte entspricht (bis auf einen Faktor 2) dem Produkt der zwei Matrizen ( $I_z$ ) und ( $S_z$ ). Für dieses Experiment müssen aber die Frequenzen der Uebergänge genau bekannt sein, und für jedes Kernpaar in einem komplizierten Molekül muss ein separates selektives Experiment ausgeführt werden.

Eine praktisch geeignetere Realisierung ist das INEPT-Experiment, für welches nur nicht-selektive I-Spin und S-Spin Pulse notwendig sind. Die folgende Pulssequenz wird benutzt:

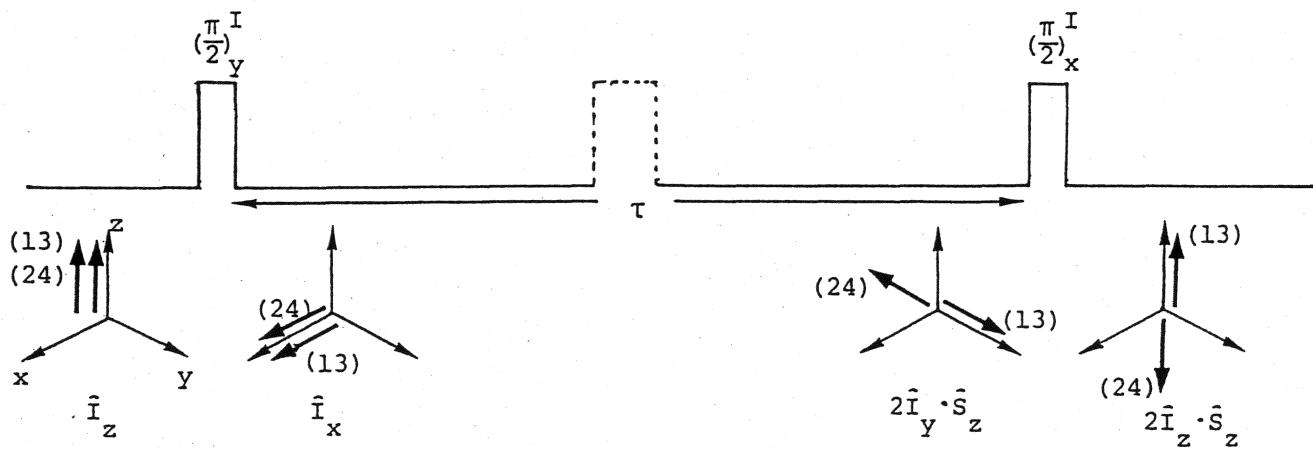


Die beiden Hälften der Pulssequenz (identisch bis auf Vertauschung von I und S) sind den vorigen selektiven  $\pi^{(24)}$  und  $\pi^{(34)}$  Pulsen äquivalent. Dies kann

folgendermassen für die erste Hälfte gesehen werden: Mit dem ersten  $(\frac{\pi}{2})_y^I$ -Puls wird aus dem Anfangszustand  $\hat{\sigma}_0 = \hat{I}_z$  ein Zustand  $\hat{\sigma}(0) = \hat{I}_x$  erzeugt. Während der folgenden freien Präzession wirkt der Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \{ \omega_0 \hat{I}_z + \omega_0 S_z + 2\pi J_{IS} \hat{I}_z \hat{S}_z \}$$

Der Effekt der Zeeman-Wechselwirkung wird durch die beiden  $\pi_x$  Pulse zur Zeit  $\tau$  in einem Echo refokussiert. Die Evolution unter der  $J_{IS}$ -Kopplung bleibt jedoch durch die  $\pi_x$  Pulse unbeeinflusst. Diese führt zu einer gegenläufigen Präzession der zwei I-Spin Kohärenzen (13) und (24):



Diese Präzession kommt durch die positiven und negativen Zusatzfelder zustande, welche von der Kopplung zum S-Spin herrühren. Die Zeit  $\tau$  wird nun so eingestellt, dass die beiden Kohärenzen genau antiparallel entlang der y-Achse liegen, sodass der folgende  $(\frac{\pi}{2})_x^I$ -Puls sie in die z-Richtung bringt. Damit wird der gleiche Zustand erreicht wie nach einem  $\pi^{(24)}$  Puls. Es ist wichtig zu sehen, dass diese Operationen unabhängig von den Linienpositionen im Spektrum (chemische Verschiebungen) sind und nur von der Kopplungskonstante  $J$  abhängen. Da die Ein-Bindungskopplungen meist sehr ähnlich sind, funktioniert das Experiment gleichzeitig für alle IS (z.B. H<sup>13</sup>C) Paare.

Die Präzession unter dem Kopplungsterm kann auch durch die folgenden 'Produkt-Operator-Regeln' verstanden werden:

$$\hat{I}_x \xrightarrow{\frac{2\pi J_{IS} \hat{I}_z \hat{S}_z \cdot \tau}{}} \hat{I}_x \cos(\pi J_{IS} \tau) + 2\hat{I}_y \hat{S}_z \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

$$\hat{I}_y \xrightarrow{\frac{2\pi J_{IS} \hat{I}_z \hat{S}_z \cdot \tau}{}} \hat{I}_y \cos(\pi J_{IS} \tau) - 2\hat{I}_x \hat{S}_z \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

$$2\hat{I}_x \hat{S}_z \xrightarrow{\frac{2\pi J_{IS} \hat{I}_z \hat{S}_z \cdot \tau}{}} 2\hat{I}_x \hat{S}_z \cos(\pi J_{IS} \tau) + \hat{I}_y \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

$$2\hat{I}_y \hat{S}_z \xrightarrow{\frac{2\pi J_{IS} \hat{I}_z \hat{S}_z \cdot \tau}{}} 2\hat{I}_y \hat{S}_z \cos(\pi J_{IS} \tau) - \hat{I}_x \sin(\pi J_{IS} \tau)$$

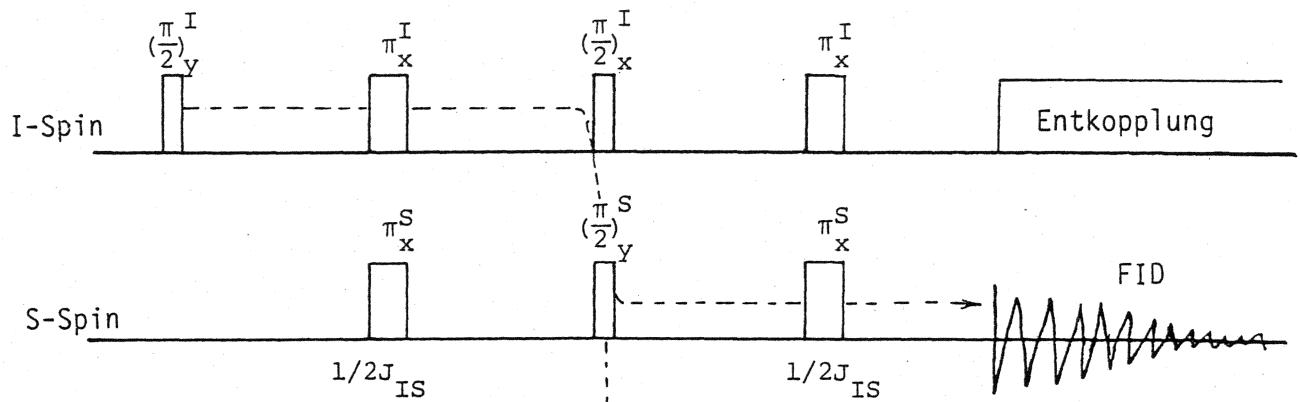
Für die gewünschte antiparallele Lage muss also  $\tau = \frac{1}{2J_{IS}}$  gewählt werden. Der  $(\frac{\pi}{2})_x^I$ -Puls wirkt nur auf den  $\hat{I}_y$  Faktor:

$$2\hat{I}_y \hat{S}_z \xrightarrow{(\frac{\pi}{2})_x^I} 2\hat{I}_z \hat{S}_z .$$

Die zweite Hälfte der Pulssequenz führt dann analog  $2\hat{I}_z \hat{S}_z$  in  $\hat{S}_z$  über. Damit wurde der Polarisationstransfer

$$\hat{I}_z \longrightarrow 2\hat{I}_z \hat{S}_z \longrightarrow \hat{S}_z$$

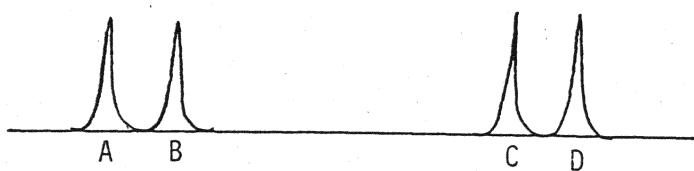
bewerkstelligt. Der S-Spin hat somit die Polarisation des I-Spins 'geerbt'. Im Experiment wird schlussendlich ein S-Spin FID gewünscht. Zu diesem Zweck wird der letzte  $(\frac{\pi}{2})_x^I$ -Puls in der Sequenz weggelassen, sodass der Endzustand  $\hat{\sigma}(2\tau) = \hat{S}_y$  ist. Oft wird zur Beobachtung noch I-Spin-Entkopplung durch Anlegen eines starken Rf-Feldes auf die I-Spins angewandt. Dies führt zu folgendem Experiment:



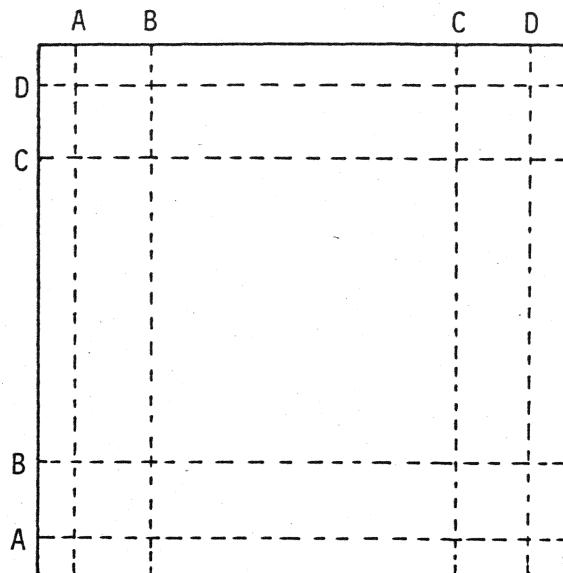
Damit kann  $^{13}\text{C}$  Resonanz um einen Faktor 4,  $^{15}\text{N}$ -Resonanz um einen Faktor 10 in ihrer Empfindlichkeit verbessert werden.

## 7.2 2D KORRELATIONSSPEKTROSKOPIE

Eindimensionale NMR Spektren können prinzipiell nicht eindeutig interpretiert werden. Zum Beispiel das Spektrum

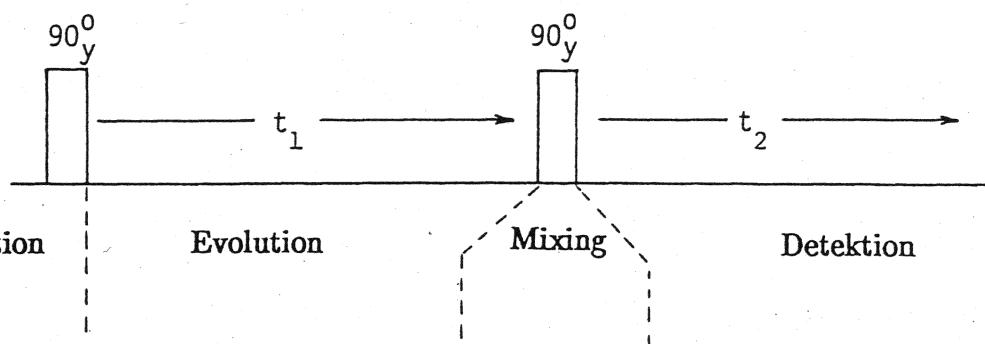


könnte dasjenige eines Zweispinsystems sein, aber ebensogut dasjenige von vier ungekoppelten Spins mit verschiedenen Larmorfrequenzen. Zur sicheren Analyse ist Korrelationsinformation notwendig, die die Beziehungen zwischen den Linien charakterisiert. Korrelation innerhalb einer Gruppe von n Objekten führt zu einer  $n \times n$  Korrelationsmatrix



Die Zugehörigkeit von Uebergängen zu einem gekoppelten Spinsystem kann mittels eines Kohärenztransfer-Experimentes bestimmt werden.

#### Correlation Spectroscopy (COSY) Experiment



Durch den ersten Puls wird aus dem Gleichgewichtszustand  $\hat{\sigma}_0 = \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}$  transversale Magnetisierung oder Kohärenz erzeugt,  $\hat{\sigma}(t_1=0) = \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x}$ , die während der Evolutionszeit  $t_1$  präzediert und durch den zweiten Puls auf andere Uebergänge übertragen wird. Die Korrelation der Kohärenz während  $t_1$  und  $t_2$  führt dann durch zweidimensionale Fourier-Transformation zum 2D Spektrum.

### 1. Explizite Matrix-Rechnung

Wir betrachten den Fall eines schwach gekoppelten Zweispinsystems mit der Dichtematrix in der Produktbasis, die gleichzeitig Eigenbasis des Hamiltonoperators ist:

$$(\sigma(t_1=0)) = (I_{1x}) + (I_{2x}) = \frac{1}{2}$$

0	1	1	0
1	0	0	1
1	0	0	1
0	1	1	0

Die Zeitevolution während  $t_1$  ergibt

$$(\sigma(t_1)) = \frac{1}{2}$$

0	$a_{12}$	$a_{13}$	0
$a_{12}^*$	0	0	$a_{24}$
$a_{13}^*$	0	0	$a_{34}$
0	$a_{24}^*$	$a_{34}^*$	0

mit  $a_{12} = \exp\{-i\omega_{12}t_1\}$ , wobei  $\omega_{12}$  die Übergangsfrequenz zwischen den Zuständen 1 und 2 ist:

$$\omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar$$

und analog für die anderen Übergänge. Das heisst, jede Kohärenz präzidiert während  $t_1$  mit der ihr eigenen Resonanzfrequenz.

Der Misch-Prozess wird durch die unitäre Transformation

$$(\sigma(t_1, t_2=0)) = (U)(\sigma(t_1))(U^{-1})$$

ausgedrückt mit der Transformationsmatrix

$$(U) = \exp\{-i((I_{1y}) + (I_{2y}))\beta\} = [(1)\cos \frac{\beta}{2} - 2i(I_{1y})\sin \frac{\beta}{2}] \otimes [(1)\cos \frac{\beta}{2} - 2i(I_{2y})\sin \frac{\beta}{2}] .$$

Mit  $\beta = \pi/2$  erhält man die Matrix-Darstellung

$$(U) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Zur Vereinfachung betrachten wir nur die Transformation der Kohärenz  $a_{12}$  (und  $a_{12}^*$ ):

$$(\sigma(t_1, t_2=0)) = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & a_{12} & 0 & 0 \\ a_{12}^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{4} \begin{bmatrix} -a_{12} - a_{12}^* & a_{12} - a_{12}^* & -a_{12} - a_{12}^* & a_{12} - a_{12}^* \\ -a_{12} + a_{12}^* & a_{12} + a_{12}^* & -a_{12} + a_{12}^* & a_{12} + a_{12}^* \\ -a_{12} - a_{12}^* & a_{12} - a_{12}^* & -a_{12} - a_{12}^* & a_{12} - a_{12}^* \\ -a_{12} + a_{12}^* & a_{12} + a_{12}^* & -a_{12} + a_{12}^* & a_{12} + a_{12}^* \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -c_{12} & -is_{12} & -c_{12} & -is_{12} \\ is_{12} & c_{12} & is_{12} & c_{12} \\ -c_{12} & -is_{12} & -c_{12} & -is_{12} \\ is_{12} & c_{12} & is_{12} & c_{12} \end{bmatrix}$$

(\*) mit  $c_{12} = \cos \omega_{12} t_1$  und  $s_{12} = \sin \omega_{12} t_1$ . Die Kohärenz  $a_{12}$  wird also durch den Mischpuls auf alle Energieniveaus und Übergänge verteilt. Anschliessend präzidieren die Kohärenzen während  $t_2$  mit ihren neuen Frequenzen weiter.

Man erhält somit

$$(\sigma(t_1, t_2)) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -c_{12} & -is_{12} b_{12} & -c_{12} b_{13} & -is_{12} b_{14} \\ is_{12} b_{12}^* & c_{12} & is_{12} b_{23} & c_{12} b_{24} \\ -c_{12} b_{13}^* & -is_{12} b_{23}^* & -c_{12} & -is_{12} b_{34} \\ is_{12} b_{14}^* & c_{12} b_{24}^* & is_{12} b_{34}^* & c_{12} \end{bmatrix}$$

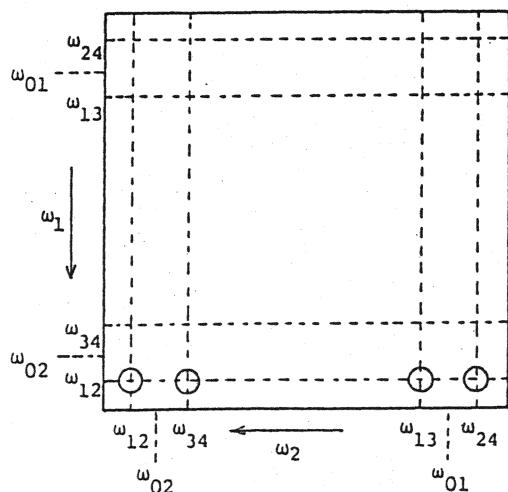
mit z.B.  $b_{12} = \exp\{-i\omega_{12}t_2\}$ .

Den Erwartungswert von  $\hat{F}_x = \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x}$  erhält man, indem man die Matrixdarstellung von  $\hat{F}_x$  als Maske über  $(\sigma(t_1, t_2))$  legt, multipliziert und die resultierenden Elemente addiert:

$$\langle F_x \rangle(t_1, t_2) = \text{Sp} \left\{ \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \sigma(t_1, t_2) \right\}$$

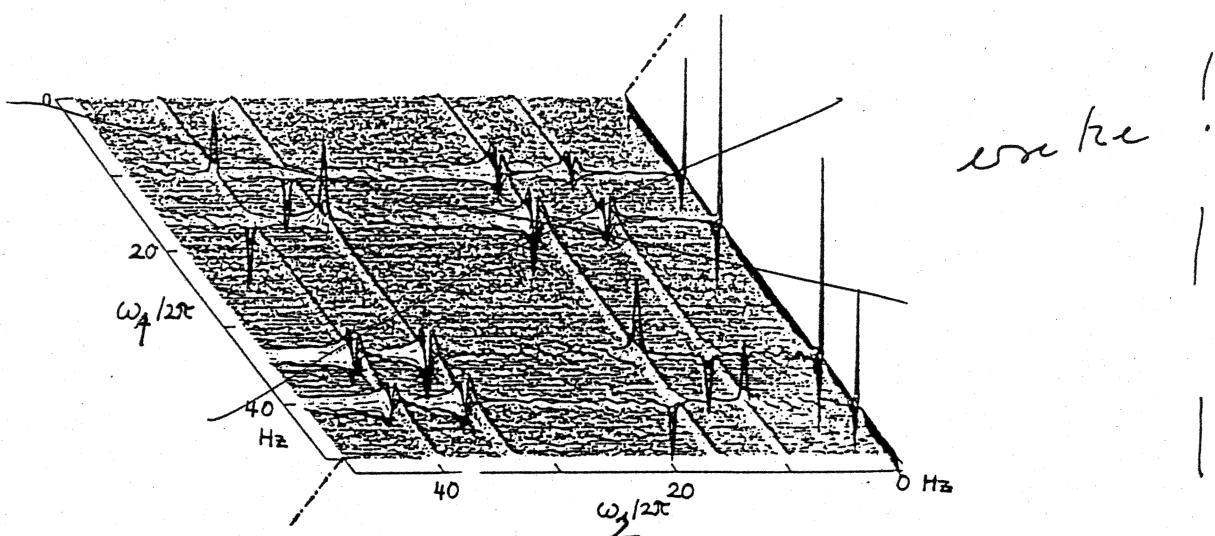
$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \{ s_{12} \text{Im}(b_{12}) - c_{12} \text{Re}(b_{13}) + c_{12} \text{Re}(b_{24}) + s_{12} \text{Im}(b_{34}) \} \\ &= \frac{1}{2} \{ -s_{12} S_{12} - c_{12} C_{13} + c_{12} C_{24} - s_{12} S_{34} \} \end{aligned}$$

mit  $C_{12} = \cos \omega_{12} t_2$  und  $S_{12} = \sin \omega_{12} t_2$ . Die zweidimensionale Fouriertransformation davon führt zu Kreuzpeaks zwischen  $\omega_{12}$  entlang der  $\omega_1$ -Achse und sämtlichen Frequenzen  $\omega_{12}, \omega_{34}, \omega_{13}, \omega_{24}$  entlang der  $\omega_2$ -Achse:

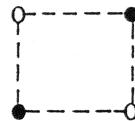


Die Sinus- und Cosinusfaktoren führen zu verschiedenen Peakformen. Die Phase kann frei gewählt werden. Ueblicherweise wird sie so adjustiert, dass die Kreuzpeaks rein absorptiv werden. Dann werden Terme cC zweidimensional absorptiv und Terme sS zweidimensional dispersiv.

Schlussendlich resultiert ein 2D Spektrum der folgenden Form:



Dabei ist charakteristisch, dass alle Komponenten der Diagonalmultiplets dieselbe Phase haben. Ausserdiagonalmultiplets haben Komponenten mit abwechselndem positivem und negativem Vorzeichen.

Anti-Phasenquadrat:2. Operatoren-Rechnung

Die Operatorenrechnung führt auf dasselbe Resultat: Wir starten mit  $\hat{\sigma}(t_1=0) = \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x}$  und betrachten zur Vereinfachung nur den Term  $\hat{I}_{1x}$  vom Spin  $I_1$ . Während der Evolutionsperiode können wir die Zeitevolution für Larmor- und J-Kopplungspräzession sukzessive berücksichtigen:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}(t_1=0) &= \hat{I}_{1x} \xrightarrow{\omega_{01} \hat{I}_{1z} t_1} \hat{I}_{1x} \cos \omega_{01} t_1 + \hat{I}_{1y} \sin \omega_{01} t_1 \\ &\xrightarrow{2\pi J_{12} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} t_1} \hat{\sigma}(t_1) = \hat{I}_{1x} \cos \omega_{01} t_1 \cos \pi J_{12} t_1 \\ &\quad + 2\hat{I}_{1y} \hat{I}_{2z} \cos \omega_{01} t_1 \sin \pi J_{12} t_1 \\ &\quad + \hat{I}_{1y} \sin \omega_{01} t_1 \cos \pi J_{12} t_1 \\ &\quad - 2\hat{I}_{1x} \hat{I}_{2z} \sin \omega_{01} t_1 \sin \pi J_{12} t_1.\end{aligned}$$



Der  $(\pi/2)_y$ -Mischpuls erzeugt dann den Dichteoperator

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}(t_1, t_2=0) &= -\hat{I}_{1z} \cos \omega_{01} t_1 \cos \pi J_{12} t_1 \\ &\quad + 2\hat{I}_{1y} \hat{I}_{2x} \cos \omega_{01} t_1 \sin \pi J_{12} t_1 \\ &\quad + \hat{I}_{1y} \sin \omega_{01} t_1 \cos \pi J_{12} t_1 \\ &\quad + 2\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2x} \sin \omega_{01} t_1 \sin \pi J_{12} t_1.\end{aligned}$$

Der erste Term besteht aus nicht beobachtbarer z-Magnetisierung, der zweite aus nicht beobachtbarer Nullquanten- und Zweiquantenkohärenz. Der dritte Term enthält übrig bleibende (In-Phase-)Kohärenz von Spin  $I_1$ , während der letzte Term (Ausser-Phase-)Kohärenz von Spin  $I_2$  beschreibt, die also von Spin  $I_1$  auf

Spin  $I_2$  übertragen wurde. Die verschiedenen Phasen der Kohärenzen führen wiederum auf verschiedene Peakformen:

$$\hat{I}_{1y} = \hat{I}_{1y} \hat{I}_2^\alpha + \hat{I}_{1y} \hat{I}_2^\beta: \text{ In-Phase-Dispersionspeaks}$$

$$2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} = \hat{I}_1^\alpha \hat{I}_{2x} - \hat{I}_1^\beta \hat{I}_{2x}: \text{ Ausser-Phase-Absorptionspeaks}$$

wie aus den obigen Spektren ersichtlich ist. Die Operatoren  $\hat{I}_1^\alpha \hat{I}_{2x}$  und  $\hat{I}_1^\beta \hat{I}_{2x}$  entsprechen gerade den einzelnen Kohärenzen (12) und (34):

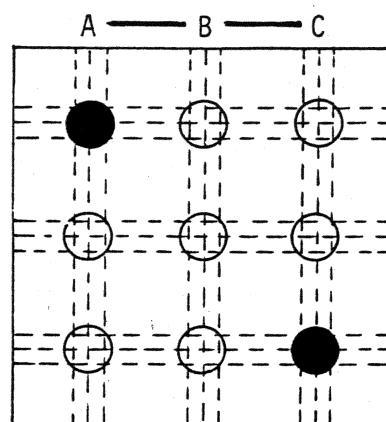
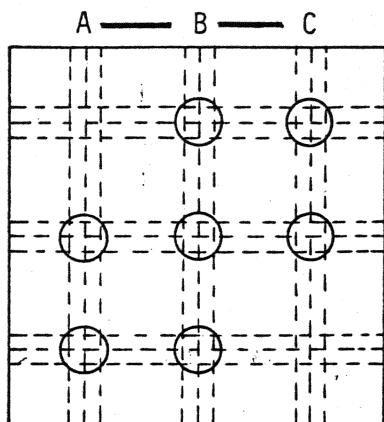
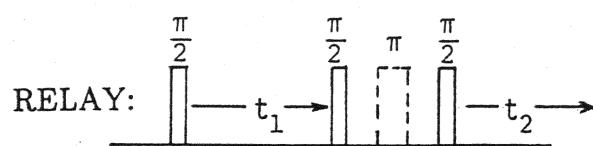
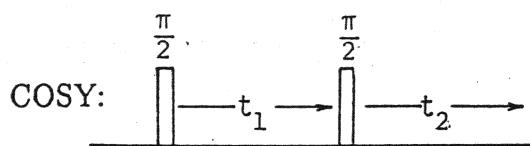
$$(I_1^\alpha) \otimes (I_{2x}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(I_1^\beta) \otimes (I_{2x}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Aus dieser Rechnung wird ersichtlich, dass ein Kohärenzübertrag nur möglich ist zwischen direkt gekoppelten Kernen. Es werden somit Nachbarschaftsbeziehungen im Kopplungsnetzwerk in Evidenz gesetzt.

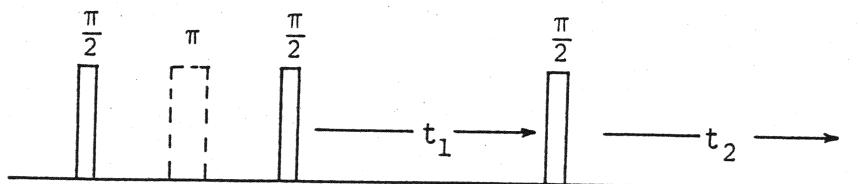
#### Verallgemeinerte Korrelationsexperimente:

- 1. Relay-Experimente:** Durch 2 oder mehrere Mischpulse kann Kohärenz über 2 oder mehrere Kopplungen übertragen werden:



**2. Total Correlation Spectroscopy (TOCSY):** Durch kontinuierliche RF-Einstrahlung während der Mischzeit wird die Kohärenz innerhalb eines gekoppelten Spin-Systems über beliebig viele Kopplungen übertragen. Damit können ganze Spin-Systeme in einer Mischung identifiziert werden. Dies ist wichtig zur Identifikation von Aminosäureresten in Proteinen, da keine Kopplungen zwischen verschiedenen Aminosäureresten existieren.

**3. Mehrquantenspektroskopie:** Durch eine Zwei-Puls-Präparationssequenz können auch Mehrquantenkohärenzen erregt und während  $t_1$  zur Präzession gebracht werden. Durch den Mischpuls werden sie dann in beobachtbare Einquantenkohärenz verwandelt:

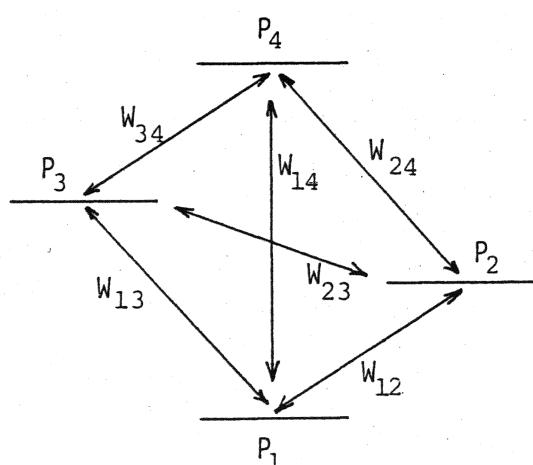


Mehrquantenübergänge enthalten ähnliche Korrelationsinformation wie Relay-Peaks. Sie ergeben Summen- und Differenzfrequenzen, z.B.  $\omega_{0k} \pm \omega_{0\ell}$ .

## 8. RELAXATION

Relaxation beschreibt dissipative Prozesse, die das Spinsystem nach einer initialen Störung wieder ins thermische Gleichgewicht zurückführen. Dabei muss zwischen longitudinaler Relaxation und transversaler Relaxation unterschieden werden.

Longitudinale Relaxation beschreibt die Änderung der Besetzungszahlen  $P_k$  der Energieniveaus und damit die Änderung der z-Magnetisierung eines Spinsystems. Longitudinale Relaxation wird durch Übergangswahrscheinlichkeiten oder Übergangsgeschwindigkeitskonstanten  $W_{kl}$  beschrieben:



Die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen ergibt sich durch folgende kinetische Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} & W_{14} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} & W_{24} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} & W_{34} \\ W_{41} & W_{42} & W_{43} & W_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} P_1 - P_{10} \\ P_2 - P_{20} \\ P_3 - P_{30} \\ P_4 - P_{40} \end{bmatrix}$$

Dabei gilt  $W_{ik} = W_{ki}$

und  $W_{ii} = - \sum_{k \neq i} W_{ki}$

d.h. die Kolonnensumme der W-Matrix ist gleich Null. Dies ist gleichbedeutend mit der Erhaltung der Gesamtpopulationszahl  $\sum_k P_k = \text{konst.}$  Die Besetzungszahlen  $P_k$  tendieren für  $t \rightarrow \infty$  gegen ihre thermischen Gleichgewichtswerte  $P_{k0}$ .

Transversale Relaxation beschreibt den Zerfall der Kohärenzen  $\sigma_{kl}$  im Lauf der Zeit mit den Relaxationszeiten  $T_{2kl}$ . Im einfachsten Fall zerfallen die einzelnen Kohärenzen unabhängig voneinander und exponentiell:

$$\sigma_{kl}(t) = \sigma_{kl}(0) \cdot e^{-i\omega_{kl}t} \cdot e^{-t/T_{2kl}}.$$

### 8.1 Longitudinale Relaxation

Die Wechselwirkung mit der Umgebung bedingt zufällige, statistische Störungen. Durch diese werden inkohärente Übergänge zwischen den Energieniveaus in den verschiedenen Molekülen erzeugt. Da die Übergänge in den verschiedenen Molekülen nicht korreliert sind, werden die Oszillationen nicht beobachtet. Im Ensemblemittel erscheint der Prozess als ein multiexponentieller Zerfall gegen das thermische Gleichgewicht.

Um Übergänge ( $kl$ ) zu erzeugen, wird ein Störterm im Hamiltonoperator benötigt, der

- (i) Ausserdiagonalelemente zwischen den zwei betreffenden Zuständen besitzt,  $\mathcal{H}_{kl} \neq 0$ , und
- (ii) eine Zeitabhängigkeit hat mit Frequenzkomponenten bei der Übergangsfrequenz  $\omega_{kl}$ .

Für die Zeitabhängigkeit ist vor allem die molekulare Rotation in der Lösung verantwortlich, charakterisiert durch die Rotationskorrelationszeit  $\tau_c$ . Dabei ist  $\tau_c$  die charakteristische Zeit innerhalb welcher sich das Molekül massgeblich (z.B. um  $30^\circ$ ) reorientiert.

Als mögliche Störungen, die durch die molekulare Rotation moduliert werden, kommen nur anisotrope, d.h. richtungsabhängige Wechselwirkungen in Frage, insbesondere

- Kern-Kern magnetische Dipolwechselwirkung (Dipol-Relaxation)
- Magnetische Dipolwechselwirkung mit paramagnetischen Ionen in der Lösung (Random Field Relaxation)

- Anisotrope chemische Verschiebung (anisotrope chemische Verschiebungs-Relaxation)
- Elektrische Quadrupolwechselwirkung (Quadrupolrelaxation).

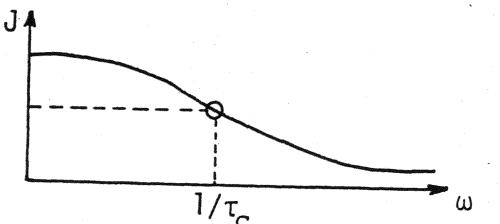
Für Kerne mit  $I=1/2$  ist die Dipolrelaxation üblicherweise dominant. Für Kerne mit  $I>1/2$  dominiert meist die Quadrupolrelaxation. Es soll hier nur die magnetische Dipolrelaxation behandelt werden.

Für eine allgemeine Störung der Form  $\hat{\mathcal{H}}_1(t) = \hat{\mathcal{H}}_1 \cdot r(t)$  mit dem Zufallsprozess  $r(t)$  findet man für die Übergangswahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$W_{kl} = |\langle k | \hat{\mathcal{H}}_1 | l \rangle|^2 \cdot J(\omega_{kl})$$

mit der spektralen Leistungsdichte  $J(\omega)$  des Zufallsprozesses  $r(t)$ :

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2}$$



Die magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Kernen  $I_A$  und  $I_B$  mit dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{AB}$  hat den Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \frac{1}{r_{AB}^3} \frac{\hbar^2 \mu_0}{4\pi} \gamma_A \gamma_B [\vec{I}_A \cdot \vec{I}_B - 3 \frac{1}{r_{AB}^2} (\vec{I}_A \cdot \vec{r}_{AB})(\vec{I}_B \cdot \vec{r}_{AB})]$$

Für ein isotrop rotierendes Molekül findet man die folgenden Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den vier Energieniveaus:

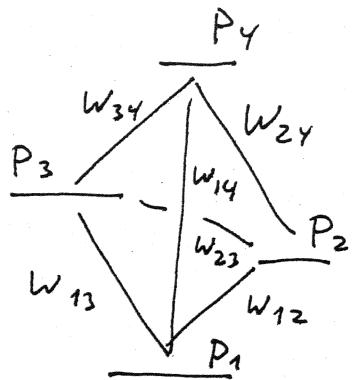
$$W_{13} = W_{24} = W_{1A} = \frac{3}{4} q_{AB} J(\omega_{0A})$$

$$W_{12} = W_{34} = W_{1B} = \frac{3}{4} q_{AB} J(\omega_{0B})$$

$$W_{23} = W_0 = \frac{1}{2} q_{AB} J(\omega_{0A} - \omega_{0B})$$

$$W_{14} = W_2 = 3 q_{AB} J(\omega_{0A} + \omega_{0B})$$

$$\text{mit } q_{AB} = \frac{1}{10} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 (\gamma_A \gamma_B)^2 \frac{1}{r_{AB}}^6$$

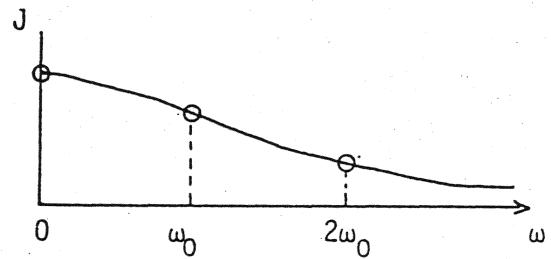


Im homonuklearen Fall mit 2 identischen Kernen vereinfacht sich dies zu

$$W_{1A} = W_{1B} = W_1 = \frac{3}{4} q_{AB} J(\omega_0)$$

$$W_{23} = W_0 = \frac{1}{2} q_{AB} J(0)$$

$$W_{14} = W_2 = 3 q_{AB} J(2\omega_0)$$



Um die longitudinale Relaxationszeit daraus zu berechnen, ist zu erinnern, dass  $1/T_1$  die Aenderungsratenkonstante der Polarisation  $\langle \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \rangle$  ist. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \rangle &= \text{Sp} \{ \sigma \cdot (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) \} \\ &= \sigma_{11} - \sigma_{44} = P_1 - P_4 . \end{aligned}$$

Für die zeitliche Aenderung  $P_1 - P_4$  erhält man aus dem allgemeinen Gleichungssystem für zwei identische Kerne

$$\begin{aligned} \dot{P}_1 - \dot{P}_4 &= (W_{11} - W_{14})(P_1 - P_{10}) + (W_{12} - W_{24})(P_2 - P_{20}) \\ &\quad + (W_{13} - W_{34})(P_3 - P_{30}) + (W_{14} - W_{44})(P_4 - P_{40}) \\ &= -(2W_1 + 2W_2)(P_1 - P_4 - (P_{10} - P_{40})) \end{aligned}$$

$$\underline{1/T_1}$$

Damit erhält man

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} q_{AB} [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)]$$

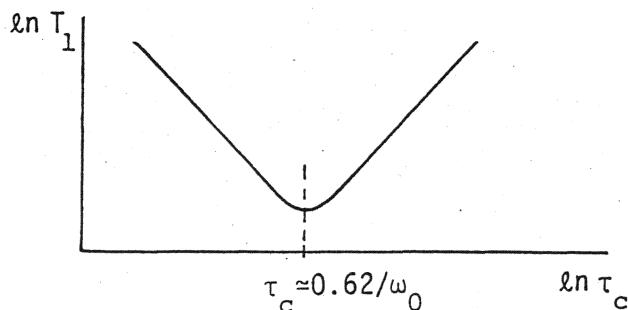
Für kleine Moleküle mit sehr kurzer Korrelationszeit  $\tau_c$  findet man mit  $\omega_0\tau_c \ll 1$

$$\frac{1}{T_1} = 15 q_{AB} \tau_c .$$

Je rascher sich also das Molekül bewegt, umso ineffektiver wird die Relaxation und umso länger die Relaxationszeit. Auf der anderen Seite gilt für grosse Moleküle mit langer Korrelationszeit, d.h. mit  $\omega_0\tau_c \gg 1$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6 q_{AB}}{\omega_0^2 \tau_c} .$$

Für sehr grosse Moleküle wird also wiederum die Relaxation ineffektiv. Als Funktion des Produktes  $\omega_0\tau_c$  gibt es somit eine Situation maximaler Relaxationseffizienz



Maximale Relaxationseffizienz wird erhalten, wenn sich das Molekül etwa mit der Larmorfrequenz bewegt.

Die durch die Dipolwechselwirkung zwischen 2 Kernen bedingte Relaxation führt nicht nur zu einer Annäherung der Populationen jedes Spins gegen ihre Gleichgewichtswerte, sondern auch zu einer Uebertragung von Magnetisierung zwischen den beiden Spins, falls deren Magnetisierungen verschieden sind. Man erhält für die z-Magnetisierungen ein Differentialgleichungssystem der Form

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/T_1 & -R_{AB} \\ R_{AB} & -1/T_1 - R_{AB} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} M_A - M_{A0} \\ M_B - M_{B0} \end{bmatrix}$$

$R_{AB}$  ist dabei Kreuzrelaxationsgeschwindigkeits-Konstante. Beachten Sie, dass  $R_{AB}$  mit umgekehrtem Vorzeichen auch auf der Diagonale vorkommt. Dies bedeutet Erhaltung der Magnetisierung bei der Kreuzrelaxation in direkter Analogie zum chemischen Austausch. Hingegen führen die Terme  $1/T_1$  auf der Diagonale zu einem Zerfall der Magnetisierung.

Analog zur Berechnung von  $1/T_1$  findet man für  $R_{AB}$ :

$$R_{AB} = W_0 - W_2$$

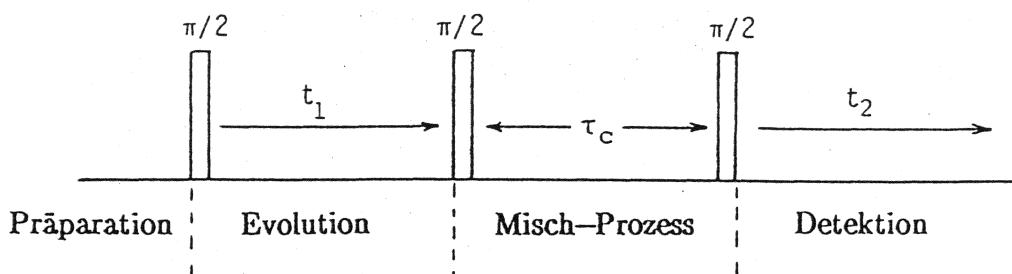
$$R_{AB} = q_{AB} \left\{ \frac{1}{2} J(0) - 3J(2\omega_0) \right\}$$

Für  $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$  ist  $R_{AB}$  negativ, während  $R_{AB}$  für  $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$  positiv wird. Für eine gewisse Korrelationszeit  $\omega_0 \tau_c = 1.12$  verschwindet die Kreuzrelaxationsrate und es findet kein Magnetisierungsaustausch statt. Bei einer Frequenz von 500 MHz ist die kritische Korrelationszeit zum Beispiel 0.36 ns.

Es ist wichtig zu beachten, dass die Kreuzrelaxationsgeschwindigkeits-Konstante  $R_{AB}$  proportional zu  $1/r_{AB}^6$  ist. Ihre Messung ermöglicht es somit, Kernabstände zu bestimmen. Dies ist die Grundlage der Strukturbestimmung von Biomolekülen in Lösung mittels NMR.

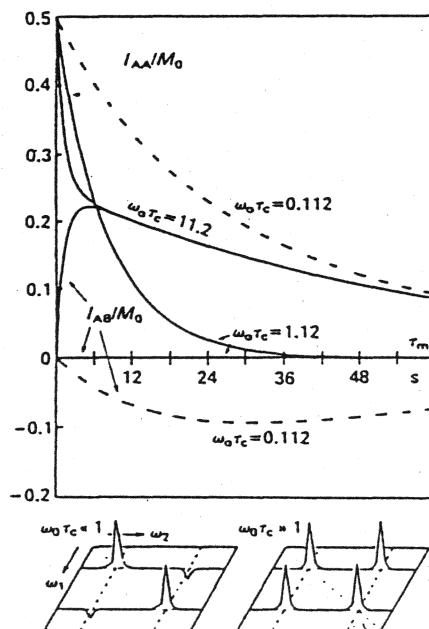
## 8.2 2D Kreuzrelaxationsspektroskopie

Die Bestimmung einer Kreuzrelaxationsmatrix, wie oben beschrieben, wird am einfachsten wie beim chemischen Austausch mittels 2D Spektroskopie durchgeführt. Dies führt zur 2D Kreuzrelaxationsspektroskopie, genannt NOESY (2D Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY). Das Experiment ist völlig identisch zu demjenigen für chemischen Austausch:



Der Mischprozess besteht hier in der Kreuzrelaxation. Wiederum wird während der Evolutionsperiode z-Magnetisierung frequenzmarkiert, die im Verlauf der Mischperiode austauscht und schliesslich detektiert wird.

Alle magnetischen Kerne, die räumlich benachbart sind, führen dabei zu Kreuzrelaxation und zu Kreuzpeaks in einem NOESY Spektrum. Die Kreuzpeak-Intensität für fixe Mischzeit  $\tau_m$  ist dabei ein Mass für die Kreuzrelaxationsrate und somit für den Kernabstand. Erfahrungsgemäss sind Kreuzpeaks beobachtbar für Protonen-Paare mit  $r_{AB} \lesssim 5\text{ Å}$ . Für grosse Moleküle (etwa  $M > 1000$ ) gilt üblicherweise  $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$  und  $R_{AB}$  wird positiv. Dies führt dann zu positiven Kreuzpeak-Intensitäten im NOESY Spektrum. Für kleinere Moleküle ( $M < 1000$ ) gilt  $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$  und  $R_{AB}$  wird negativ. Dies bedingt dann negative Kreuzpeak-Intensitäten:

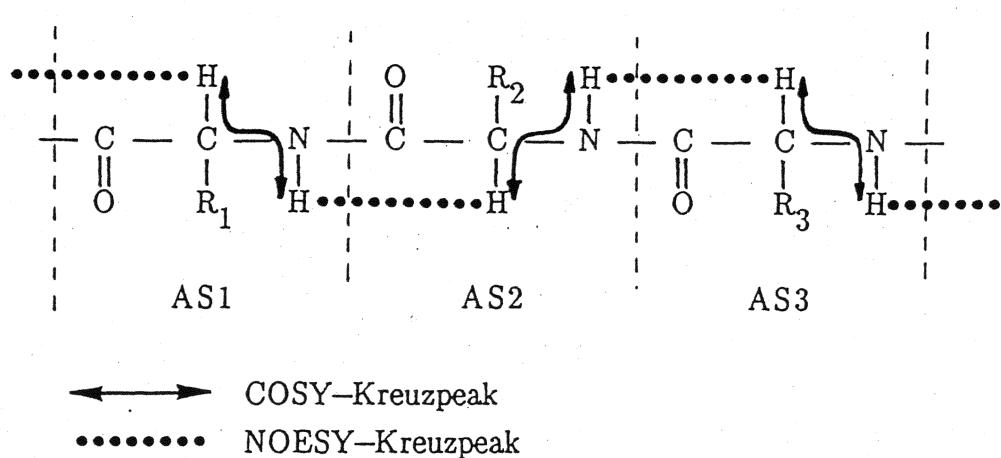


Dependence of the diagonal and cross-peak intensities  $I_{AA} = I_{BB}$  and  $I_{AB} = I_{BA}$  on the mixing time  $\tau_m$  for cross-relaxation in an AB spin system. Three typical correlation times  $\tau_c$  have been assumed:  $\omega_0\tau_c = 0.112$  corresponds to a short correlation time (extreme narrowing, negative cross-peaks), while  $\omega_0\tau_c = 11.2$  represents a case of long correlation time (slow motion, positive cross-peaks). The critical case  $\omega_0\tau_c = 1.12$  leads to vanishing cross-peaks irrespective of the mixing time  $\tau_m$ . The indicated time-scale assumes a Larmor frequency  $\omega_0/2\pi = 100\text{ MHz}$  and  $q = 3.33 \times 10^6\text{ s}^{-2}$ .

Zur Strukturbestimmung von Proteinen mittels NMR werden stets ein COSY und ein NOESY Spektrum benötigt. Das Verfahren besteht aus 2 Stufen:

### 1. Zuordnung des Protonenresonanzspektrums

Bevor Kernabstände bestimmt werden können, müssen die gemessenen Resonanzen den einzelnen Protonen zugeordnet werden. Dazu werden in  $\beta$ -Faltblättern vicinale Kopplungen innerhalb der Aminosäurereste aus COSY Spektren benutzt sowie Kreuzrelaxation zwischen Protonen von benachbarten Aminosäuren aus NOESY Spektren:



In  $\alpha$ -Helices existiert ein nützliches Netzwerk von ausschliesslich Kreuzrelaxationspeaks zwischen den NH-Protonen.

### 2. Strukturbestimmung

Durch Verwendung von empirischen Atompotentialen wird eine mögliche Struktur bestimmt. Dabei werden die gefundenen Kernabstände als "Constraints" benutzt, die die Strukturmöglichkeiten wesentlich einschränken und im optimalen Fall auf die richtige Struktur führen. Es werden dazu zwei verschiedene Verfahren benutzt:

- Distance Geometry Algorithm
- Restrained Molecular Dynamics

## 9. ELEKTRONEN-PARAMAGNETISCHE RESONANZ IN FLUSSIGKEITEN

### Notwendige Bedingungen für die Beobachtung von EPR:

1.  $\langle J^2 \rangle \neq 0$

Der totale Elektronen-Drehimpuls  $J$  kann herrühren von

- Bahndrehimpuls  $\langle L^2 \rangle \neq 0$
- Spindrehimpuls  $\langle S^2 \rangle \neq 0$

Es zeigt sich experimentell, dass für die Beobachtung von EPR i.allg.  $\langle S^2 \rangle \neq 0$  eine notwendige Bedingung ist, d.h. das System muss "ungepaarte Elektronen" besitzen.

2.  $\tau > 10 \text{ nsec}$

$\tau$  ist hier entweder die Elektronenspin-Relaxationszeit oder die Lebensdauer des paramagnetischen Zustandes eines Moleküls.  $\tau$  bestimmt die Breite der Resonanzlinien  $\Delta\nu = 1/\pi\tau$  bei konstanter Fläche, sodass für kurze  $\tau$  die Signalintensität klein wird.

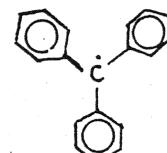
### Mögliche Systeme für EPR-Untersuchungen:

1. Dublett-Zustände:

$$S = 1/2$$

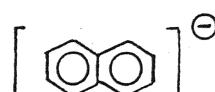
a) Organische Radikale:

- Triphenylmethyl

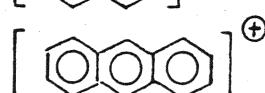


-  $\text{CH}_3$  bei  $-170^\circ$

- Naphthalin-anion



- Anthracen-kation



b) Radikal-anionen:

- NO

c) Radikal-kationen:

-  $\text{NO}_2$

d) Anorganische Radikale:

-  $\text{Cu}^{++}$ :  $3d^9$  mit  $S = 1/2$

e) Übergangsmetalle:

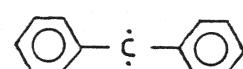
-  $\text{Ti}^{+++}$ :  $3d^1$  mit  $S = 1/2$

2. Triplet-Zustände:

$$S = 1$$

a) Moleküle mit Triplet-Grundzustand:

- Diphenylmethylen



-  $\text{O}_2$   $^3\Sigma_g^-$

b) Moleküle mit optisch angeregten Triplet-Zuständen

- Naphthalin\*

- c) Uebergangsmetalle:
- V<sup>+++</sup>: 3d<sup>2</sup> mit S = 1
  - Ni<sup>++</sup>: 3d<sup>8</sup> mit S = 1

3. Höhere Zustände:

- a) Uebergangsmetalle:
- Mn<sup>++</sup>: 3d<sup>5</sup> mit S = 5/2
- b) Seltene Erden:
- Ce<sup>+++</sup>: 4f<sup>1</sup> mit <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> Grundzustand  
J = 5/2

### 9.1 Analyse von EPR-Spektren in Lösung für S=1/2

Die Spektren sind den Kernresonanzspektren schwacher Kopplung sehr ähnlich und lassen sich einfach interpretieren.

Hamiltonoperator:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_S + \hat{\mathcal{H}}_I + \hat{\mathcal{H}}_{SI} + \hat{\mathcal{H}}_{II}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_S = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 = g \beta \hat{S}_z B_0$$

Dabei ist  $\beta = e\hbar/(2m_e) = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$  (siehe auch S.7) das Bohr'sche Magneton und misst das magnetische Moment eines Elektrons in einem p-Orbital mit dem (dimensionslosen) Drehimpuls L=1. Der Faktor g misst die Abweichung des magnetischen Momentes vom Bohr'schen Magneton. Für den Elektronenspin gilt g=2.002319.

$$\hat{\mathcal{H}}_I = - \sum_k \gamma_k \hbar \hat{I}_{kz} (1-\sigma_k) B_0$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{SI} = \hbar \sum_k 2\pi a_k \vec{S} \cdot \vec{I}_k$$

mit der Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_k$

$$\hat{\mathcal{H}}_{II} = \hbar \sum_{k < j} 2\pi J_{kj} \vec{I}_k \cdot \vec{I}_j$$

Größenordnung der 4 Terme für  $B_0 = 0.35$  Tesla:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\hbar} \langle \hat{\mathcal{H}}_S \rangle &\approx 10 \text{ GHz} = 10^{10} \text{ Hz} &= \nu_{\text{ESR}} \\ \frac{1}{\hbar} \langle \hat{\mathcal{H}}_I \rangle &\approx 15 \text{ MHz} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ Hz} &= \nu_{\text{NMR}} \\ \frac{1}{\hbar} \langle \hat{\mathcal{H}}_{SI} \rangle &\approx 50 \text{ MHz} = 5 \cdot 10^7 \text{ Hz} &= a_k \\ \frac{1}{\hbar} \langle \hat{\mathcal{H}}_{II} \rangle &\approx 10 \text{ Hz} &= J_{kj}\end{aligned}$$

Es gilt somit

$$a_k \ll |\nu_{\text{ESR}} - \nu_{\text{NMR}}|$$

d.h. die Elektronenspins sind schwach an die Kernspins gekoppelt. Es kann somit Störungsrechnung 1. Ordnung verwendet werden. Da nur Übergänge zwischen Zuständen betrachtet werden, bei welchen sich nur die Elektronenspin-Quantenzahl ändert, liefern  $\hat{\mathcal{H}}_I$  und  $\hat{\mathcal{H}}_{II}$  keinen Beitrag. Der Hamiltonoperator reduziert sich somit zu:

$$\hat{\mathcal{H}} = g \beta B_0 \hat{S}_z + \hbar \sum_k 2\pi a_k \hat{S}_z \hat{I}_{kz}$$

Für schwache Kopplung sind Produkte von Kern- und Elektronenspinfunktionen Eigenfunktionen des Hamiltonoperators.  $\hat{\mathcal{H}}$  ist somit diagonal in der Produktbasis und die Eigenwerte sind gegeben durch

$$E_i = g \beta B_0 m_i + \hbar \sum_k 2\pi a_k m_i m_{ki}$$

$m_i$  = magn. Quantenzahl des Elektronenspins

$m_{ki}$  = magn. Quantenzahl des  $k$ -ten Kernspins

Mit der Elektronenspinresonanzfrequenz  $\omega_0 = \frac{1}{\hbar} g \beta B_0$  erhält man für die Resonanzfrequenzen:

$$\omega_i = \omega_0 + \sum_k 2\pi a_k m_{ki}$$

Das Spektrum ist somit charakterisiert durch

- K Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_k$  für K Kerne
- einen g-Faktor, der die Zentralefrequenz des symmetrischen Spektrums bedingt.

Die Linienpositionen werden durch einfache Addition und Subtraktion von Kopplungskonstanten erhalten.

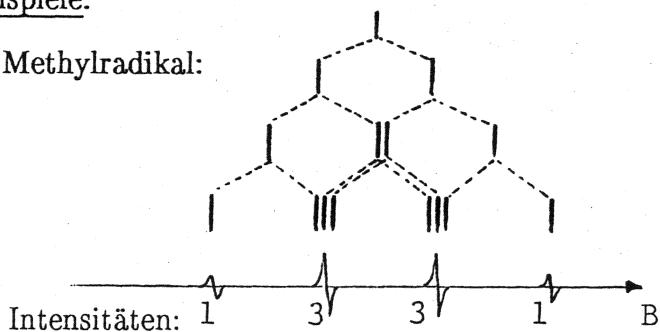
### Angabe der Kopplungskonstante $a_k$ in der Literatur

Ueblicherweise in Gauss:

$$a_k^G = a_k \frac{10^4 h}{g \beta}$$

#### Beispiele:

1. Methylradikal:

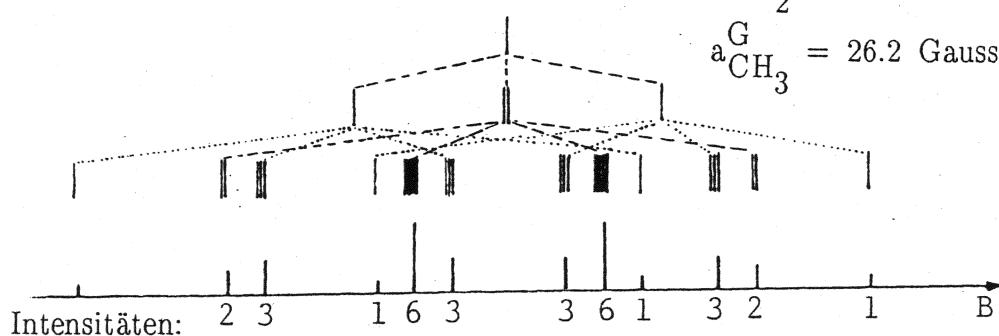


$$a_H^G = 23.0 \text{ Gauss} \rightarrow a_H = 64.4 \text{ MHz}$$

$$\omega_i = \omega_0 + 23.0 \frac{g \beta}{10^4 \hbar} \sum_{k=1}^3 m_{ki}$$

Auf der horizontalen Achse wird meist das Magnetfeld in Gauss aufgetragen.

2. Aethylradikal:



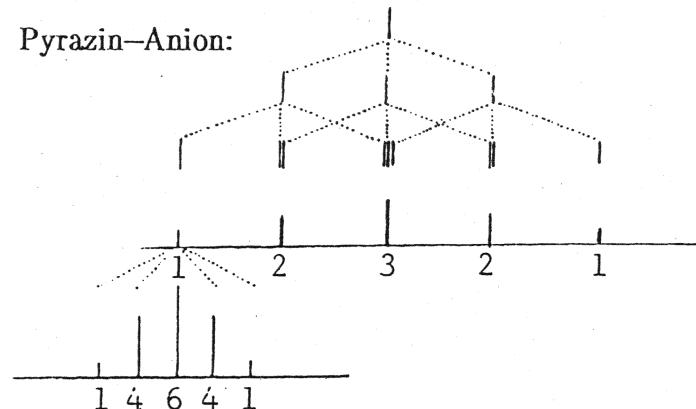
$$a_{CH_2}^G = 22.4 \text{ Gauss}$$

(62.2 MHz)

$$a_{CH_3}^G = 26.2 \text{ Gauss}$$

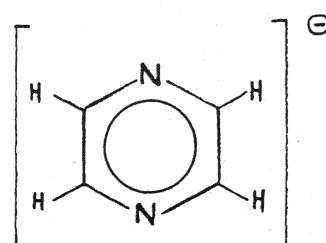
(73.4 MHz)

3. Pyrazin-Anion:



$$a_N^G = 7.2 \text{ Gauss}$$

$$a_H^G = 2.7 \text{ Gauss}$$



## 9.2 Interpretation der Hyperfeinkopplungskonstanten

In isotroper Lösung trägt nur die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zur Hyperfeinkopplung zwischen dem Elektronenspin S und dem Kernspin I bei. Der formale Ausdruck für die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung für ein Einelektronensystem (z.B. Wasserstoffatom) lautet

$$\hat{\mathcal{H}}_{IS} = + \frac{2}{3} \mu_0 g \beta \gamma \hbar (\vec{S} \cdot \vec{I}) \delta(\vec{q})$$

Dabei ist  $\vec{q}$  die Elektronenortskoordinate mit dem Kern am Koordinatenursprung. Zur Bestimmung des entsprechenden Spinhamilton-Operators muss über die elektronische Ortsfunktion  $\psi(\vec{q})$  integriert werden:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{IS}^S &= (\psi(\vec{q}) | \hat{\mathcal{H}}_{IS} | \psi(\vec{q}))' = \frac{2}{3} \mu_0 g \beta \gamma \hbar (\vec{S} \cdot \vec{I}) \int \psi(\vec{q})^* \delta(\vec{q}) \psi(\vec{q}) d\tau \\ \hat{\mathcal{H}}_{IS}^S &= \frac{2}{3} \mu_0 g \beta \gamma \hbar (\vec{S} \cdot \vec{I}) |\psi(0)|^2.\end{aligned}$$

$\hat{\mathcal{H}}_{IS}^S$  wird die Fermi-Kontaktwechselwirkung genannt und existiert nur falls  $|\psi(0)|^2 \neq 0$ , d.h. nur für s-Zustände!

Hier wird die Fermi-Kontaktwechselwirkung geschrieben als

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{IS} &= \hbar 2\pi a \cdot \vec{S} \cdot \vec{I} \\ a &= \frac{1}{3\pi} \mu_0 g \beta \gamma |\psi(0)|^2 \\ &= \text{Hyperfein-Kopplungs-Konstante (in Hz)}\end{aligned}$$

Für das Wasserstoff-Atom ist somit die Hyperfeinkopplungskonstante proportional zur Elektronendichte  $|\psi(0)|^2$  am Ort des Kerns. Für Mehrelektronensysteme hingegen ist die Spindichte massgebend und es muss zwischen der Elektronendichte und der Spindichte unterschieden werden:

$\sigma(\vec{r})$  = Elektronendichte

$\rho(\vec{r})$  = Spindichte

Dabei gilt:  $\int \sigma(\vec{r}) d\tau = N$  für  $N$  Elektronen

$|\int \rho(\vec{r}) d\tau| = 1$  für Dublettzustand

Die Elektronendichte ist der Erwartungswert des Elektronendichtheoperators  $\hat{\sigma}(\vec{r})$

$$\hat{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\ell=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{q}_\ell)$$

und  $\sigma(\vec{r}) = \langle \hat{\sigma}(\vec{r}) \rangle = (0 | \sum_{\ell=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{q}_\ell) | 0)$

für den Grundzustand  $|0\rangle$ . Für die Hyperfeinkopplung ist nur die Spindichte, d.h. die Ueberschussdichte einer der zwei möglichen Spinpolarisationen  $\alpha, \beta$  von Bedeutung.  $\rho(\vec{r})$  ist der Erwartungswert des Spindichtheoperators  $\hat{\rho}(\vec{r})$

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\ell=1}^N 2\hat{S}_{z\ell} \delta(\vec{r} - \vec{q}_\ell)$$

mit

$$\rho(\vec{r}) = \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle = (0 | \sum_{\ell=1}^N 2\hat{S}_{z\ell} \delta(\vec{r} - \vec{q}_\ell) | 0)$$

In Analogie zum Wasserstoffatom erhält man damit für die Hyperfeinkonstante  $a_k$  zum Kern  $k$  mit dem Ortsvektor  $\vec{R}_k$ :

$$a_k = \frac{1}{3\pi} \mu_0 g \beta \gamma_k \rho(\vec{R}_k)$$

### Einführung der Spinpopulation

Die Spindichte soll nun ausgedrückt werden durch die Beiträge der verschiedenen Orbitale. Dabei ist die Spinpopulation  $\rho_r$  eines Orbitals  $\phi_r$  die Wahrscheinlichkeit, dass das Orbital mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist.

Die Zustandsfunktion  $|0\rangle$  sei gegeben als Slaterdeterminante von molekularen Spinorbitalen

$$\psi_j(\vec{q}, s) = \psi_j(\vec{q}) \cdot \xi_j(s)$$

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|$$

mit den molekularen Spinorbitalen

$$\psi_j(\vec{q}, s) = \psi_j(\vec{q}) \cdot \xi_j(s)$$

und den Molekülorbitalen

$$\psi_j(\vec{q}) = \sum_{r=1}^M c_{rj} \phi_r(\vec{q}).$$

Dabei wird  $\phi_r(\vec{q})$  Atomorbitale.

Die Spindichte

$$\rho(\vec{r}) = \langle 0 | \sum_{j=1}^N 2S_{zj} \delta(\vec{r} - \vec{q}_j) | 0 \rangle$$

kann dann ausgedrückt werden durch die Slaterdeterminante

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^N \langle \psi_j(q_j) \xi_j(s) | 2S_{zj} \delta(\vec{r} - \vec{q}_j) | \psi_j(q_j) \xi_j(s) \rangle \\ * &= \sum_{j=1}^N \langle \psi_j(q_j) | \delta(\vec{r} - \vec{q}_j) | \psi_j(q_j) \rangle \langle \xi_j(s) | 2S_{zj} | \xi_j(s) \rangle \\ ** &= \sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^M |c_{rj}|^2 \cdot |\phi_r(\vec{r})|^2 \langle \xi_j(s) | 2S_{zj} | \xi_j(s) \rangle \\ &= \sum_{r=1}^M |\phi_r(\vec{r})|^2 \underbrace{\sum_{j=1}^N |c_{rj}|^2 \langle \xi_j(s) | 2S_{zj} | \xi_j(s) \rangle}_{\text{Spinpopulation } \rho_r} \end{aligned}$$

\*) Benützung der Slater-Rules

\*\*) Unter Vernachlässigung der Ueberlappung von verschiedenen Atomorbitalen  $\phi_r(\vec{q})$  und  $\phi_s(\vec{q})$ , d.h.  $\phi_r(\vec{r})\phi_s(\vec{r}) = 0$  für  $r \neq s$ .

Für die Spindichte erhält man damit

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{r=1}^M \rho_r |\phi_r(\vec{r})|^2 .$$

$|\phi_r(\vec{r})|^2$  ist die Elektronendichte des r-ten Orbitals (Orbitaldichte).

Es gilt:	Dublett-Zustand:	$\sum_{r=1}^M \rho_r = 1$
		$\sum_{r=1}^M \rho_r = 2$
	Triplet-Zustand:	

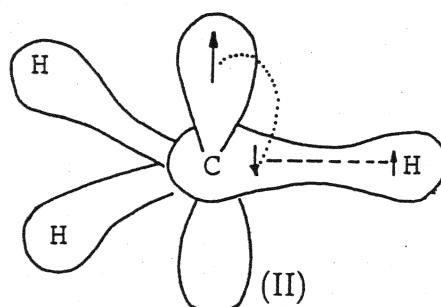
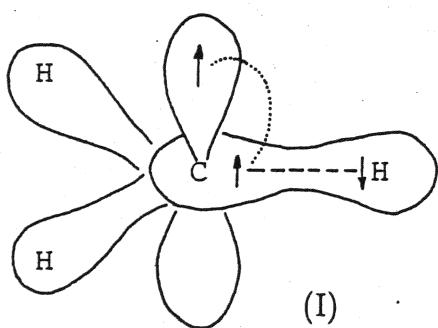
### Hyperfeinkopplung der Protonen in organischen Radikalen

In den meisten organischen Radikalen befindet sich das ungepaarte Elektron in einem  $\pi$ -Orbital (im Gegensatz zum Wasserstoffatom!). Die Spindichte am Ort der direkt gebundenen Wasserstoffkerne sollte deshalb im allgemeinen Null sein (Knotenebene des  $\pi$ -Orbitals).

Trotzdem findet man eine Kopplung zu Protonen. Diese wird durch  $\pi-\sigma$ -Polarisation erklärt.

Beispiel:

Methylradikal

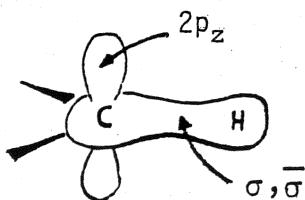


Es stellt sich die Frage, welche der beiden Konfigurationen energetisch bevorzugt ist. Gemäss den Hund'schen Regeln hat bei Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Konfiguration mit der höchsten Spinmultiplizität die niedrigste Energie, d.h. parallele wechselwirkende Spins werden bevorzugt. Somit ist (I) stabiler.

Am Ort des H-Kerns findet man deshalb eine Spindichte mit umgekehrtem Vorzeichen als diejenige im  $\pi$  Orbital:  $\longrightarrow a_H < 0$ .

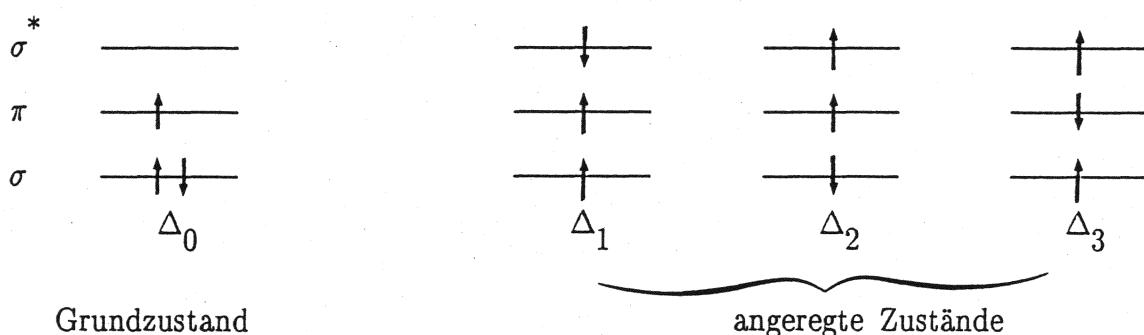
### Begründung der $\pi$ - $\sigma$ -Polarisation

Es soll anhand eines C-H-Fragmentes gezeigt werden, dass am Wasserstoffkern in einem Aromaten etc. eine von Null verschiedene Spindichte auftreten kann. Der Grund hierzu ist die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen, die eine Mischung von  $2p_z$  und  $\sigma$  Orbitalen verursacht.



Zur Vereinfachung der Situation sollen nur 3 Elektronen berücksichtigt werden, die beiden  $\sigma$ -Elektronen,  $\sigma$  und  $\bar{\sigma}$ , und ein  $2p_z$ -Elektron.

Als niedrigstes angeregtes Orbital wird nun noch das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital mitgenommen. Dieses kann durch die Coulomb-Wechselwirkung dem Grundzustand leicht beigemischt werden. Es lassen sich nun 3 entartete angeregte Zustände bilden (die magnetische Energie wird natürlich vernachlässigt):



mit den 4 Slater-Determinanten

$$\Delta_0 = |\sigma \bar{\sigma} \pi| = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \sigma(1) & \bar{\sigma}(1) & \pi(1) \\ \sigma(2) & \bar{\sigma}(2) & \pi(2) \\ \sigma(3) & \bar{\sigma}(3) & \pi(3) \end{vmatrix}$$

$$\Delta_1 = |\sigma \bar{\sigma}^* \pi|$$

$$\Delta_2 = |\bar{\sigma} \sigma^* \pi|$$

$$\Delta_3 = |\sigma \sigma^* \bar{\pi}|$$

Dabei entspricht  $\sigma$  einer  $\alpha$ -Spinpolarisation,  $\bar{\sigma}$  einer  $\beta$ -Spinpolarisation.

Aus  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  und  $\Delta_3$  lassen sich nun 3 symmetriearmepasste Linearkombinationen bilden:

$${}^2\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta_1 + \Delta_2 - 2\Delta_3)$$

$${}^2\chi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_1 - \Delta_2)$$

$${}^4\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3)$$

${}^4\chi_1$  entspricht einem totalsymmetrischen Quartettzustand, der sich wegen der verschiedenen Multiplizität nicht mit  ${}^2\chi_0 = \Delta_0$  mischt.

Der Ansatz für den korrigierten Grundzustand lautet somit:

$${}^2\Gamma_0 = {}^2\chi_0 + \lambda {}^2\chi_1 + \lambda' {}^2\chi'_1$$

Die Spindichte von  ${}^2\chi'_1$  am Ort des Protons ist Null, da in diesem Fall die Spinpolarisation des  $\sigma^*$ - wie auch des  $\sigma$ -Orbitals gleich Null ist.

Mittels Störungsrechnung 1. Ordnung erhält man für  $\lambda$

$$\lambda = \frac{({}^2\chi_1 | V | {}^2\chi_0)}{E_0 - E_1}$$

dabei beschreibt der Störoperator  $V$  in diesem Fall die elektrostatische Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Für  $E_0 - E_1$  kann in erster Näherung  $E_\sigma - E_{\sigma^*}$  eingesetzt werden.

Nun soll die Spindichte am Proton ausgerechnet werden:

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}_H) &= \langle {}^2\Gamma_0 | \hat{\rho}(\vec{r}_H) | {}^2\Gamma_0 \rangle \\ &= \langle {}^2\chi_0 | \hat{\rho} | {}^2\chi_0 \rangle + 2\lambda \langle {}^2\chi_0 | \hat{\rho} | {}^2\chi_1 \rangle + \lambda^2 \langle {}^2\chi_1 | \hat{\rho} | {}^2\chi_1 \rangle.\end{aligned}$$

Der letzte Term soll als quadratischer Term vernachlässigt werden, während der erste keinen Beitrag leistet.

$$\langle {}^2\chi_0 | \hat{\rho} | {}^2\chi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ (\Delta_0 | \hat{\rho} | \Delta_1) + (\Delta_0 | \hat{\rho} | \Delta_2) - 2(\Delta_0 | \hat{\rho} | \Delta_3) \}$$

mit

$$\begin{aligned}(\Delta_0 | \hat{\rho} | \Delta_1) &= (|\sigma\bar{\sigma}\pi| | \hat{\rho} | |\sigma\bar{\sigma}^*\pi|) = (\bar{\sigma} | 2S_z \delta(\vec{r}_H - \vec{q}) | \bar{\sigma}^*) \\ &= -\sigma(\vec{r}_H) \sigma^*(\vec{r}_H)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\Delta_0 | \hat{\rho} | \Delta_2) &= (|\sigma\bar{\sigma}\pi| | \hat{\rho} | |\bar{\sigma}\sigma^*\pi|) = -(\sigma | 2S_z \delta(\vec{r}_H - \vec{q}) | \sigma^*) \\ &= -\sigma(\vec{r}_H) \sigma^*(\vec{r}_H)\end{aligned}$$

$$(\Delta_0 | \hat{\rho} | \Delta_3) = (|\sigma\bar{\sigma}\pi| | \hat{\rho} | |\sigma\sigma^*\bar{\pi}|) = 0.$$

Zur Berechnung der Matrixelemente wurden dabei die Slater-Regeln benutzt.  
Siehe: Condon and Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", p.171.

Somit erhält man:

$$\rho(\vec{r}_H) = -\frac{4}{\sqrt{6}} \lambda \sigma(\vec{r}_H) \sigma^*(\vec{r}_H)$$

und damit für die Hyperfeinkopplungskonstante  $a_H$ :

$$a_H = - \frac{4}{3\sqrt{6} \pi} \mu_0 g \beta \gamma_H \frac{(^2\chi_1 |V|^2 \chi_0)}{E_\sigma - E_{\sigma^*}} \sigma(\vec{r}_H) \sigma^*(\vec{r}_H)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Spinpopulation des  $\pi$ -Orbitals 1 sei. Im allgemeinen muss noch mit der Spinpopulation  $\rho_\pi$  multipliziert werden.

Der obige Ausdruck ist für aromatische Radikal-Ionen weitgehend konstant. Numerische Auswertungen liefern für  $a_H$  Werte von 20 – 30 Gauss. Daraus folgt die McConnell-Relation:

#### Beziehung von McConnell:

$$a_H^G = Q \cdot \rho_\pi \quad \text{mit } Q = -22.5 \text{ Gauss}$$

#### Beispiele:

Radikal	$\rho_\pi$	$a_H^G$ (exp)	$a_H^G$ (McConnell)
CH <sub>3</sub>	1	-23.04 Gauss	-22.5 Gauss
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1/5	- 5.98	-4.50
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1/6	- 3.75	-3.75
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>	1/7	- 3.91	-3.21
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> <sup>-</sup>	1/8	- 3.21	-2.81

D.h. die  $\pi-\sigma$ -Polarisation ist fast konstant.

Vergleich mit Wasserstoffatomen:

$$\dot{H}: \quad a^G = + 507 \text{ Gauss}$$

$$\dot{CH}_3: \quad a^G = - 23 \text{ Gauss}$$

→ Die Orbital-Mischung durch  $\pi-\sigma$ -Polarisation beträgt ca. 5%.

Die Hyperfeinkopplungskonstante zu den aromatischen Protonen kann indirekt als Mass für die  $\pi$ -Elektronendichte an einem bestimmten Kohlenstoff benutzt werden.

Derselbe Mechanismus führt auch zur  $^{13}\text{C}$ -Kopplung in Aromaten, während die Kopplung zu Methylprotonen in Toluol oder im Aethylradikal durch Hyperkonjugation erklärt werden kann.

Spindichte und Hückel-MO-Theorie in Aromaten

Gemäss der Hückel-MO-Theorie können die  $\pi$ -MO's eines Aromaten als Linearkombination von  $2p_z$ -Orbitalen dargestellt werden:

$$\Psi_i(\vec{q}) = \sum_{r=1}^M c_{ri} \phi_r(\vec{q})$$

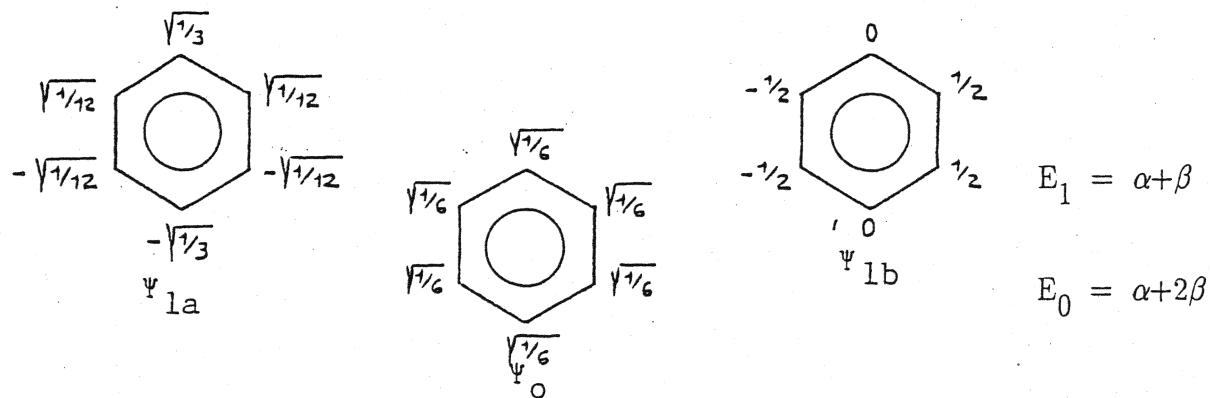
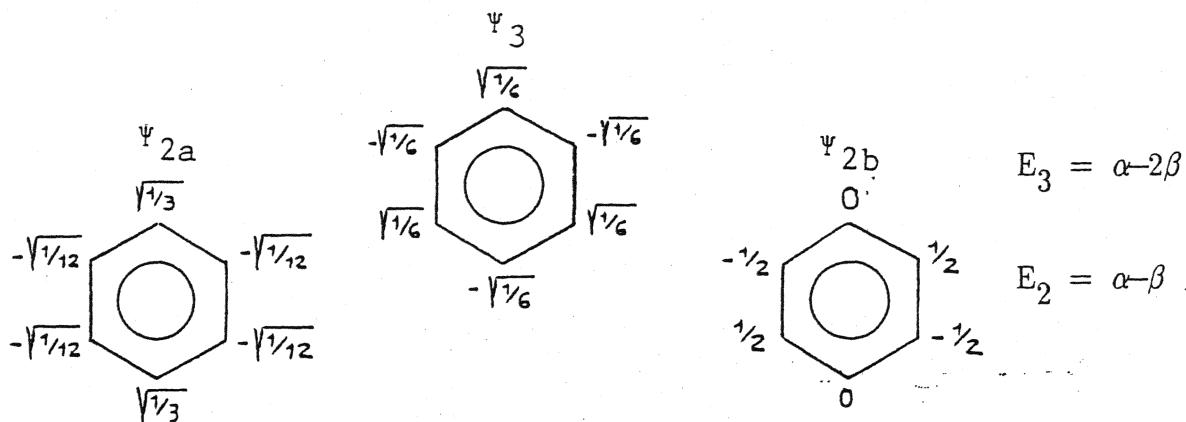
mit den  $2p_z$  AO's  $\phi_r(\vec{q})$  der M Kohlenstoffzentren.

Die Energie-Eigenwerte dieser MO's können ausgedrückt werden durch die Coulomb-Integrale  $\alpha_r$  und die Resonanz-Integrale  $\beta_{rs}$

$$\alpha_r = \int \phi_r^*(\vec{q}) \hat{\mathcal{H}} \phi_r(\vec{q}) d\tau$$

$$\beta_{rs} = \int \phi_r^*(\vec{q}) \hat{\mathcal{H}} \phi_s(\vec{q}) d\tau < 0 !$$

Wie üblich werden nur Resonanzintegrale benachbarter Zentren berücksichtigt, sodass nur 2 Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  auftreten. Durch Lösen der Eigenwertgleichungen erhält man folgende 6 MO's für Benzol



Die Zahlen an den Ringen bezeichnen die Koeffizienten  $C_{ri}$ .

Im Benzol-Molekül sind je die untersten 3 Niveaus  $\Psi_0$ ,  $\Psi_{1a}$  und  $\Psi_{1b}$  doppelt besetzt.

Im Benzol-Anion sind die beiden entarteten Orbitale  $\Psi_{2a}$  und  $\Psi_{2b}$  gleichmässig besetzt, sodass die Spinpopulationen bei allen Zentren identisch sind:

$$\rho_r = \frac{1}{2} |C_{r2a}|^2 + \frac{1}{2} |C_{r2b}|^2 = 1/6$$

Im Benzol-Kation sind die Orbitale  $\Psi_{1a}$  und  $\Psi_{1b}$  mit insgesamt nur 3 Elektronen besetzt, die sich gleichmässig auf die beiden entarteten Orbitale verteilen. Man erhält somit die Spinpopulationen

$$\rho_r = \frac{1}{2} |C_{r1a}|^2 + \frac{1}{2} |C_{r1b}|^2 = 1/6$$

Durch das Einführen von Substituenten wird die Entartung der Niveaus  $\Psi_{2a}$ ,  $\Psi_{2b}$  und  $\Psi_{1a}$ ,  $\Psi_{1b}$  aufgehoben und somit in einem Radikal eines der Niveaus bevorzugt besetzt, sodass die Spinpopulationen verschieden werden.

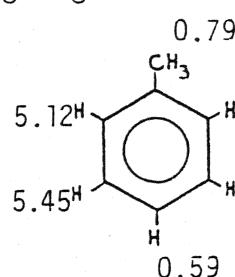
Beispiele:

Die numerischen Werte von  $a^G$  (in Gauss) sind bei den einzelnen Protonen eingetragen.

Methyl-substituierte Benzole:

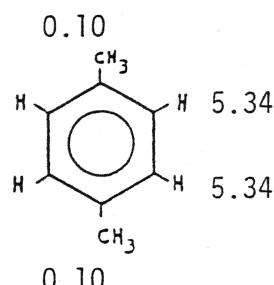
1. Toluol

→  $\Psi_{2b}$  wird bevorzugt besetzt.



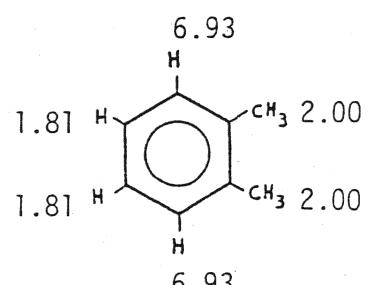
2. p-Xylol

→  $\Psi_{2b}$  wird bevorzugt besetzt.



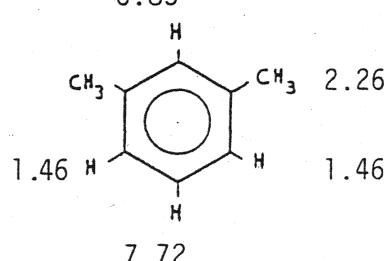
3. o-Xylol

→  $\Psi_{2a}$  wird bevorzugt besetzt.



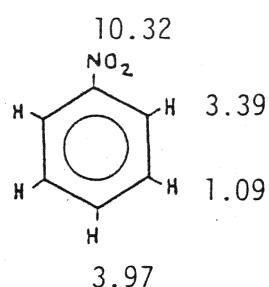
4. m-Xylol

→  $\Psi_{2a}$  wird bevorzugt besetzt.

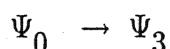
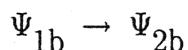
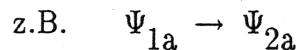


Für Substituenten wie  $-NO_2$ , die durch p-Elektronen zur Konjugation fähig sind, stimmen diese qualitativen Abschätzungen viel weniger:

Beispiel: Nitrobenzol



Bei alternierenden Kohlenwasserstoffen gibt es gemäss der Hückel-MO-Approximation zu jedem bindenden Orbital der Energie  $E = \alpha + k\beta$  ein antibindendes Orbital der Energie  $E = \alpha - k\beta$  mit derselben Elektronendichte:

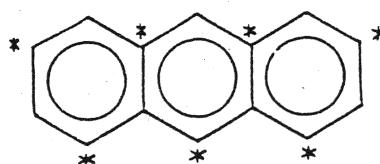


Somit wird durch Zufügen oder durch Entnahme eines Elektrons dieselbe Spinpopulationsverteilung erzeugt. Deshalb haben positive und negative Ionen meist sehr ähnliche Hyperfein-Kopplungskonstanten.

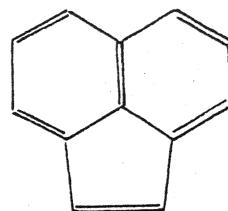
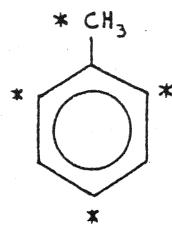
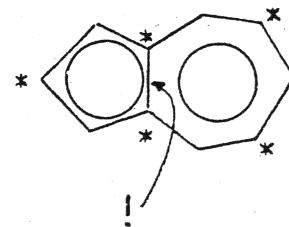
<u>Beispiel:</u>	<u>Anthrazen</u>	$a_1^G$	$a_2^G$	$a_9^G$
	Positives Ion	3.11	1.40	6.65
	Negatives Ion	2.74	1.57	5.56

Bei nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen gilt diese Symmetrie der Orbitale nicht und es werden wesentlich verschiedene Spinpopulationn und ESR-Spektren für Radikal-Anionen und Radikal-Kationen erhalten.

#### Alternierende KW



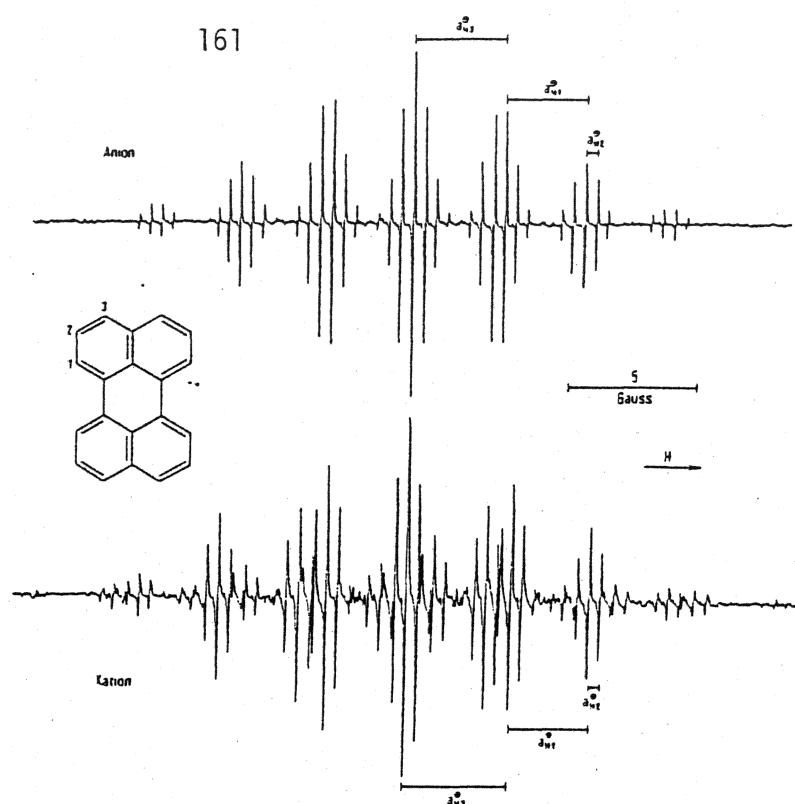
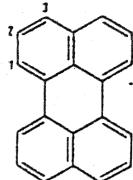
#### Nicht alternierende KW



Beispiele:

- (a) alternierender Kohlenwasserstoff

Anion

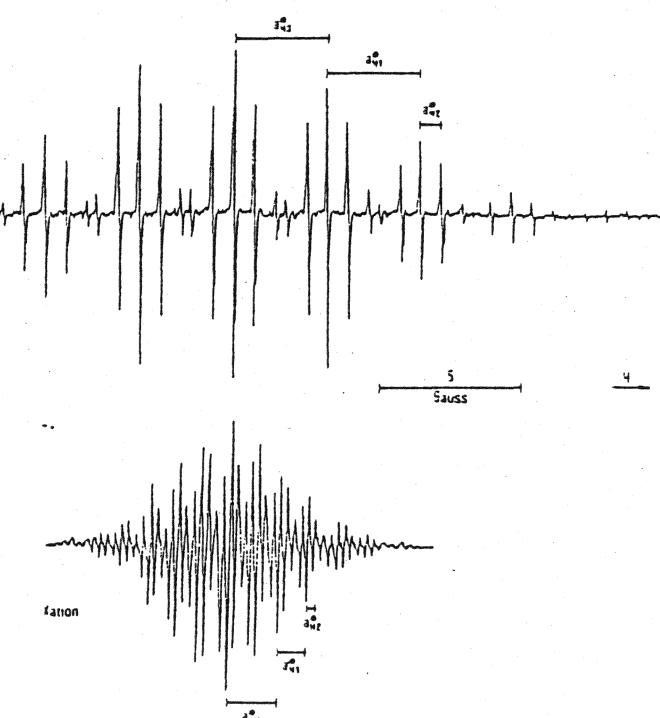
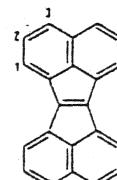


ESR-Spektren der Radikal-Ionen des Perylens.

Anion: Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion:  $\text{Na}^+$ ;Aufnahmetemperatur:  $-70^\circ\text{C}$ .Kation: Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure; Aufnahmetemperatur:  $+25^\circ\text{C}$ .

- (b) nicht-alternierender Kohlenwasserstoff

Anion



ESR-Spektren der Radikal-Ionen des Acenaphth[1,2-a]acenaphthy-

lens.  
Anion: Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion:  $\text{Na}^+$ ; Aufnahmetemperatur:  $-70^\circ\text{C}$  49).Kation: Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure; Aufnahmetemperatur:  $+65^\circ\text{C}$  49).

## 10. MAGNETISCHE RESONANZ IN ANISOTROPEN MEDIEN

### 10.1 Kernresonanz im Festkörper

Beim Vergleich von Festkörperspektren mit Flüssigkeitsspektren fallen folgende Unterschiede auf:

- a) Linienbreite:  
 Flüssige Phase: ~ 0.1 Hz  
 Feste Phase: 1 – 100 kHz
- b) Anisotropie der Spektren:  
 Die Spektren sind von der Orientierung des Kristalls abhängig.
- c) Relaxationszeiten:  $T_1$   
 Flüssige Phase: 0.1 – 50 sec  
 Feste Phase: 0.1 sec – mehrere h

Die Ursachen hierfür sind:

1. Beschränkte Beweglichkeit der Kerne in Festkörpern.
2. Anisotrope Wechselwirkungen in Festkörpern:
  - a) Magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung
  - b) Elektrische Quadrupol–Wechselwirkung
  - c) Anisotrope chemische Verschiebung .

Der Informationsgehalt von Festkörperspektren ist entsprechend höher, doch ist er oft nur partiell auswertbar.

#### 10.1.1. Magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung

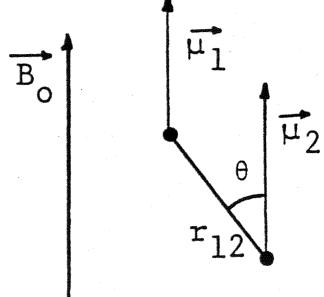
##### 1. Klassische Behandlung

Die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung beschreibt die Energie eines magnetischen Dipolmomentes  $\vec{\mu}_1$  im Feld eines 2. Dipolmomentes  $\vec{\mu}_2$ :

$$E = -\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B}_2(\vec{r}_{12}) = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{B}_1(\vec{r}_{21})$$

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3 \frac{1}{r_{12}^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})]$$

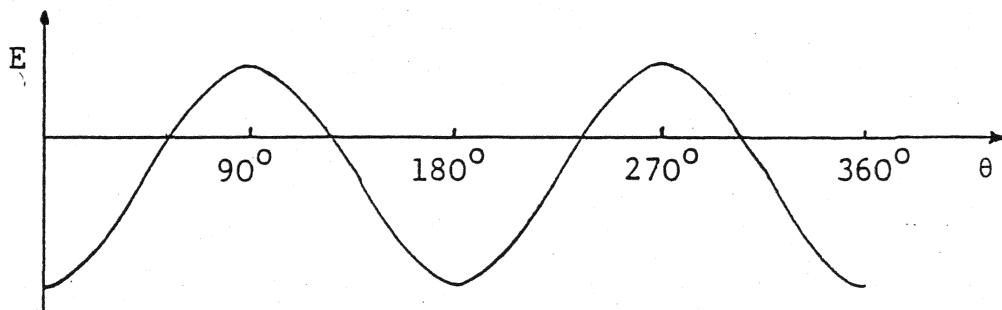
Es werde nun angenommen, dass die beiden magnetischen Momente durch ein äusseres Magnetfeld  $\vec{B}_0$  ausgerichtet werden:



$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} [1 - 3 \frac{1}{r_{12}^2} (r_{12} \cos \theta) (r_{12} \cos \theta)] \cdot \mu_1 \cdot \mu_2$$

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

### Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Energie:



Für  $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$ , d.h.  $\theta = 54^\circ 44'$ , verschwindet die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vollständig. Dieser Winkel wird MAGIC ANGLE genannt.

### Rotationsmittelwert bei isotoper Rotation

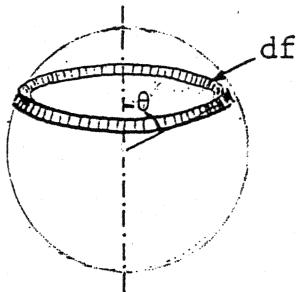
Der internukleare Vektor  $\vec{r}_{12}$  nimmt in einer isotropen Lösung alle möglichen Lagen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein:

$$\bar{E} = \frac{1}{F} \oint E(\vec{r}_{12}) df$$

mit der Kugeloberfläche und dem Flächenelement

$$F = 4\pi$$

$$df = 2\pi \sin\theta d\theta$$



$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi E(\vec{r}_{12}) 2\pi \sin\theta d\theta \\ &= \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \mu_1 \mu_2 \int_0^\pi [1 - 3 \cos^2\theta] \sin\theta d\theta = 0 \end{aligned}$$

d.h. bei isotroper Rotation verschwindet im Mittel die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Dies folgt auch daraus, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch einen irreduziblen Tensor 2. Stufe mit Spur Null beschrieben wird:

$$E = \underbrace{\vec{\mu}_1}_D \underbrace{\vec{\mu}_2}_0 \quad \text{mit } \text{Sp}\{D\} = 0$$

## 2. Quantenmechanische Behandlung

Für das Zweispinsystem erhält man den Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

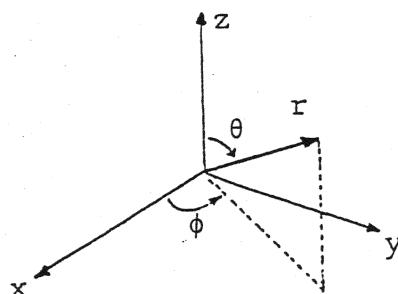
$$\hat{\mathcal{H}}_d = \frac{1}{r_{12}^3} \frac{\hbar^2 \mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_2 [\vec{I}_1 \vec{I}_2 - 3 \frac{1}{r_{12}^2} (\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12}) (\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})]$$

Durch Einführen von Kugelkoordinaten

$$r_x = r \cdot \sin\theta \cos\phi$$

$$r_y = r \cdot \sin\theta \sin\phi$$

$$r_z = r \cdot \cos\theta$$



und der Shiftoperatoren

$$\hat{I}^+ = \hat{I}_x + i \hat{I}_y, \quad \hat{I}^- = \hat{I}_x - i \hat{I}_y$$

kann folgende Darstellung erhalten werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} [\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}]$$

$$\hat{A} = \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$\hat{B} = -\frac{1}{4} [\hat{I}_1^+ \hat{I}_2^- + \hat{I}_1^- \hat{I}_2^+] (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$\hat{C} = -\frac{3}{2} [\hat{I}_1^+ \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z} \hat{I}_2^+] \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2} [\hat{I}_1^- \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z} \hat{I}_2^-] \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4} \hat{I}_1^+ \hat{I}_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

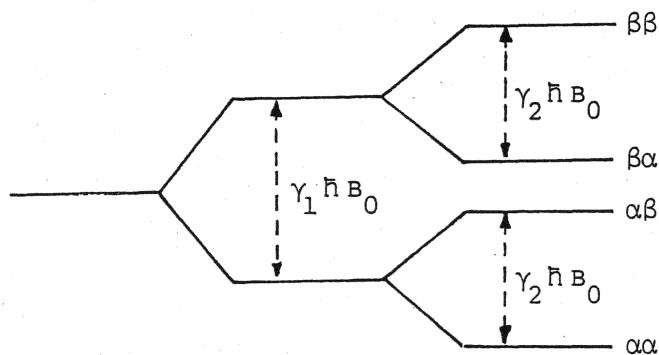
$$\hat{F} = -\frac{3}{4} \hat{I}_1^- \hat{I}_2^- \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

In der Anwesenheit eines starken äusseren Feldes  $\vec{B}_0$  können die Terme  $\hat{C}$ ,  $\hat{D}$ ,  $\hat{E}$  und  $\hat{F}$  in störungstheoretischer Näherung 2. Ordnung vernachlässigt werden.

Der gesamte Hamiltonoperator ist

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_z + \hat{\mathcal{H}}_d = -\gamma_1 \hbar B_0 \hat{I}_{1z} - \gamma_2 \hbar B_0 \hat{I}_{2z} + \hat{\mathcal{H}}_d$$

$\hat{\mathcal{H}}_z$  sei der Hamiltonoperator nullter Ordnung,  $\hat{\mathcal{H}}_d$  sei die Störung. Für 2 Spins mit  $I=1/2$  gilt für  $\hat{\mathcal{H}}_z$  das Energieschema



### Diskussion der Terme $\hat{A}$ , $\hat{B}$ .... $\hat{F}$ :

1.  $\hat{A}$  hat in der Basis  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$  nur Diagonalelemente

$$(\phi_j | \hat{A} | \phi_k) = A_{jk} \delta_{jk}$$

$\hat{A}$  muss somit in jedem Fall berücksichtigt werden.

2.  $\hat{B}$  hat nur Elemente zwischen  $\alpha\beta$  und  $\beta\alpha$

$$(\alpha\beta| \hat{B} | \beta\alpha) = (\beta\alpha| \hat{B} | \alpha\beta) = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$\hat{B}$  muss berücksichtigt werden, falls gilt

$$\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \gtrsim |\gamma_1 - \gamma_2| \hbar B_0$$

Diese Bedingung ist nur für homonukleare Dipol-Kopplung erfüllt.

3.  $\hat{C}$  und  $\hat{D}$  haben nur Matrixelemente zwischen Zuständen mit magnetischen Quantenzahlen, die sich um  $\pm 1$  unterscheiden. Sie können für starke Felder  $B_0$  immer vernachlässigt werden.

4.  $\hat{E}$  und  $\hat{F}$  haben nur Matrixelemente zwischen Zuständen mit magnetischen Quantenzahlen, die sich um  $\pm 2$  unterscheiden. Sie können für starke Felder  $B_0$  immer vernachlässigt werden.

Somit erhält man den vereinfachten Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$\hat{\mathcal{H}}_d = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)[3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \vec{I}_1 \vec{I}_2]$$

für homonukleare Kopplung

$$\hat{\mathcal{H}}_d = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} (3\cos^2 \theta - 1) \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$$

für heteronukleare Kopplung

Beachten Sie Ähnlichkeit und Unterschiede zur skalaren Spin-Spin-Kopplung!

### 10.1.2. Spektrum für 2 isolierte äquivalente Kerne

Es gilt hier  $\gamma_1 = \gamma_2$ . Der Hamiltonoperator hat Permutationssymmetrie bezüglich der Vertauschung der zwei Kerne:

$$P(12) \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}$$

Die Eigenfunktionen transformieren somit gemäss den irreduziblen Darstellungen A und B der Permutationsgruppe zweier Elemente. Man erhält sofort als Eigenfunktionen:

Symmetrische Darstellung A:

$$\phi_1 = \alpha\alpha \quad M = 1$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \quad M = 0$$

$$\phi_3 = \beta\beta \quad M = -1$$

Antisymmetrische Darstellung B:

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad M = 0$$

Durch Ausrechnen der Matrixelemente von  $\hat{\mathcal{H}}$  erhält man direkt die folgenden Eigenwerte:

$$E_1 = (\phi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_1) = (\omega_0 + \frac{1}{2} b_{12}) \hbar$$

$$E_2 = (\phi_2 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_2) = -b_{12} \hbar \quad \text{mit } b_{12} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \hbar \gamma^2 \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta_{12} - 1)$$

$$E_3 = (\phi_3 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_3) = (\omega_0 + \frac{1}{2} b_{12}) \hbar$$

$$E_4 = (\phi_4 | \hat{\mathcal{H}} | \phi_4) = 0 \quad b_{12} \text{ ist in Kreisfrequenzen angegeben}$$

Die Auswahlregeln für magnetische Uebergänge lauten wie immer:

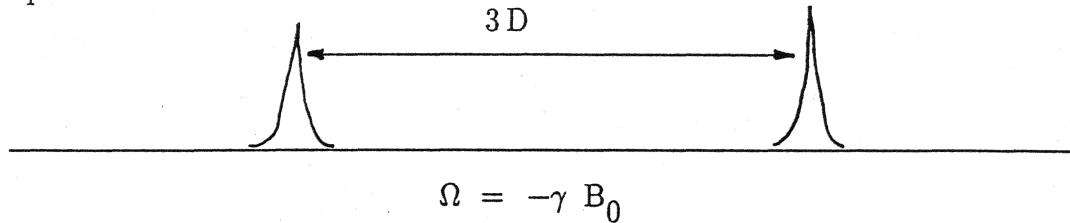
1.  $\Delta M = \Delta(m_1 + m_2) = \pm 1$
2. Erhaltung der Permutationssymmetrie.

Man erhält somit die folgenden 2 erlaubten Uebergänge

$$\omega_1 = \frac{1}{\hbar} (E_1 - E_2) = \omega_0 + \frac{3}{2} b_{12}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\hbar} (E_2 - E_3) = \omega_0 - \frac{3}{2} b_{12}$$

Spektrum:

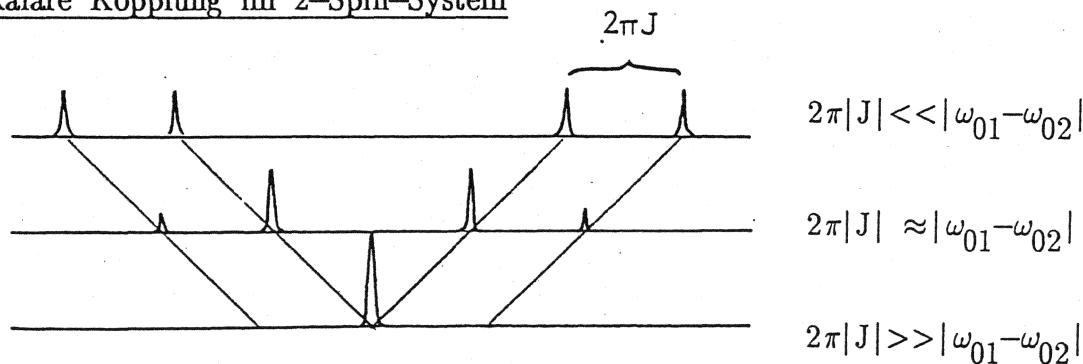


Beachten Sie den Unterschied zu einem  $A_2$ -System in flüssiger Phase!

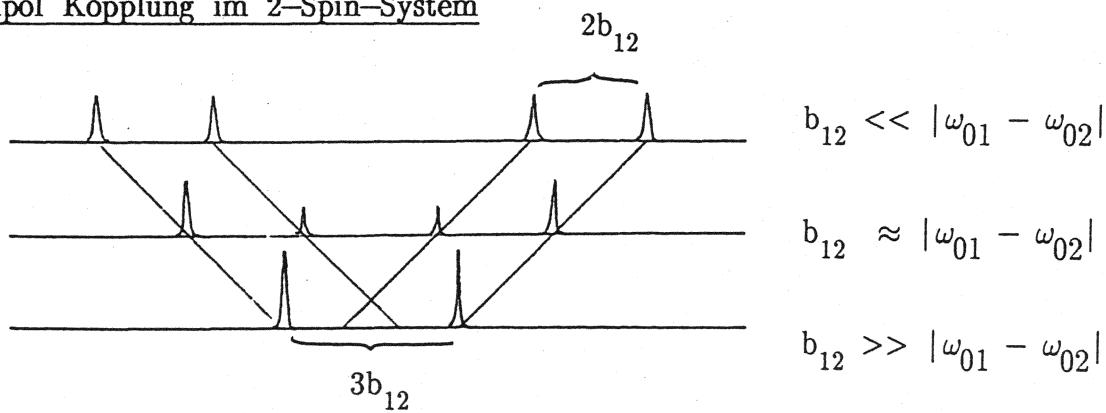
Auch Kristalle mit äquivalenten Kernen zeigen sehr komplizierte Aufspaltungen der Resonanzlinien, die meist zu einer einzigen breiten Bande führen. Die resultierende Linienform ist meist eine Gauss-Funktion

#### Qualitatives Verhalten für nichtäquivalente Kerne:

##### 1. Skalare Kopplung im 2-Spin-System



##### 2. Dipol Kopplung im 2-Spin-System



#### Beispiel: Protonenresonanz-Spektrum von Gips

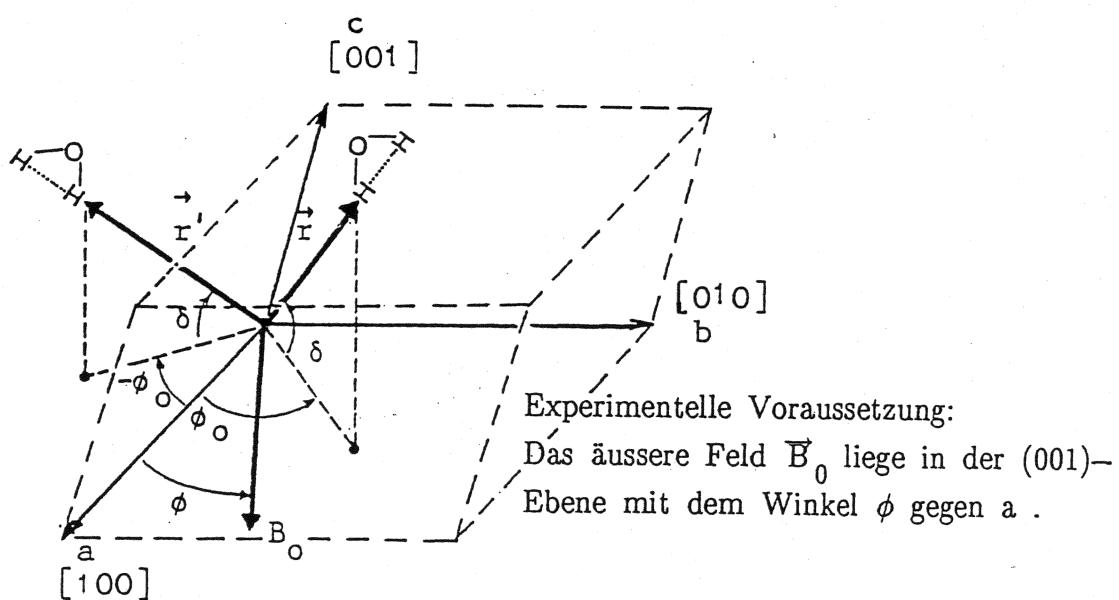
Lit: G.E. Pake, J. Chem. Phys. 16, 327 (1948).

Die einzigen magnetischen Kerne in Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sind die Wasserstoffkerne.

Da die Wassermoleküle klein und relativ weit voneinander separiert sind, können in erster Näherung die intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden.

### Kristallstruktur:

- Monoklin mit folgenden Achsenwinkeln
  - $\alpha_{ab} = 90^\circ$
  - $\alpha_{bc} = 90^\circ$
  - $\alpha_{ac} = 151^\circ 33'$
- Vier Moleküle pro Einheitszelle
- Die H-H Verbindungsvektoren bilden zwei Klassen paralleler Vektoren  $\vec{r}$  und  $\vec{r}'$ , die symmetrisch bezüglich der (010)-Ebene liegen:



Mit sphärischer Trigonometrie erhält man für die Winkel  $\theta$  und  $\theta'$  zwischen Kernverbindung  $\vec{r}$ , resp.  $\vec{r}'$ , und dem Magnetfeld  $\vec{B}_0$ :

$$\cos \theta = \cos(\phi - \phi_0) \cdot \cos \delta$$

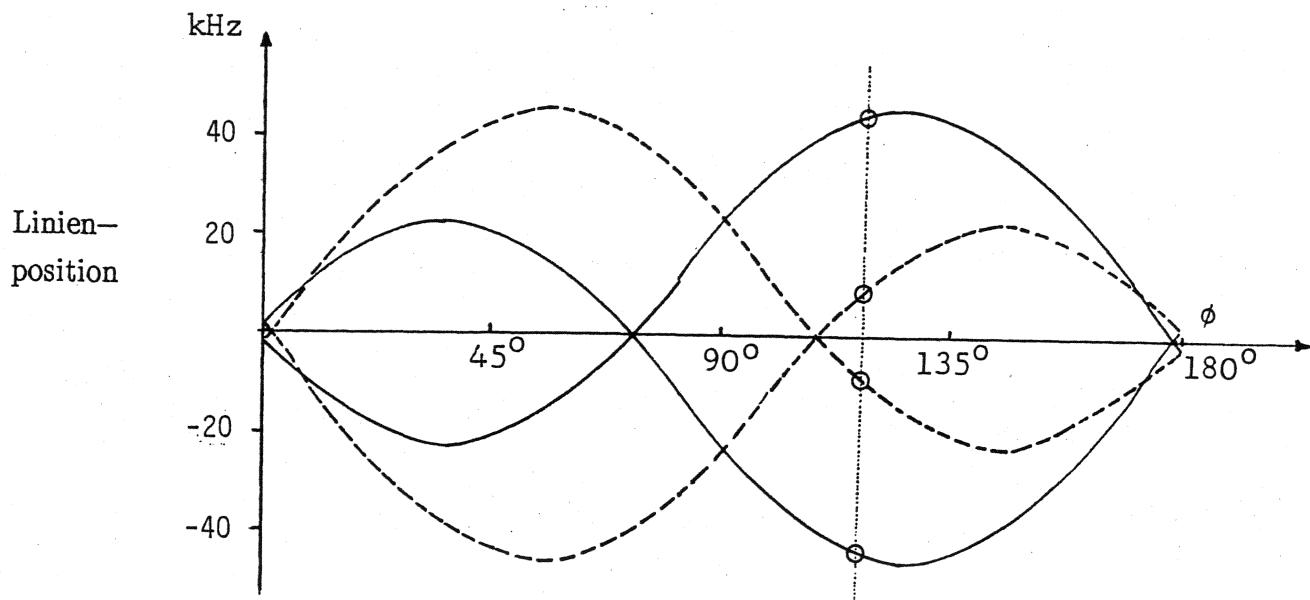
$$\cos \theta' = \cos(\phi + \phi_0) \cdot \cos \delta$$

Dies ergibt die 2 Dipolkopplungskonstanten  $b_{12}$ ,  $b'_{12}$ :

$$b_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \hbar \gamma^2 \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2(\phi - \phi_0) \cos^2 \delta)$$

$$b'_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \hbar \gamma^2 \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2(\phi + \phi_0) \cos^2 \delta)$$

Das resultierende Spektrum besteht aus 2 Doublets, deren Aufspaltung von der Lage des äusseren Feldes, gemessen durch den Winkel  $\phi$ , abhängt:



Die Spektren für einen bestimmten Winkel  $\phi$  entsprechen vertikalen Schnitten durch dieses Diagramm.

#### Einkristall-Spektren:

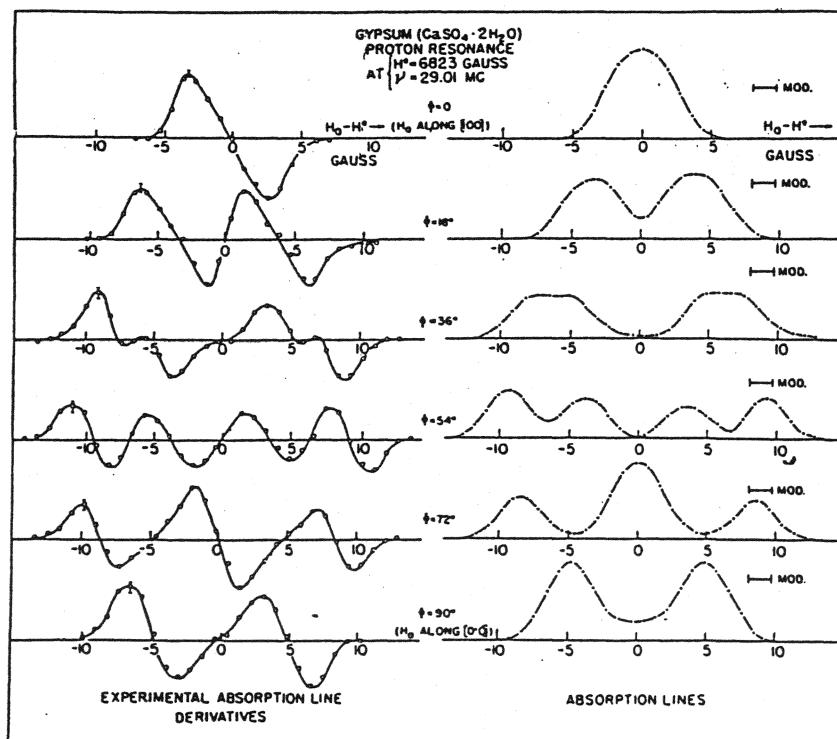


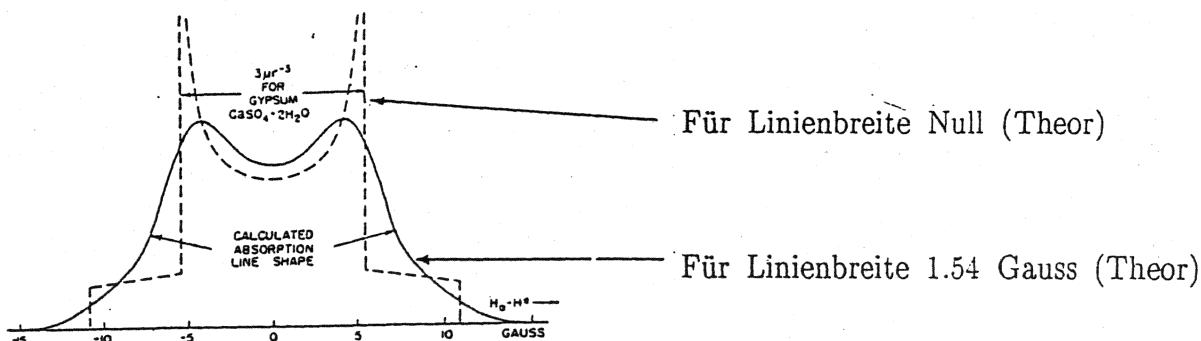
FIG. 4. Representative experimental absorption curve derivatives and their integrals for various directions of the externally applied magnetic field  $H_0$  in the (001) plane of a gypsum single crystal. The ordinates are measured in arbitrary units, and the region within which noise fluctuations occurred is indicated at the first maximum of each derivative. Peak-to-peak modulation sweep, indicated by the horizontal line near each integral, was 1.5 gauss for all curves.

Aus den experimentellen Spektren konnten folgende Parameter bestimmt werden:

- Protonenabstand:  $1.58\text{\AA}$
- Winkel  $\phi_0$ :  $54^\circ 34'$

### Pulver-Spektrum:

Das Pulver-Spektrum ist eine gewichtete Superposition von Einkristall-Spektren beliebiger Orientierung mit isotroper Verteilung.



Eine solche Linienform nennt man ein "Pake-Dublett".

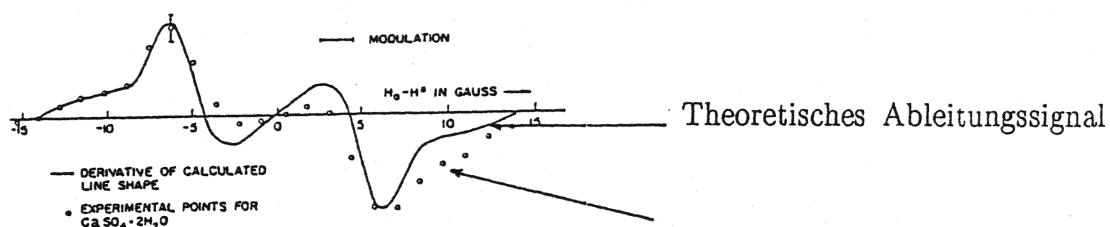


FIG. 8. The broken line in the upper curve shows the calculated distribution of component line centers for the proton resonance in powdered  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The continuous line on the same plot is the calculated line shape obtained by superposing gaussians of width 1.54 gauss according to this distribution function. The lower plot contains experimental points for powdered  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and a curve which is the derivative of the calculated line shape.

Experimentelle Messwerte

Solche Spektren mit Struktur sind eher die Ausnahme. Normalerweise erhält man eine einzige unstrukturierte Bande mit einer Linienbreite bis zu 100 kHz.

### 10.1.3 Anisotrope chemische Verschiebung

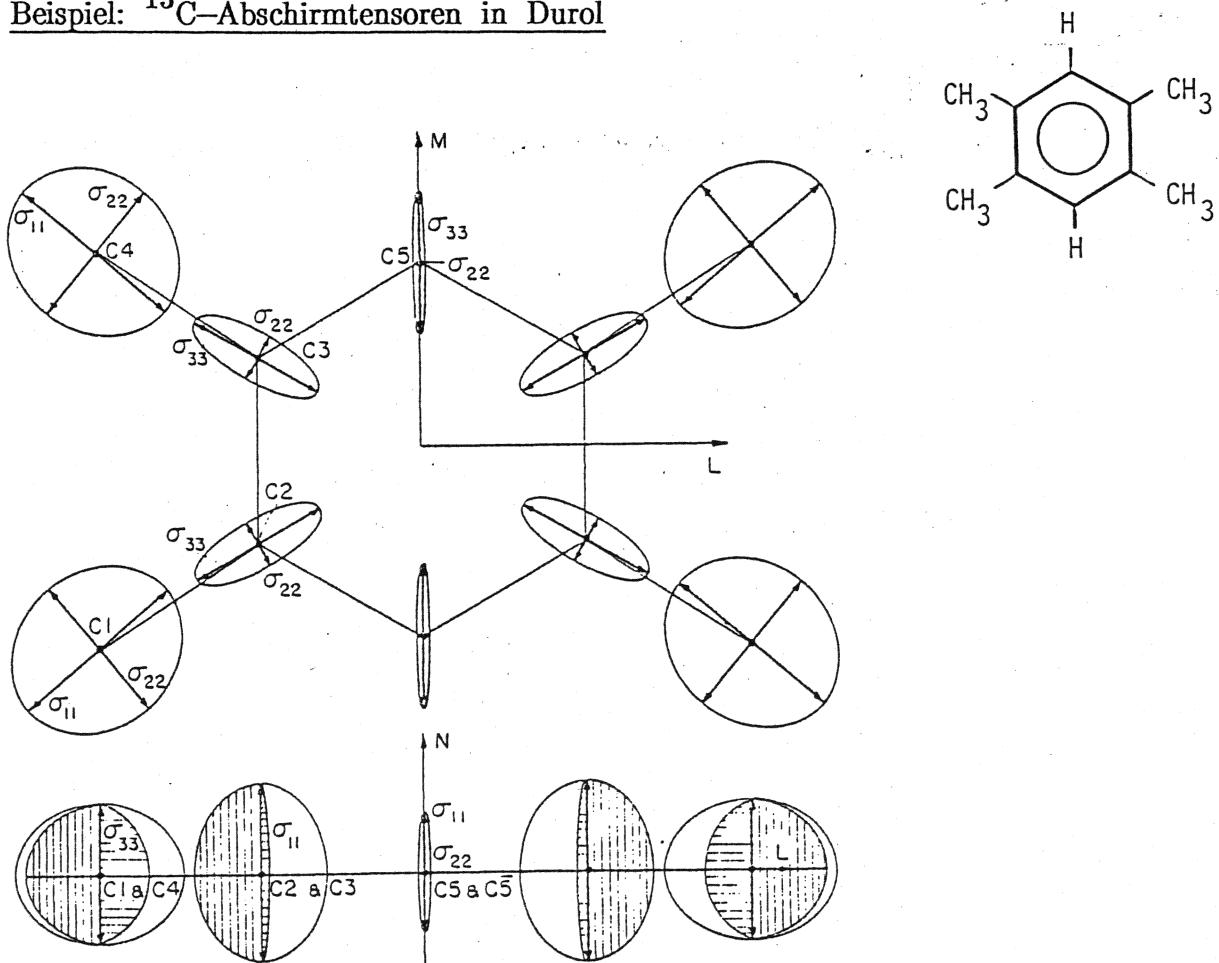
Im Gegensatz zu isotropen Flüssigkeiten kann in Festkörpern die Anisotropie der chemischen Verschiebung gemessen werden. Sie liefert folgende

Information:

- Detailliertere Information über die elektronische Struktur von Molekülen
- Symmetrie von Molekülen und Kristallen
- Indikator zur Untersuchung von Bewegungsvorgängen in Festkörpern.

Folgende Größenordnung der Anisotropie wurde gemessen:

$$\begin{array}{ll} \Delta\sigma \text{ (Protonen)} & \leq 20 \text{ ppm} \\ \Delta\sigma \text{ (Kohlenstoff)} & \leq 300 \text{ ppm} \\ \Delta\sigma \text{ (Fluor)} & \leq 300 \text{ ppm} \end{array}$$

Beispiel:  $^{13}\text{C}$ -Abschirmtensoren in Durol

Tensor-Ellipsoide der  $^{13}\text{C}$  Abschirmung in Durol in zwei verschiedenen Projektionen. Der Nullpunkt der Abschirm-Werte wurde willkürlich gewählt.

$^{13}\text{C}$ -Abschirmtensoren von Durol, Eigenwerte, Eigenvektoren, Mittelwert  $\bar{\sigma}$  und Abschirmung in Lösung  $\sigma_i$ .

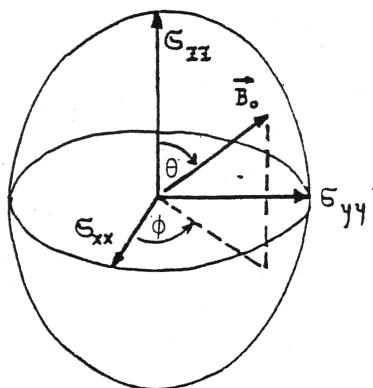
Carbon	Eigenvalues (ppm)		Eigenvectors		$\bar{\sigma}$ (ppm)	$\sigma_i$ (ppm)
C1	$\sigma_{11}$	$126.8 \pm 1.0$	-0.7700	-0.6370	-0.0375	
	$\sigma_{22}$	$105.3 \pm 1.0$	-0.6376	0.7635	0.0887	110.0
	$\sigma_{33}$	$98.0 \pm 1.0$	0.0285	-0.1034	0.9961	109.2
C2	$\sigma_{11}$	$112.0 \pm 3.4$	0.0087	-0.0454	0.9994	
	$\sigma_{22}$	$-27.7 \pm 3.4$	-0.4609	0.8854	0.0070	-5.8
	$\sigma_{33}$	$-101.6 \pm 4.1$	-0.8878	-0.4610	-0.0105	-5.0
C3	$\sigma_{11}$	$110.9 \pm 2.2$	0.0087	-0.0384	0.9997	
	$\sigma_{22}$	$-26.8 \pm 2.2$	0.5164	0.8559	0.0238	-4.3
	$\sigma_{33}$	$-97.1 \pm 3.6$	-0.8563	0.5143	0.0323	-5.0
C4	$\sigma_{11}$	$125.6 \pm 1.0$	-0.7553	0.6548	0.0078	
	$\sigma_{22}$	$105.0 \pm 1.0$	-0.6541	-0.7548	0.0661	109.7
	$\sigma_{33}$	$98.4 \pm 1.0$	0.0471	-0.0212	0.9989	109.2
C5	$\sigma_{11}$	$82.6 \pm 1.3$	0.0061	-0.0404	0.9994	
	$\sigma_{22}$	$6.4 \pm 1.5$	-0.9960	0.0122	0.0027	-1.7
	$\sigma_{33}$	$-94.1 \pm 1.5$	0.0125	0.9999	-0.0556	-2.8

Das Beispiel zeigt, dass die Abschirmung der Ring- $^{13}\text{C}$  stark anisotrop ist, während die Anisotropie der Methylgruppen- $^{13}\text{C}$  gering ist.

Für einen allgemeinen Abschirmtensor  $\underline{\sigma}$  mit den Hauptachsenwerten  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  und  $\sigma_{zz}$  findet man abhängig von der Winkellage des statischen Feldes gegenüber den Tensorachsen charakterisiert durch die Polarwinkel  $\theta$  und  $\phi$  die folgende Abschirmung

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

Darstellung durch Tensorellipsoid:



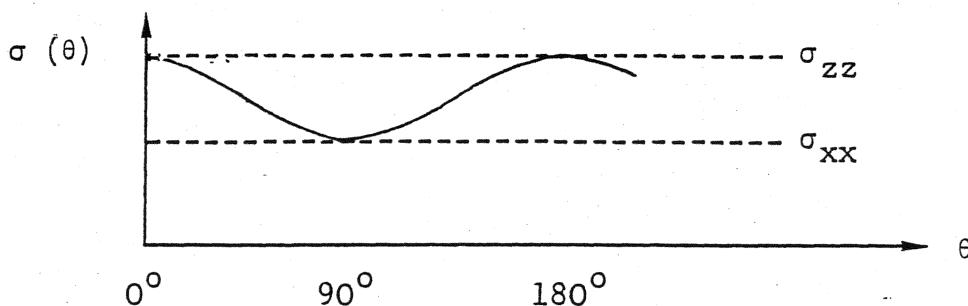
In einem Einkristall ist die Linienposition somit abhängig von  $\theta$  und  $\phi$ .

Axialer Tensor:

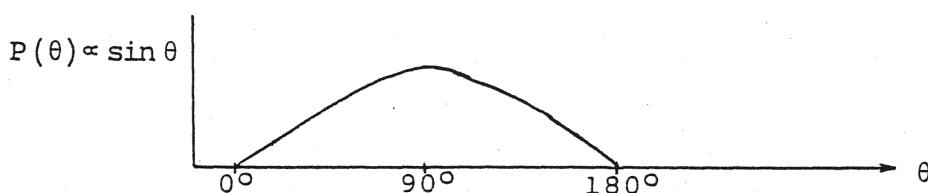
$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \quad (\text{oder } \sigma_{yy} = \sigma_{zz})$$

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

$$\boxed{\sigma(\theta) = \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) + \frac{1}{2}\cos^2 \theta(\sigma_{zz} - \sigma_{xx})}$$

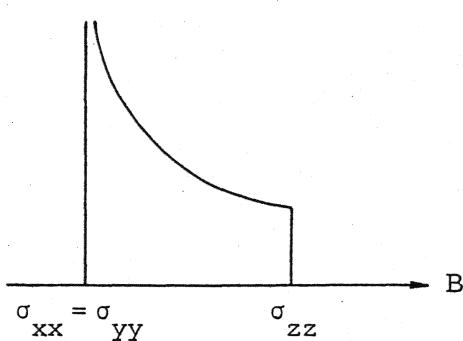
Linienform in Pulverspektren

Für die Mittelung über eine zufällige Verteilung in Pulver wird noch die Wahrscheinlichkeit der Winkellage  $\theta$  benötigt:

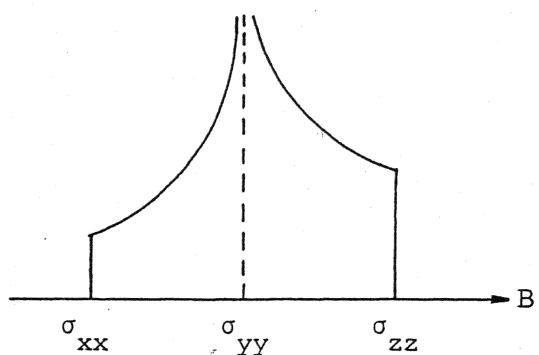


Durch Integration erhält man die folgenden Linienformen:

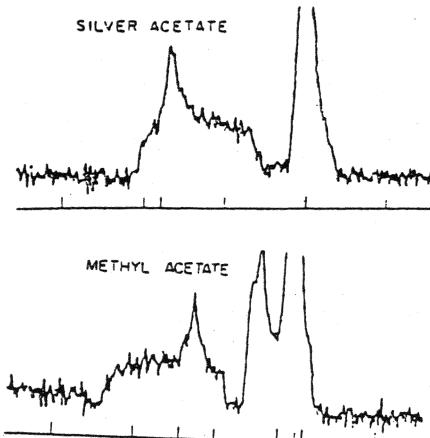
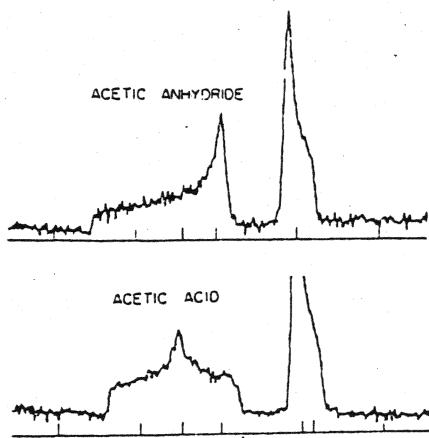
Axialsymmetrisch:



Keine Symmetrie:



### Beispiele von $^{13}\text{C}$ -Resonanz in Pulvern



Die Beispiele zeigen wiederum, dass die Anisotropie der Abschirmung von Methylgruppen- $^{13}\text{C}$  gering ist. Für den Carboxylkohlenstoff von Essigsäureanhydrid ist der Abschirmtensör fast axialsymmetrisch während er in den anderen Beispielen asymmetrisch ist.

### 10.1.4 Hochauflösende Kernresonanz im Festkörper

Ohne spezielle Vorkehrungen sind die Linien im Festkörper sowohl durch die Dipol-Wechselwirkung wie auch durch die chemische Verschiebungsanisotropie verbreitert. Es gibt jedoch Methoden mit welchen beide Verbreiterungsmechanismen eliminiert werden können, sodass recht schmale Linien erhalten werden, für Protonenresonanz ca. 100 Hz und für  $^{13}\text{C}$ -Resonanz ca. 20 Hz Linienbreite.

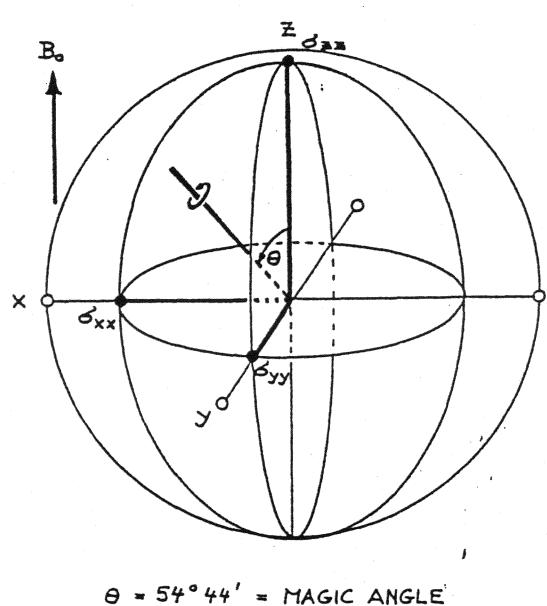
#### 1. $^{13}\text{C}$ -Resonanz

##### (a) Heteronukleare Spin-Entkopplung

Bei der  $^{13}\text{C}$  Resonanz in natürlicher Isotopenhäufigkeit (1%) ist nur heteronukleare Dipolwechselwirkung zu den Protonen wirksam. Dies kann durch heteronukleare Spin-Entkopplung eliminiert werden. Durch Anlegen eines starken Hochfrequenzfeldes (~40–60 kHz Amplitude) an die Protonen werden deren Spins transversal polarisiert, sodass die Kopplung zu den  $^{13}\text{C}$  Spins, die entlang der z-Richtung polarisiert sind, entfällt (siehe Kapitel 11). Damit bleibt nur noch die  $^{13}\text{C}$  chemische Verschiebungsanisotropie übrig.

##### (b) Magisch-Winkel Rotation

Angenommen, dass eine der Hauptachsen des chemischen Verschiebungstensors parallel zum Magnetfeld  $\vec{B}_0$  sei, so ist es möglich durch Rotation um eine Raumdiagonale sukzessive alle drei Hauptachsen in eine zum Magnetfeld parallele Richtung zu bringen:



In der zeitlichen Folge wird dann die Resonanzfrequenz bestimmt durch  
 $\sigma_{zz} \rightarrow \sigma_{yy} \rightarrow \sigma_{xx} \rightarrow \sigma_{zz} \rightarrow \dots$   
Falls die Rotation genügend rasch durchgeführt wird, so wird die mittellose Abschirmung

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

gemessen. Dies gilt nicht nur für die spezielle betrachtete Lage, sondern für eine beliebige Orientierung des Abschirmensors relativ zum Magnetfeld, sodass bei rascher Rotation nur eine einzige scharfe Linie bei

$$\bar{\omega}_0 = -\gamma(1-\sigma)B_0$$

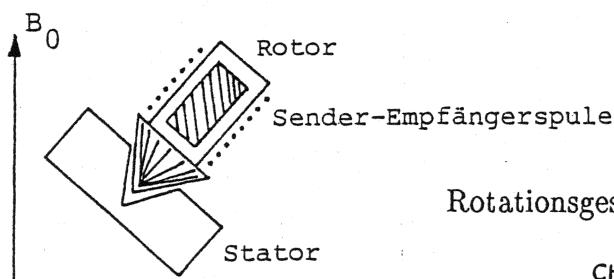
beobachtet wird.

Die Raumdiagonale hat einen Winkel  $\theta_{\text{magisch}}$  von

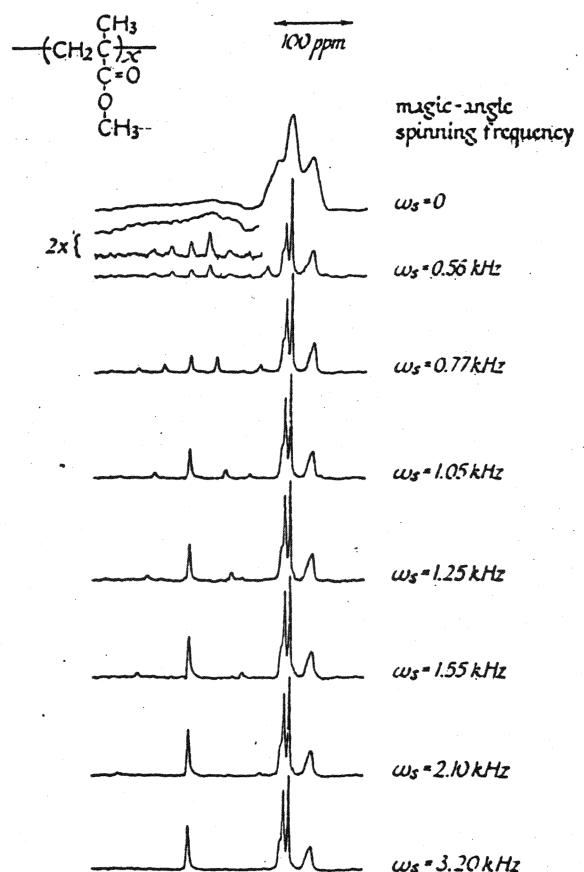
$$\theta_{\text{magisch}} = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54^\circ 44'.$$

Dieser wird der magische Winkel genannt. Durch Magisch-Winkel-Rotation kann die chemische Verschiebungs-Anisotropie eliminiert werden.

### Skizze eines Magisch-Winkel Rotors



Rotationsgeschwindigkeit: 3 – 5 kHz



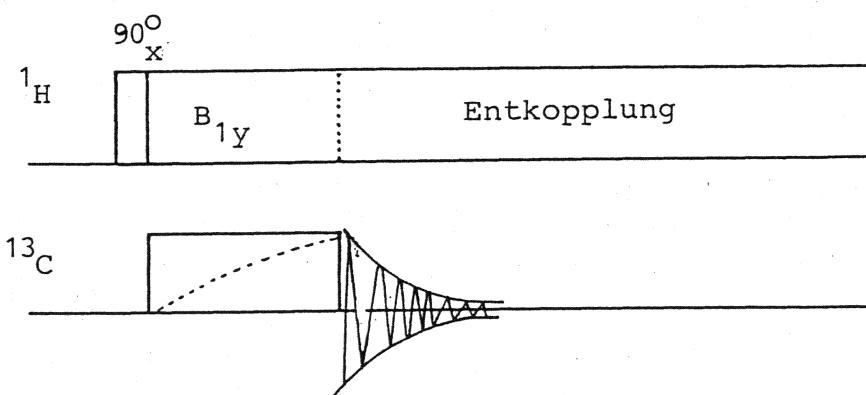
Aus der folgenden Figur von Poly(Methyl Methacrylat) ist ersichtlich, dass bei langsamer Rotation zahlreiche zusätzliche Linien (Rotationseitenbänder) auftreten, die erst bei genügend rascher Rotation verschwinden. Dies steht im Zusammenhang mit dem Modulationsindex der Resonanzfrequenz.

(c) Kreuzpolarisation

Zur Erhöhung der Signalstärke für  $^{13}\text{C}$  Resonanz wird auch im Festkörper Polarisationsübertragung verwendet ähnlich dem INEPT in Lösung. Hier benutzt man das Hartmann-Hahn Kreuzpolarisations-Verfahren. Es besteht in der gleichzeitigen Radiofrequenzeinstrahlung auf  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Kerne, sodass die Präzessionsfrequenzen um das Radiofrequenzfeld identisch werden:

$$\gamma_{\text{C}} B_1^{\text{C}} = \gamma_{\text{H}} B_1^{\text{H}}$$

Dies ist die Hartmann-Hahn Bedingung unter welcher ein Energie-erhaltender Flip-Flop-Prozess der beiden Kernsorten möglich wird. Anfänglich muss die Protonenmagnetisierung ins rotierende Koordinatensystem parallel zum Radiofrequenzfeld gebracht werden:



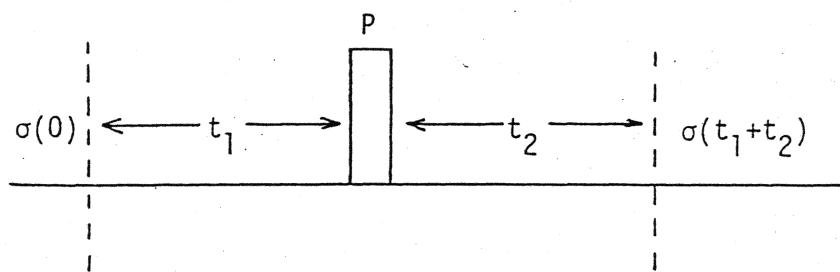
Dadurch wird die Signalstärke um einen Faktor 4 vergrössert. Während der Beobachtung werden die Protonen entkoppelt und gleichzeitig wird Magisch-Winkel-rotiert.

2. Protonen-Resonanz

Bei der Protonenresonanz wird die Dipol-Linienverbreiterung durch homonukleare Wechselwirkungen bedingt. Diese können nicht einfach durch Entkopplung mit einem starken Radiofrequenzfeld eliminiert werden, da dabei die Protonenlinien völlig gesättigt würden und kein Signal mehr beobachtbar wäre. Hier braucht es spezielle Methoden: Multi-Puls-Dipol-Entkopplung. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung hingegen kann analog wie bei  $^{13}\text{C}$  durch Magisch-Winkel-Rotation eliminiert werden.

### Multi-Puls-Dipol-Entkopplung

Multi-Puls-Dipol-Entkopplung beruht auf einer wiederholten Transformation des Hamiltonoperators durch Radiofrequenzpulse, sodass der mittlere Hamiltonoperator die gewünschte Form erhält. Im vorliegenden Fall soll die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verschwinden. Hingegen soll die chemische Verschiebung übrigbleiben, sodass die verschiedenen Protonenpositionen unterschieden werden können. Betrachten wir hier den Fall eines mittleren Hamiltonoperators für einen einzigen Puls:



$$\begin{aligned}
 \hat{\sigma}(t_1 + t_2) &= e^{-i\hat{\mathcal{H}}t_2} \hat{P} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t_1} \hat{\sigma}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}t_1} \hat{P}^{-1} e^{i\hat{\mathcal{H}}t_2} \\
 &= e^{-i\hat{\mathcal{H}}t_2} \underbrace{\hat{P} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t_1} \hat{P}^{-1}}_{\hat{\sigma}(0)} \underbrace{\hat{P} e^{i\hat{\mathcal{H}}t_1} \hat{P}^{-1}}_{e^{i\hat{\mathcal{H}}t_2}} e^{i\hat{\mathcal{H}}t_2} \\
 &\quad \underbrace{-i \hat{P} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}^{-1} t_1}_{\text{*})} \quad \underbrace{i \hat{P} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}^{-1} t_1}_{\text{*})} \\
 &\simeq e^{-i(\hat{\mathcal{H}}t_2 + \hat{P} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}^{-1} t_1)} \quad \simeq e^{i(\hat{\mathcal{H}}t_2 + \hat{P} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}^{-1} t_1)}
 \end{aligned}$$

$$\hat{\sigma}(t_1 + t_2) \simeq e^{-i\hat{\mathcal{H}}(t_1 + t_2)} \tilde{\sigma}(0) e^{i\hat{\mathcal{H}}(t_1 + t_2)}$$

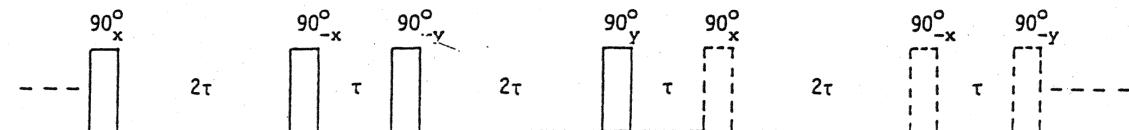
$$\text{mit } \tilde{\sigma}(0) = \hat{P} \hat{\sigma}(0) \hat{P}^{-1}$$

\*.) Bei diesem Schritt werden höhere Terme vernachlässigt, die durch die Nichtvertauschbarkeit von  $\hat{\mathcal{H}}$  und  $\hat{P} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}^{-1}$  bedingt sind. Dies ist erlaubt, falls  $t_1$  und  $t_2$  genügend kurz sind.

und mit dem mittleren Hamiltonoperator  $\overline{\mathcal{H}}$

$$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{t_1+t_2} (\hat{\mathcal{H}} t_2 + \hat{P} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}^{-1} t_1)$$

Für Dipol-Entkopplung kann zum Beispiel die WAHUHA-Sequenz angewandt werden:



Dabei transformieren der Dipol-Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_D = b_{12}[3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \overrightarrow{I}_1 \overrightarrow{I}_2]$$

WAHUHA Multipuls-Mittelung des Hamiltonoperators

und der Zeeman Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = \Omega_1 \hat{I}_{1z} + \Omega_2 \hat{I}_{2z}$$

folgendermassen:

Zeeman Hamilton-operator	Dipolarer Hamilton-operator
$(\Omega I_z)$	$b_{12}[3I_{1x}I_{2x}-T_1T_2]$
$x$	
$r_1=2\tau$	$\Omega I_y$
$-x$	$b_{12}[3I_{1y}I_{2y}-T_1T_2]$
$r_2=\tau$	$\Omega I_z$
$-y$	$b_{12}[3I_{1z}I_{2z}-T_1T_2]$
$r_3=2\tau$	$\Omega I_x$
$y$	$b_{12}[3I_{1x}I_{2x}-T_1T_2]$
$r_4=\tau$	$\Omega I_z$
$-$	$b_{12}[3I_{1z}I_{2z}-T_1T_2]$
$\tilde{\mathcal{H}}_1 = P_4 P_3 \mathcal{H} P_2^{-1} P_1^{-1} P_4^{-1}$	
$\tilde{\mathcal{H}}_2 = P_4 P_3 \mathcal{H} P_3^{-1} P_4^{-1}$	
$\tilde{\mathcal{H}}_3 = P_4 \mathcal{H} P_4^{-1}$	
$\tilde{\mathcal{H}}_4 = \mathcal{H}$	
$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{1}{k} \sum_k n_k \tilde{\mathcal{H}}_k$	$\Omega \frac{1}{3}(I_x+I_y+I_z)$

WAHUHA Multipuls-Mittelung des Hamiltonoperators

	Zeeman Hamilton- operator	Dipolarer Hamilton- operator
$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}$	$(\Omega I_z)$	$b_{12}[3I_{1z}I_{2z} - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2]$
$\tilde{\mathcal{H}}_1 = P_4 P_3 P_2 \mathcal{H} P_2^{-1} P_3^{-1} P_4^{-1}$	$\tau_1 = 2\tau$	$\Omega I_y$
$\tilde{\mathcal{H}}_2 = P_4 P_3 \mathcal{H} P_3^{-1} P_4^{-1}$	$\tau_2 = \tau$	$\Omega I_z$
$\tilde{\mathcal{H}}_3 = P_4 \mathcal{H} P_4^{-1}$	$\tau_3 = 2\tau$	$\Omega I_x$
$\tilde{\mathcal{H}}_4 = \mathcal{H}$	$\tau_4 = \tau$	$\Omega I_z$
$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{\sum_k \tau_k} \cdot \sum_k \tau_k \tilde{\mathcal{H}}_k$	$\Omega \frac{1}{3}(I_x + I_y + I_z)$	0

↓

t

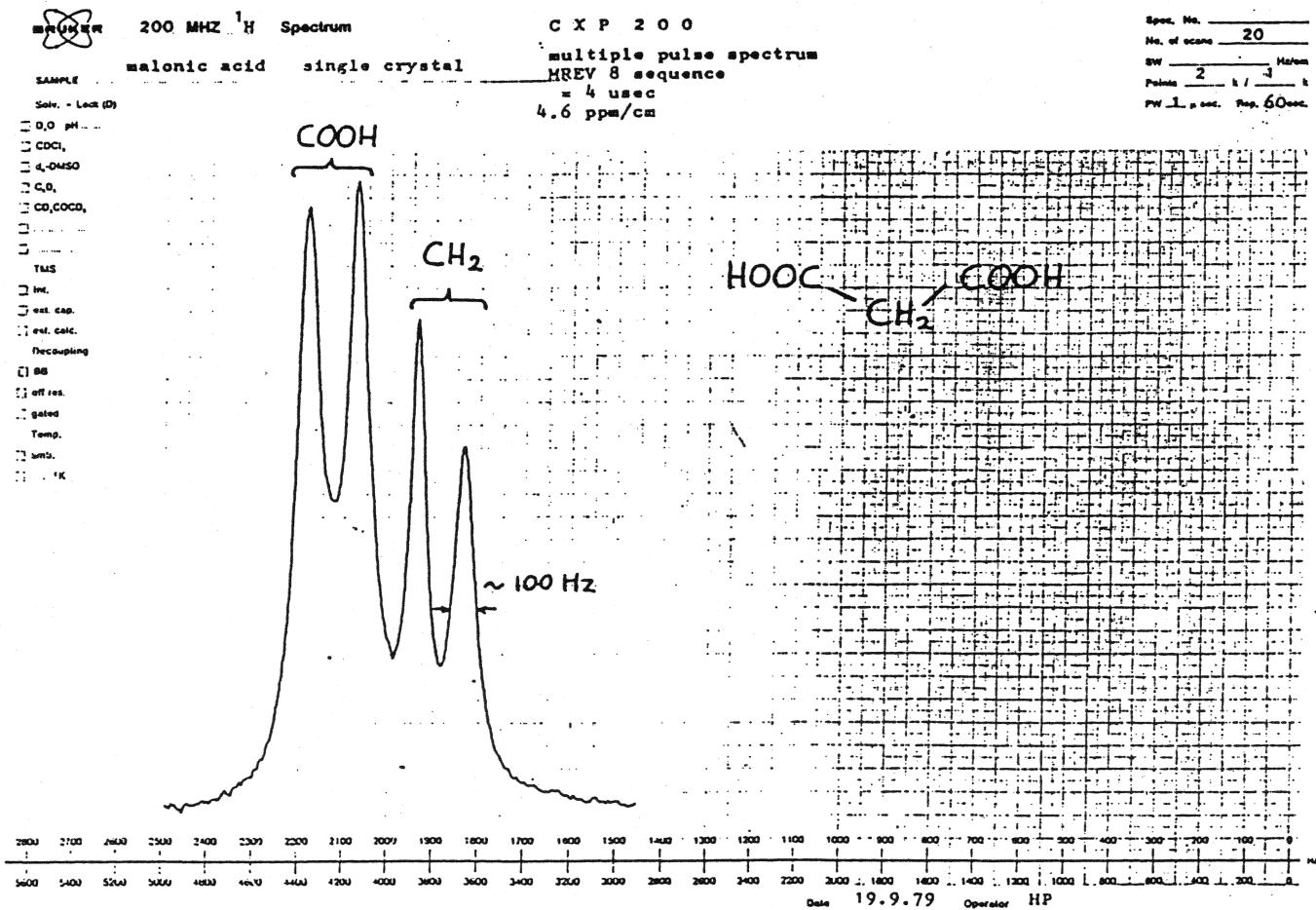
y →

Der mittlere Dipol-Hamiltonoperator verschwindet somit, während der mittlere Zeeman-Hamiltonoperator auf  $1/\sqrt{3}$  skaliert wird. Dabei ist zu beachten, dass der Operator  $[\hat{I}_{1x} + \hat{I}_{1y} + \hat{I}_{1z}]$  einem Operator entlang der Magisch-Winkel-Richtung der Länge  $\sqrt{3} \hat{I}_{1MA}$  entspricht, wobei  $\hat{I}_{1MA}$  gleich normiert ist wie  $\hat{I}_{1z}$ . Somit erhält man insgesamt einen mittleren Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Omega_1 \hat{I}_{1MA} + \frac{1}{\sqrt{3}} \Omega_2 \hat{I}_{2MA}.$$

Durch stroboskopische Abtastung des Signals mit einem Abtastwert pro Periode der Sequenz wird ein 'freier' Induktionszerfall erhalten, der zu einem Spektrum Fourier-transformiert werden kann.

Mit dieser und mit komplizierteren Sequenzen können Protonenresonanz-Linienbreiten von ca. 100 Hz erhalten werden, während das Dipol-gekoppelte Spektrum eine Linienbreite von 10–100 kHz haben kann.



## 10.2 Kernresonanz in flüssigen Kristallen

### Literatur:

J.W. Emsley and J.C. Lindon, NMR Spectroscopy using liquid crystal solvents, Pergamon Press, Oxford (1975).

J. Bulthuis, NMR in liquid crystalline solvents, Rodopi N.V., Amsterdam (1974).

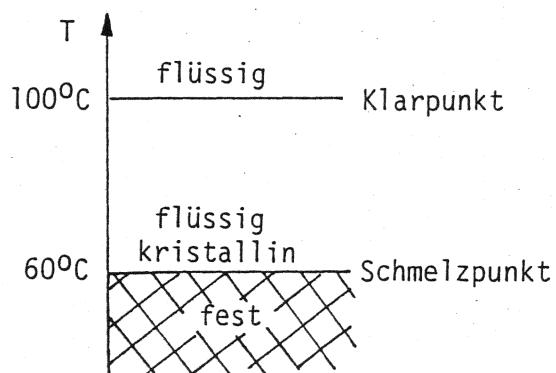
S. Meiboom and S.C. Snyder, Nuclear magnetic resonance in liquid crystals, Science, Vol.162, 1337–1345 (1968).

G.W. Gray and P.A. Winser, Liquid crystals and plastic crystals,  
Vol.1, Preparation and application,  
Vol.2, Physical properties,  
Halsted Press (1974).

G.H. Brown, Advances in liquid crystals, Vol.1.

Gewisse organische Verbindungen besitzen oberhalb ihres Schmelzpunktes eine anisotrope flüssige Phase, wobei die Moleküle lokal eine Ordnung aufweisen. Folgende Eigenschaften werden dabei beobachtet:

- trübe Flüssigkeit
- optisch doppelbrechend
- relativ viskos
- komplizierte NMR Spektren



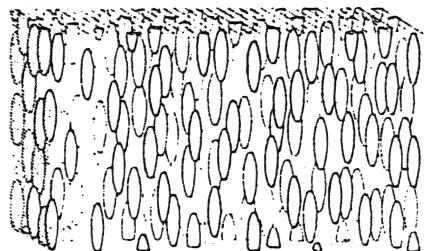
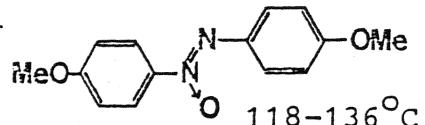
### Struktur flüssiger Kristalle

Es gibt drei wichtige Arten von flüssigen Kristallen:

#### 1. Nematische Struktur

- die Molekülachsen sind lokal parallel orientiert
- sonst keine Ordnung.
- lokale Domäne-Bildung

Beim Anlegen eines Magnetfeldes ( $B \geq 0.1$  T) richten sich alle Moleküle parallel zum Magnetfeld aus.



Andere molekulare Strukturen mit nematischer Phase:

mögliche Brücken:

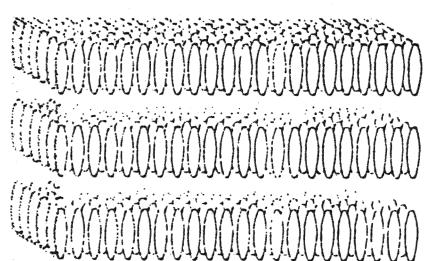
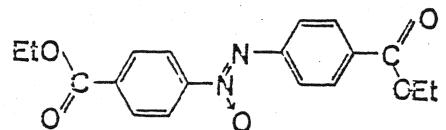
- N = N -
- CH = CH -
- CH = N -
- C ≡ C -

andere Substituenten:

- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> CH<sub>3</sub>
- O - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> CH<sub>3</sub>
- CN
- NO<sub>2</sub>

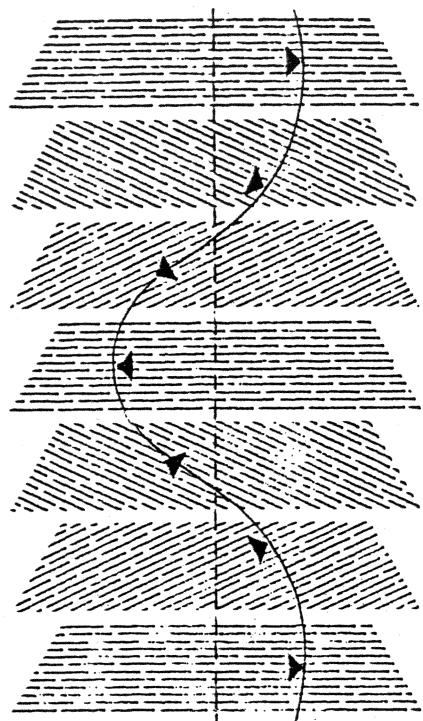
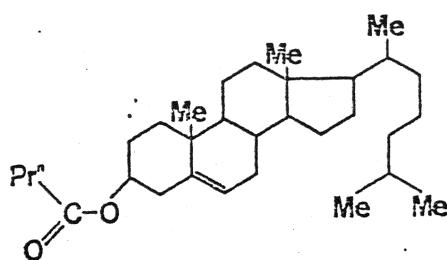
#### 2. Smektische Struktur

- Molekülachsen sind parallel
- Schwerpunkte in einer Ebene
- hohe Viskosität



#### 3. Cholesterische Struktur

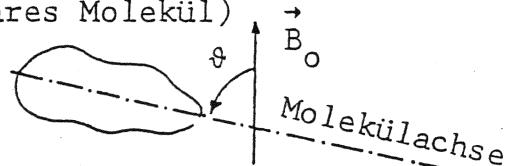
- Molekülachsen parallel in jeder Ebene
- spiralförmige Änderung zwischen den Ebenen
- starke Drehung von polarisiertem Licht.



Zahlreiche Verbindungen besitzen mehrere verschiedene flüssigkristalline Phasen.

Die Orientierung der Moleküle ist im allgemeinen keine vollständige. Sie wird durch die sogenannten Orientierungsparameter charakterisiert. Im einfachsten Fall genügt ein einziger Parameter  $S$  (z.B. für ein lineares Molekül)

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$



$\langle \dots \rangle$  bedeutet den zeitlichen Mittelwert über die anisotrope molekulare Bewegung.  $\theta$  ist der Winkel zwischen einer Molekülachse und der ausgezeichneten Raumrichtung (optische Achse). Die optische Achse fällt i.A. mit dem Magnetfeld zusammen.

$S = 0$  : isotrope Bewegung, gleiche Wahrscheinlichkeit für alle Richtungen.

$S = 1$  : Achse parallel zur optischen Achse,  $\theta = 0$ .

$S = -\frac{1}{2}$ : Achse senkrecht zur optischen Achse,  $\theta = \pi/2$ .

Typische Werte für flüssige Kristalle:  $S = 0.3 - 0.9$ .

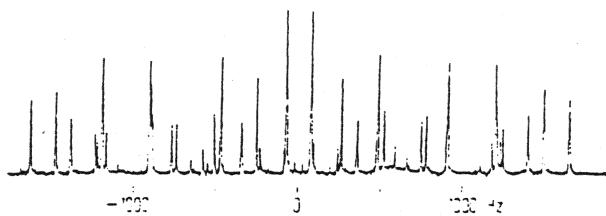
### 10.2.1 Kernresonanz in nematischen Lösungen

Werden kleine Moleküle in einem nematischen Kristall gelöst, so werden sie ebenfalls schwach orientiert.

Beispiel: Benzol

Orientierung:

$S = 0.05 - 0.1$



Benzol in nematischer Lösung bei 100 MHz und  $50^\circ\text{C}$ .

Es resultiert ein sehr komplexes Spektrum bedingt durch die nicht vollständige Ausmittelung der Dipol-Wechselwirkung.

Hamiltonoperator:

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_z \rangle + \langle \hat{H}_{II} \rangle + \langle \hat{H}_D \rangle$$

Die Anisotropie der Zeemanwechselwirkung  $\hat{H}_z$  und der "skalaren" Spin-Spin-Wechselwirkung  $\hat{H}_{II}$  kann oft vernachlässigt werden.

$$\langle \hat{H}_D \rangle = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i < k} \sum_{r_{ik}} \hbar^2 \gamma_i \gamma_k \left\langle \frac{1}{3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) \right\rangle \{ \hat{I}_{iz} \hat{I}_{kz} + \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \hat{I}_i^+ \hat{I}_k^- - \frac{1}{4} \hat{I}_i^- \hat{I}_k^+ \right\},$$

wobei die Summe über alle Kernpaare der Lösung geht. Wegen der freien Beweglichkeit der Moleküle gegeneinander verschwindet der Mittelwert der intermolekularen Wechselwirkungen und es bleiben nur die intramolekularen Wechselwirkungen:

$$\langle \hat{H}_D \rangle = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i < k} \sum_{r_{ik}} \left( \text{INTRA} \right) \frac{1}{3} \hbar^2 \gamma_i \gamma_k \underbrace{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ik})}_{- 2 S_{ik}} \\ \{ \hat{I}_{iz} \hat{I}_{kz} - \frac{1}{4} \hat{I}_i^+ \hat{I}_k^- - \frac{1}{4} \hat{I}_i^- \hat{I}_k^+ \}$$

Gegenüber einem fest orientierten Molekül mit  $\theta_{ik} = 0$  erhält man eine um den Faktor  $S_{ik}$  reduzierte Dipol-Kopplung. Wegen der verschwindenden intermolekularen Wechselwirkung erhält man scharfe Linien.

Falls alle Werte der Orientierungsparameter  $S_{ik}$  bekannt sind, können die Kernabstände  $r_{ik}$  durch Analyse der Spektren in nematischer Phase bestimmt werden. Es sind nicht alle  $S_{ik}$  eines Moleküls unabhängig:

Unabhängige Orientierungsparameter

Symmetrie des Moleküls	Anzahl unabh. S-Werte
$C_\infty$	1
$C_{2v}$	2
$C_s, C_2$	3
keine Symmetrie	5

Aus dem experimentellen Spektrum können nur die Größen  $S_{ik}/r_{ik}^3$  bestimmt werden. Damit sowohl die unabhängigen Orientierungsparameter S wie auch die unabhängigen geometrischen Parameter bestimmt werden können, muss folgende Ungleichung erfüllt sein:

$$N_{ik} \geq N_S + N_G - 1$$

$N_{ik}$  = Anzahl der inäquivalenten Kopplungen im Spektrum

$N_S$  = Anzahl der unabhängigen S-Werte

$N_G$  = Anzahl der geometrischen Parameter des Moleküls

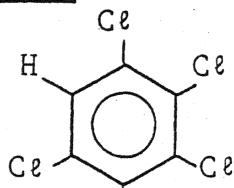
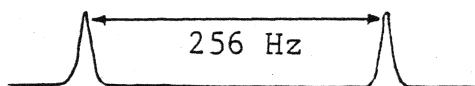
Beispiele:

	$N_{ik}$	$N_S$	$N_G$
Benzol	3	1	1
Cyclopropan	3	1	2
Aethylen	3	2	2

Beispiele von Spektren partiell orientierter Moleküle:

1.  $A_2$ -System:

1,2,3,5-Tetrachlorbenzol

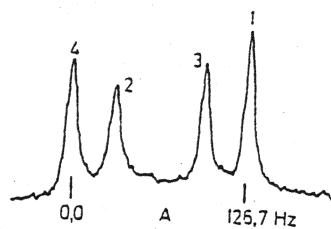
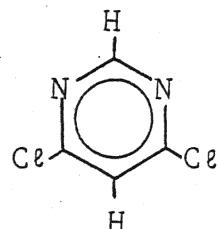


Für eine feste Orientierung mit  $\theta = 0$  würde man eine Aufspaltung von  $\Delta f = 4.6$  kHz erhalten

→ Orientierungsparameter  $S_{HH} = 0.056$

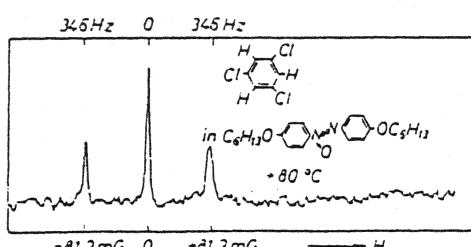
2. AB-System:

4,6-Dichlorpyrimidin



3.  $A_3$ -System:

1,3,5 Trichlorbenzol



mit  $S_Z = -0.083$

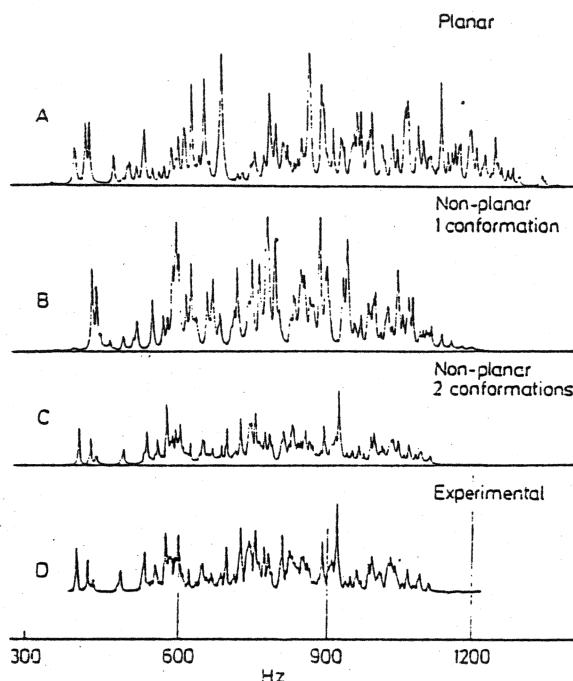
4. Cyclobutan:

Fig. 31. Proton magnetic resonance spectra of cyclobutane in a nematic solvent [10]. (A), (B) and (C) are the calculated spectra for the molecular structures indicated. (D) is the experimental spectrum. Only half of the symmetrical spectra is shown. (Reproduced from Science 152, 1337 (1968). Copyright (1968) by the American Association for the Advancement of Science. Reprinted by permission of the copyright owner and the authors)

Table 34. Structure of cyclobutane [10, 34]

Parameter	Value obtained from NMR data	Value obtained from electron diffraction data [107]
C-C bond length	1.548 Å (assumed)	$1.548 \pm 0.003$ Å
C-H bond length	$1.171 \pm 0.02$ Å	$1.092 \pm 0.010$ Å
$\angle HCH$	$108.5 \pm 2^\circ$	$110^\circ$
Dihedral angle	$35 \pm 2^\circ (\approx 28^\circ)^b$	$35^\circ$
methylenes tilt <sup>a</sup> angle	$2.5 \pm 2^\circ$	$0^\circ$ (assumed)

<sup>a</sup> The angle between the bisector of  $\angle HCH$  and the plane through the nearest carbon atoms. The tilt-direction corresponds to an increase in the distance between the axial protons on the same side of the ring.

<sup>b</sup> Recent results [10].

Beachte: Es können damit nur Verhältnisse von Kernabständen bestimmt werden!

### 10.3 ESR IN FESTKÖRPERN

Es treten hier folgende anisotrope Effekte auf:

1. Anisotroper g-Faktor:  $\rightarrow$  g-Tensor

Der Elektronenspin-Zeeman Term enthält hier den g-Tensor anstelle des g-Faktors.

$$\text{isotrop} \quad \hat{\mathcal{H}}_z = g \beta \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}$$

$$\text{anisotrop} \quad \hat{\mathcal{H}}_z = \beta \hat{\vec{S}} \underset{=}^{\hat{\vec{g}}} \vec{B}$$

Die Anisotropie röhrt von der Wechselwirkung des Bahndrehimpulses  $\hat{\vec{L}}$  des Elektrons mit dem Magnetfeld her. Da der Bahndrehimpuls  $\hat{\vec{L}}$  starr mit dem Molekül verbunden ist, ist diese Wechselwirkung von der Orientierung des Moleküls abhängig.

Die beiden Zeeman-Terme des Hamiltonoperators

$$\hat{\mathcal{H}}_z = \beta \hat{\vec{L}} \cdot \vec{B} + g \beta \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B} + \xi \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \quad \xi = \text{Spin-Bahn Kopplungs- konstante}$$

können durch Integration über die Elektronenortskoordinaten zum effektiven Spinhamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_z^S = \beta \hat{\vec{S}} \underset{=}^{\hat{\vec{g}}} \vec{B}$$

reduziert werden.  $\underline{g}$  enthält damit auch einen möglichen Beitrag des Bahndrehimpulses. Dieser Beitrag wird i.A. anisotrop sein.

Bei Molekülen mit nicht entartetem Grundzustand ist der Erwartungswert des Bahndrehimpulses verschwindend klein, entsprechend auch die Anisotropie des g-Tensors.

Bei organischen Radikalen ist deshalb die Anisotropie von  $\underline{g}$  klein, bei Übergangsmetallkomplexen kann sie jedoch bedeutend sein.

2. Anisotrope Hyperfein-Kopplung:  $\rightarrow$  Hyperfeinkopplungstensor  $\underline{\underline{a}}$

$$\text{isotrop} \quad \hat{\mathcal{H}}_a = \hbar 2\pi a \hat{\vec{S}} \underset{=}^{\vec{\vec{I}}} \vec{I} \quad \text{anisotrop} \quad \hat{\mathcal{H}}_a = \hbar 2\pi \hat{\vec{S}} \underset{=}^{\vec{\vec{I}}} \vec{I}$$

Die Anisotropie röhrt her von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Sie ist abhängig von der Lage des Moleküls bezüglich dem Magnetfeld. Dieser Effekt ist von Bedeutung in organischen Radikalen.

3. Anisotrope Elektron-Elektron Wechselwirkung:  $\rightarrow$  Nullfeld-

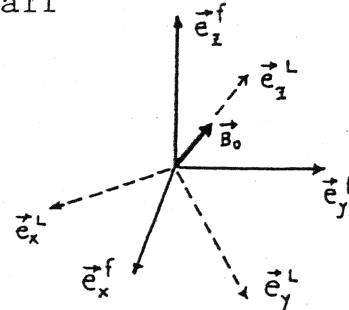
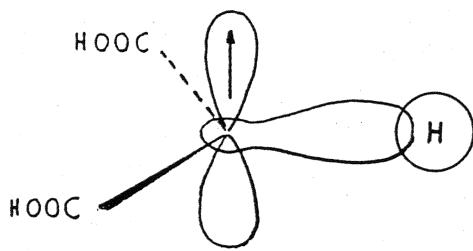
$$\text{Aufspaltungstensor } \underline{\underline{D}} \quad \hat{\mathcal{H}}_D = \hat{\vec{S}} \underset{=}^{\vec{\vec{D}}} \hat{\vec{S}} \quad \hat{\vec{S}} = \sum_i \hat{\vec{S}}_i$$

Dieser Term ist nur von Bedeutung in Molekülen, bei welchen mehr als ein Elektron im Spin-Hamiltonoperator berücksichtigt werden muss. Er stellt die Elektron-Elektron Dipolwechselwirkung dar und spielt eine Rolle in Triplett-Zuständen organischer Moleküle und in Übergangsmetallkomplexen.

### 10.3.1 Anisotrope Hyperfeinkopplungen in organischen Radikalen

Es soll hier nur ein Zweispinsystem behandelt werden:  
1 Elektron, 1 Kern.

Beispiel: Malonsäure-Radikal, erhalten durch  $\gamma$ -Bestrahlung von Malonsäure-Einkristall



$\vec{e}_x^f, \vec{e}_y^f, \vec{e}_z^f$  = Molekülsystem

$\vec{e}_x^L, \vec{e}_y^L, \vec{e}_z^L$  = Laborsystem

Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \underset{\equiv}{=} g \vec{B}_0 + \hbar 2\pi \underset{\equiv}{=} S \underset{\equiv}{=} a \vec{I} - \gamma \hbar \underset{\equiv}{=} (1-\sigma) \vec{B}_0$$

Vereinfachende Annahmen:

- $g$  isotrop (in organischen Radikalen erlaubt)
- Zeeman-Wechselwirkung der Kerne vernachlässigbar (bei  $B_0 = 0.3$  T ist dies erlaubt)
- Zeeman-Wechselwirkung der Elektronen viel stärker als die Hyperfein-Wechselwirkung (Störungsrechnung erster Ordnung unter Verwendung der Eigenfunktionen des Elektron-Zeeman-Terms). D.h. der Elektronenspin ist entlang der Magnetfeldachse polarisiert, transversale Komponenten von  $\vec{S}$  können vernachlässigt werden.

Hamiltonoperator im Laborsystem ( $\vec{e}_z^L \parallel \vec{B}_0$ ) :

$$\hat{H} = g \beta \hat{S}_z B_0 + \hbar 2\pi (0,0, \hat{S}_z) \underset{\equiv}{=} a^L \vec{I} .$$

Dabei erhält man  $a^L$  aus  $a^D$  durch Transformationen vom Hauptachsensystem ins Molekülsystem und endlich ins Laborsystem:

$$\underset{\equiv}{=} a^L = \hbar 2\pi T(1) T(2) a^D T(2)^{-1} T(1)^{-1} .$$

Der Ausdruck  $(0,0, \hat{S}_z) \underset{\equiv}{=} a^L$  kann dabei aufgefasst werden als ein Zusatzfeld am Ort des Kerns, bedingt durch die zwei möglichen Elektronenspinpolarisierungen  $m_S = \pm \frac{1}{2}$

$$\gamma \vec{B}_e^\pm = \mp \pi (a_{31}^L, a_{32}^L, a_{33}^L) .$$

Der Kernspin ist entlang diesem Feld polarisiert. Dies bedingt die folgenden Energie-Eigenwerte

$$E(\pm \frac{1}{2}, m_I) = \pm \frac{1}{2} g \beta B_0 \mp \gamma \hbar |B_e| m_I$$

$$m_I = -I, \dots, +I$$

mit

$$\gamma |B_e| = \pi \sqrt{a_{31}^L{}^2 + a_{32}^L{}^2 + a_{33}^L{}^2}$$

Bei den erlaubten Elektronenspin-Uebergängen bleibt  $m_I$  invariant

$$\Delta E_{m_I} = E(\frac{1}{2}, m_I) - E(-\frac{1}{2}, m_I) = g\beta B_0 - 2\gamma h |B_e| m_I$$

Für  $I = \frac{1}{2}$  erhält man damit zwei ESR Uebergänge im Abstand  $\Delta\omega$

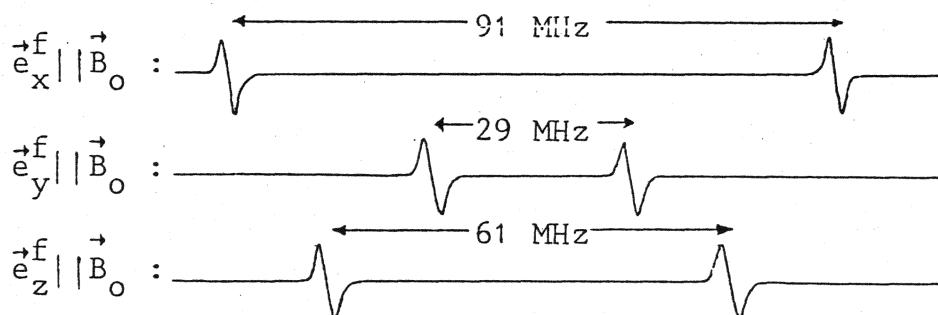
$$\Delta\omega = 2\gamma |B_e| = 2\pi \sqrt{a_{31}^L{}^2 + a_{32}^L{}^2 + a_{33}^L{}^2}$$

Durch Rotation des Moleküls gegenüber dem Magnetfeld kann der ganze Hyperfeinkopplungstensor im Molekülsystem,  $\underline{\underline{a}}_f$ , abgetastet werden; insbesondere erhält man für die speziellen molekularen Lagen

$$\vec{e}_x^f || \vec{B}_0 : \Delta\omega_x = 2\pi \sqrt{a_{11}^f{}^2 + a_{12}^f{}^2 + a_{13}^f{}^2}$$

$$\vec{e}_y^f || \vec{B}_0 : \Delta\omega_y = 2\pi \sqrt{a_{21}^f{}^2 + a_{22}^f{}^2 + a_{23}^f{}^2}$$

$$\vec{e}_z^f || \vec{B}_0 : \Delta\omega_z = 2\pi \sqrt{a_{31}^f{}^2 + a_{32}^f{}^2 + a_{33}^f{}^2}$$



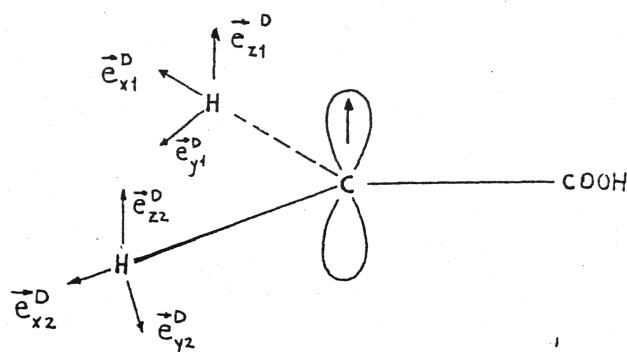
### Anwendung der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung:

- Bestimmung der Molekülsymmetrie
- Bestimmung der Molekülgeometrie
- Moleküllage im Kristallgitter

### Beispiele:

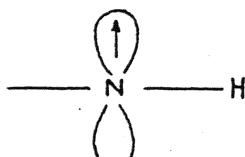
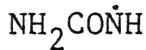
#### 1. Bindungswinkel im Radikal $\text{CH}_2\text{-COOH}$

(erzeugt durch Bestrahlen von Malonsäure)



Es wird angenommen, dass die Hauptachsen  $\vec{e}_{x_1}^D$  und  $\vec{e}_{x_2}^D$  des Hyperfeinkopplungstensors parallel der C-H Bindungen liegen. Somit kann durch Ausmessung der Hyperfeinwechselwirkung und Bestimmung des Winkels ( $\vec{e}_{x_1}^D, \vec{e}_{x_2}^D$ ) der Bindungswinkel  $\alpha$  (HCH) zu  $116^\circ \pm 5^\circ$  bestimmt werden.

## 2. Symmetrie des Kopplungstensors im Harnstoff-Radikal



Die Hyperfeinkopplung zum Stickstoffkern sollte zylindersymmetrisch sein, falls das ungepaarte Elektron sich in einem  $2p_z$ -Orbital befindet. Die Kopplung zum Proton sollte hingegen keine Symmetrie zeigen.

Folgende Werte wurden experimentell gefunden:

$$\begin{array}{ll} a_{11}^D(N) = 4.2 \text{ MHz} & a_{11}^D(H) = -60 \text{ MHz} \\ a_{22}^D(N) = 62 \text{ MHz} & a_{22}^D(H) = -38 \text{ MHz} \\ a_{33}^D(N) = 3.4 \text{ MHz} & a_{33}^D(H) = -3.2 \text{ MHz} \end{array}$$

mit identischen Hauptachsensystemen. Daraus folgt, dass die 2-Achse mit der Symmetriearchse des  $2p_z$ -Orbitals zusammenfallen muss.

## 10.4 ELEKTRISCHE KERNQUADRUPOL-RESONANZ

### Literatur:

E.A.C. Lucken, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press (1969)

G.A. Semin et al., "Nuclear Quadrupole Resonance in Chemistry", J. Wiley (1975)

Für Kerne mit einer nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung ist die potentielle Energie abhängig von der Orientierung des Kerns bezüglich einem inhomogenen elektrischen Feld. Nur Kerne mit einer Spinquantenzahl  $I \geq 1$  haben eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung (siehe auch Kapitel 6.1).

Die potentielle Energie eines Kerns mit der Ladungsdichte  $\rho(\vec{r})$  in einem elektrischen Feld mit Potential  $V(\vec{r})$ , verursacht durch Elektronen und Nachbarkerne, ist

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

Mit einer Taylorentwicklung des Potentials erhält man

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

elektrostatische Energie  $E^{(0)} = 0$

elektrische Quadrupolenergie  $E^{(2)}$

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\vec{r}) d\tau \text{ mit } V_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} V(\vec{r}) |_{\vec{r}=0}$$

Es ist nun bequem, die Größen  $Q_{\alpha\beta}$  einzuführen:

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

Damit erhält man für  $E^{(2)}$ :

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{6} [V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}] \int r^2 \rho(\vec{r}) d\tau$$

Der letzte Term ist im Ladungs-freien Raum gleich Null.

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

klassische elektrische Quadrupolenergie.

Im quantenmechanischen Fall muss  $Q_{\alpha\beta}$  ersetzt werden durch  $\hat{Q}_{\alpha\beta}$

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

$\hat{\rho}(\vec{r})$  = Ladungsdichteoperator des Kerns.

$\hat{Q}_{\alpha\beta}$  ist ein irreduzibler Tensoroperator 2. Stufe, der gemäss dem Wigner-Eckart-Theorem in allgemeiner Form z.B. durch Clebsch-Gordan Koeffizienten oder durch Spinoperatoren ausgedrückt werden kann:

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ \frac{3}{2} (\hat{I}_{\alpha} \hat{I}_{\beta} + \hat{I}_{\beta} \hat{I}_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 \right]$$

Es ist interessant, dass dabei nur eine einzige Konstante,  $Q$  = Kernquadrupolmoment, eingeht. Der Grund dafür ist, dass die Ladungsverteilung des Kerns in einem Zustand mit definiertem Drehimpuls (Kernspin) rotationssymmetrisch ist.

Für Details: siehe Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Chapter 6.

Es soll nun das Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradiententensors  $V$  gewählt werden:

$$V_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} V_{\alpha\alpha}$$

Dann gilt für die Energie:

$$\hat{J}_Q = \frac{1}{6} (V_{xx} \hat{Q}_{xx} + V_{yy} \hat{Q}_{yy} + V_{zz} \hat{Q}_{zz})$$

$$= \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx} (3\hat{I}_x^2 - \hat{I}^2) + V_{yy} (3\hat{I}_y^2 - \hat{I}^2) + V_{zz} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)]$$

Benutzt man noch die Beziehung  $\sum_{\alpha} v_{\alpha\alpha} = 0$ , so erhält man

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [v_{zz}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + (v_{xx} - v_{yy})(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)]$$

und mit den Abkürzungen

$$v_{zz} = eq = \text{Elektrischer Feldgradient}$$

$$\frac{v_{xx} - v_{yy}}{v_{zz}} = \eta = \text{Asymmetrie-Parameter}$$

$$\boxed{\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)]}$$

Hamiltonoperator der Kernquadrupolwechselwirkung.

Für ein rotationssymmetrisches Feld gilt  $\eta = 0$ .

#### 10.4.1 Reine Quadrupol-Resonanz

Es wird hier kein Magnetfeld benötigt. Ein Kern mit der Spinquantenzahl  $I$  hat auch hier  $2I+1$  mögliche Energiezustände, zwischen denen magnetische Übergänge mit der Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  erzeugt werden.

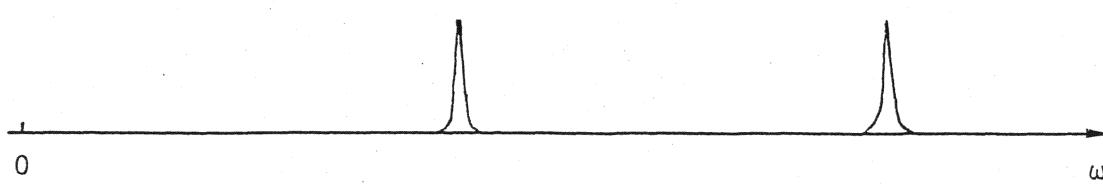
Annahme:  $\eta = 0$  :  $\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)$

$$\boxed{E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1))} \quad \text{mit } m = -I, \dots, +I$$

d.h. je zwei Zustände  $m = \pm |m|$  sind entartet ausser für  $m = 0$ !

Beispiel:  $I = \frac{5}{2}$  (z.B.  $^{17}\text{O}$ )

$m = \pm \frac{5}{2}$	$3m^2 - I(I+1) = 10$
$m = \pm \frac{3}{2}$	$3m^2 - I(I+1) = -2$
$m = \pm \frac{1}{2}$	$3m^2 - I(I+1) = -8$



$$\frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{hI(2I-1)}$$

$$3 \frac{e^2 q Q}{hI(2I-1)}$$

Typische Quadrupolresonanzfrequenzen:

Kern	Kernspin	Frequenzbereich
$^2\text{D}$	1	0 - 200 kHz
$^{14}\text{N}$	1	0 - 5 MHz
$^{35}\text{Cl}$	$3/2$	25 - 45 MHz
$^{37}\text{Cl}$	$3/2$	20 - 35 MHz
$^{79}\text{Br}$	$3/2$	150 - 300 MHz
$^{81}\text{Br}$	$3/2$	100 - 250 MHz
$^{127}\text{J}$	$5/2$	170 - 230 MHz 340 - 460 MHz

eq und somit die Resonanzfrequenz ist ein Mass für den elektrischen Feldgradienten am Ort des betreffenden Kerns.

Unter dem Einfluss des Asymmetrieparameters  $\eta$  wird die  $+m$  Entartung für ganzzahligen Spin aufgehoben, nicht jedoch für halbzahligem Spin (Kramers-Entartung). Somit ergeben sich folgende Spektren für  $\eta \neq 0$ :

$I = 1$  : Zwei Linien mit

$$\omega = \frac{3e^2 Qq}{4\hbar} \left(1 \pm \frac{\eta}{3}\right) ;$$

für grosses  $\eta$  kann auch der Doppelquantenübergang beobachtet werden:

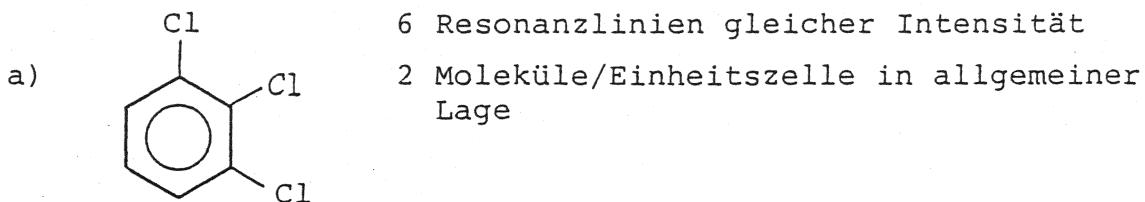
$$\omega_2 = \frac{e^2 Qq}{2\hbar} \eta .$$

$I = \frac{3}{2}$  : Nur eine Linie, unabhängig von  $\eta$ .

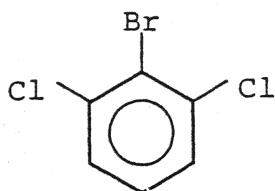
Anwendungen von Kernquadrupolresonanz1. Bestimmung der molekularen Lagen in einem Kristall

Jede kristallographisch nicht-äquivalente Lage gibt eine separate Kernquadrupolfrequenz.

Beispiele: Chlorresonanz



b)

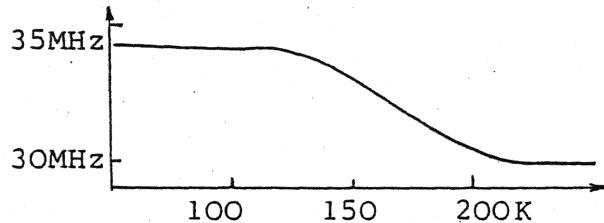


2 Resonanzlinien gleicher Intensität entweder: 1 Molekül/Einheitszelle in allgemeiner Lage oder : 2 Moleküle/Einheitszelle in spezieller Lage

## 2. Untersuchung von Bewegungsprozessen in Festkörpern

Bei interner Bewegung wird ein Teil der Kernquadrupol-Wechselwirkung ausgemittelt.

Beispiel: 1, 2 - Dichloräthan

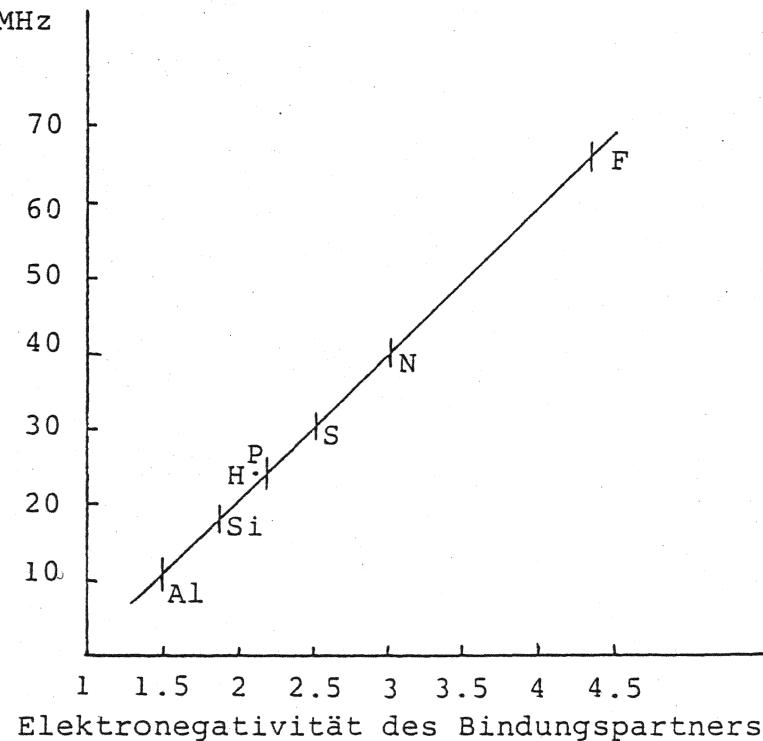
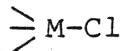


## 3. Charakter der chemischen Bindung

Die Quadrupolfrequenz ist proportional zum ionischen Charakter der Bindung zum betreffenden Kern.

Beispiel:

Chlorresonanz  
in Verbindungen  
der Struktur



Beachte: Reine Quadrupolresonanz kann nicht in einer isotropen Lösung durchgeführt werden, denn

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_Q \rangle_{\text{isotrop}} = 0 !!$$

### 10.4.2 Quadrupol-Effekte in hohen Magnetfeldern

#### a) Linienaufspaltung in Festkörpern

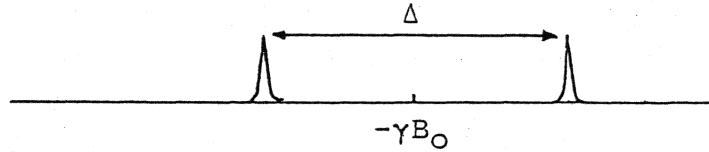
In einem starken Feld  $B_0$  findet man für die Energieeigenwerte  $E_m$ : (für  $\eta = 0$ )

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2}$$

Dabei ist  $\theta$  der Winkel zwischen Magnetfeld  $B_0$  und der Rotationsachse des el. Feldgradiententensors.

Damit erhält man eine Linienaufspaltung:

Z.B.  $I = 1$  ( $^2\text{H}$ )



$$\Delta = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{\hbar} \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2}$$

Für  $^2\text{H}$  gilt  $\Delta/2\pi \approx 150-200$  kHz

#### b) Relaxationseffekte in Flüssigkeiten

Quadrupolkerne haben i.A. sehr kurze Relaxationszeiten wegen der Wechselwirkung mit fluktuierenden el. Feldgradienten:

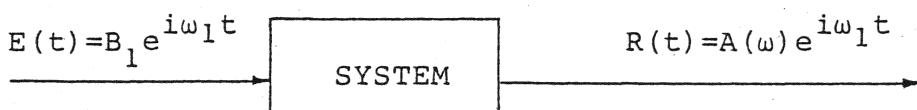
$$T_1 (^{35}\text{Cl}) \approx 1-10 \mu\text{s}$$

$$T_1 (^{14}\text{N}) \approx 0.1-10 \text{ ms}$$

## 11. MAGNETISCHE DOPPELRESONANZ

### 11.1 ALLGEMEINES PRINZIP

1. Gewöhnliche Spektroskopie: Hier wird die Transferfunktion eines molekularen Systems gemessen.



$E(t)$  = Erregende Funktion (hier komplex geschrieben)

$R(t)$  = Response mit der komplexen Amplitude  $A(\omega)$

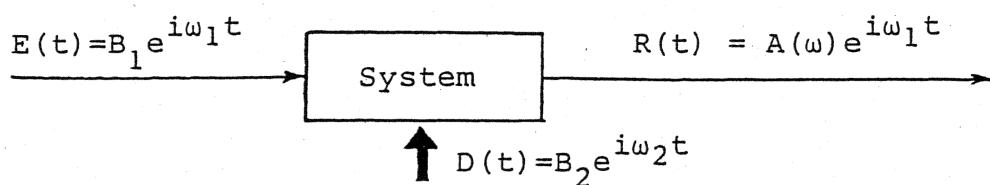
$$\text{Re}\{A(\omega)\} = v(\omega) = \text{Absorptionssignal}$$

$$\text{Im}\{A(\omega)\} = u(\omega) = \text{Dispersionssignal}$$

Probleme der Einfachresonanz:

- Die Zuordnung der beobachteten Linien zu Übergängen im Energieschema ist schwierig und oft unmöglich.
- Die Unterscheidung von Linien verschiedener Moleküle in einem Gemisch von Multipletts verursacht durch Spin-Spin-Kopplung ist nicht möglich.

2. Doppelresonanz: Sie gibt der Spektroskopie eine weitere Dimension durch Einführen einer zusätzlichen Störung des Systems:



Die Störung  $D(t)$  bezweckt eine Modifikation des Hamilton-operators oder des Spektrums mit folgenden möglichen Zielen:

- Gewinnung zusätzlicher Information
  - Zuordnung von Linien
  - Topologie des Energieschemas
  - Relaxationsmechanismen
- mittels:
  - Overhauser-Polarisationsexperimenten
  - Endor
  - Tickling-Experimenten
  - Indor
- Vereinfachung von Spektren durch Entkopplung
  - Selektive Entkopplung
  - Breitbandentkopplung

Doppelresonanz ist nicht auf die magnetische Resonanz beschränkt, sondern hat auch in anderen Spektroskopien Anwendung gefunden. Es sind auch viele Doppelresonanzexperimente bekannt, die verschiedene Spektroskopien miteinander kombinieren:

BEOBACHTUNG $\omega_1$ STOERUNG $\omega_2$	NMR	ESR	MIKROWELLEN SPEKTR.	OPTISCHE SPEKTR.
NMR	OVERHAUSER TICKLING ENTKOPPLUNG	ENDOR	-	OPTICAL PUMPING
ESR	OVERHAUSER	ELDOR	GASPHASEN ESR	OPTICAL PUMPING
MIKROWELLEN SPEKTR.	-	GASPHASEN ESR	MASER MIKROWELLEN- DOPPELRESONANZ	MIKROWELLEN- OPTISCHE DOPPELRESONANZ
OPTISCHE SPEKTR.	OPTISCHE KERNSPIN- POLARISATION	OPTISCHE ELEKTRONEN- SPIN-POLARIS.	MASER	LASER DOPPELRESONANZ

In der Doppelresonanz sind 3 grundlegende Effekte bekannt, die bei ansteigender Stärke der Störung in folgender Reihenfolge auftreten:

a) Aenderung der Populationszahlen der Energieniveaus

- bedingt : - Intensitätsänderungen der Resonanzlinien  
                   - Sättigungseffekte  
                   - Stimulierte Emission
- ermöglicht: - Overhauserexperimente  
                   - ENDOR  
                   - MASER, LASER  
                   - Relaxationszeitmessungen

b) Tickling-Effekt

- bedingt : - Aufspaltung von Linien mit gemeinsamem Energieniveau
- ermöglicht: - Aufklärung von Energieschemen  
                   - Indorexperimente zur indirekten Beobachtung von Übergängen

c) Spin-Entkopplung

- bedingt : - wesentliche Aenderung des Spektrums durch Modifikation des Hamiltonoperators
- ermöglicht: - Vereinfachung von Spektren

Polarisationseffekte können in allen Spektroskopien beobachtet werden, Tickling- und Entkopplungseffekte hingegen praktisch nur in der Kernresonanz.

## 11.2 POLARISATIONS-EFFEKTE

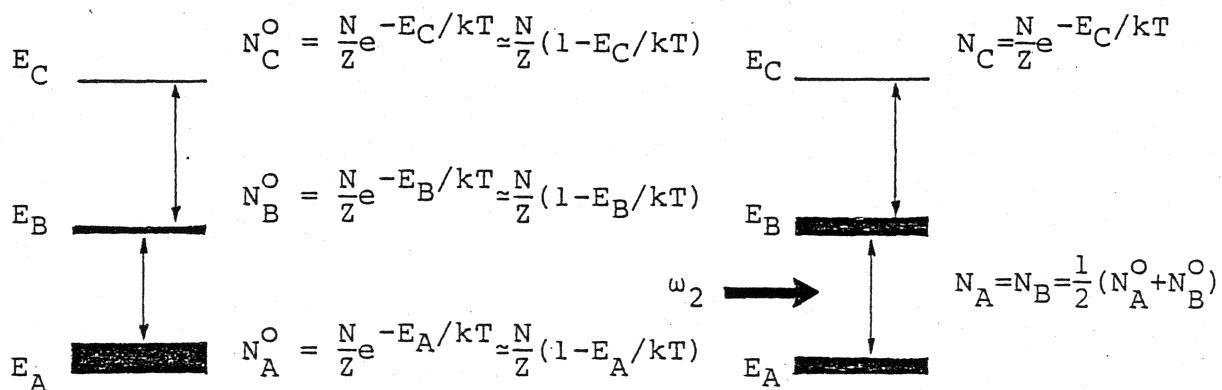
Durch Anlegen einer mässig starken Störung  $B_2(t)$  wird das thermische Gleichgewicht (Boltzmann-Verteilung) zwischen den Energieniveaus gestört. Dies führt zu charakteristischen Intensitätsänderungen von Uebergängen, die mit dem bestrahlten Uebergang ein Energieniveau gemeinsam haben oder die einen gemeinsamen Relaxationsmechanismus besitzen.

### 11.2.1 Selektive Sättigung eines Ueberganges

Es soll ein Dreiniveau-Schema betrachtet werden. Es gibt hier zwei mögliche Verknüpfungsarten: Progressive und regressive Verknüpfung.

#### 1. Fall: Progressive Verknüpfung

##### Thermisches Gleichgewicht



Durch die Störung  $B_2(t)$ , deren Frequenz mit dem Uebergang ( $E_A, E_B$ ) zusammenfällt, werden die Populationszahlen  $N_A, N_B$  durch Sättigung ausgemittelt. Die Intensität des Uebergangs ( $E_B, E_C$ ) ist proportional zur Differenz der Populationszahlen

$$I_{BC}^0 \propto N_B^0 - N_C^0 \propto E_C - E_B$$

$$I_{BC} \propto N_B - N_C \propto E_C - \frac{1}{2}(E_A + E_B)$$

Unter der Annahme genügend hoher Temperatur, sodass die Boltzmannfaktoren entwickelt werden können,  $E/kT \ll 1$ , erhält man

$$\boxed{\frac{I_{BC}}{I_{BC}^0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{E_B - E_A}{E_C - E_B}}$$

d.h. die Intensität des Übergangs (B,C) wird durch die Störung  $\omega_2$  erhöht  $\rightarrow$  Overhauser-Polarisations-Effekt

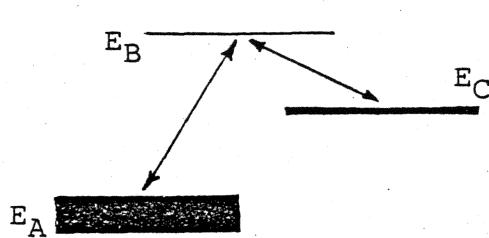
Beispiel:

$$E_B - E_A = \text{ESR-Übergang in Radikal: } E_B - E_A \quad h \cdot 10 \text{ kHz}$$

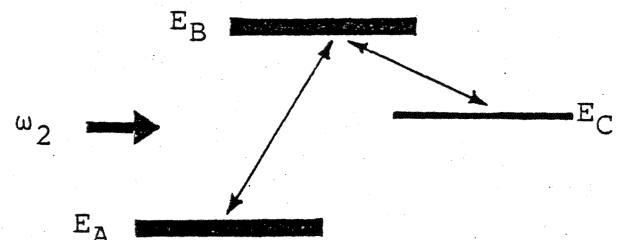
$$E_C - E_B = \text{NMR-Übergang in Radikal: } E_C - E_B \quad h \cdot 15 \text{ MHz}$$

$$I_{BC}^0 / I_{BC} \approx 300 !$$

### 2. Fall: Regressive Verknüpfung



Thermisches Gleichgewicht



Mit Doppelresonanz

$$\text{Es gilt hier wiederum } I_{BC}^0 / I_{BC} = 1 + \frac{1}{2} \frac{E_B - E_A}{E_C - E_B}$$

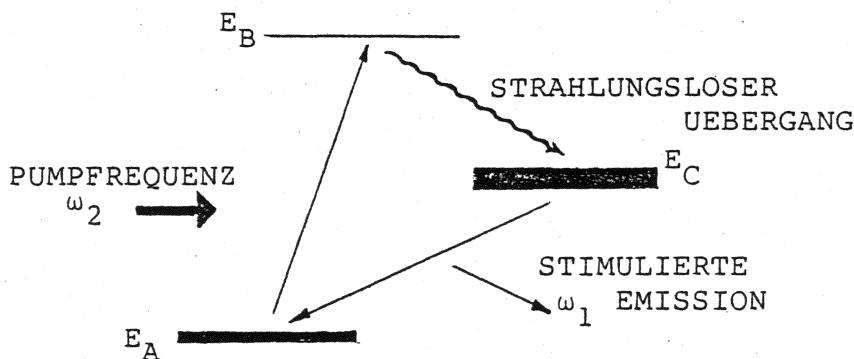
In diesem Fall können negative Intensitäten auftreten  
 $\rightarrow$  Emission.

### Anwendung von Polarisationseffekten

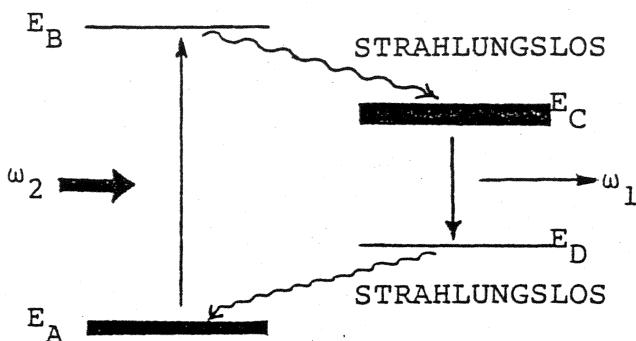
#### 1. Laser

Hier wird ein metastabiler Zustand in regressiver Verknüpfung durch "Pumpen" mit  $B_2(t)$  populiert. Durch stimulierte Emission in einem Resonator kann dann intensive kohärente Strahlung erhalten werden.

#### 3-Niveau Laser

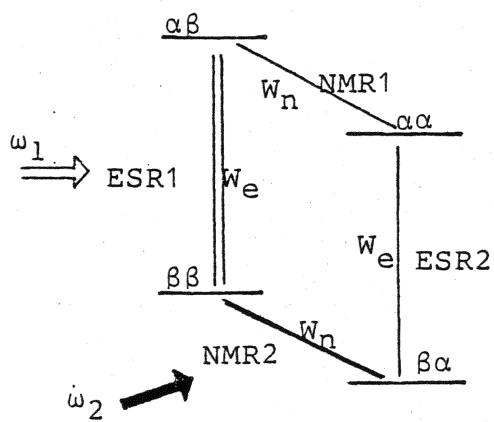


Beispiel: Rubin-Laser  
 $\text{Cr}^{+++} \text{ in } \text{Al}_2\text{O}_3$

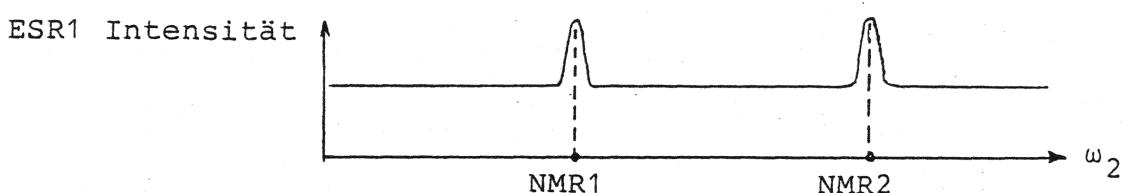
4-Niveau LaserBeispiel: Neodym-Laser $\text{Nd}^{+++}$  in  $\text{CaW}_4$ hat besseren Wirkungsgrad,  
da  $E_D$  immer fast leer ist2. ENDOR (Electron - Nuclear - Double - Resonance)

Endor ist eine Methode zur indirekten Beobachtung von Kernspinübergängen durch Messung der ESR in Radikalen. Endor-Spektren enthalten dieselbe Information wie ESR-Spektren, sind aber viel einfacher zu interpretieren.

Beispiel: für 1 Elektron gekoppelt an einen Kern mit  $I = \frac{1}{2}$

 $w_n$  = Kernspin-Relaxationsrate $w_e$  = Elektronenspin-Relaxationsrate

Es werde der Übergang ESR1 durch Mikrowellen-Einstrahlung gesättigt. Nun wird ein starkes Hochfrequenzfeld der Frequenz  $\omega_2$  durch die Kernresonanzfrequenzregion gefahren. Wenn der Übergang NMR2 bestrahlt wird, so erholt sich die ESR1-Linie teilweise, denn es wird der Relaxationsweg via die Zustände ( $\beta\alpha$ ) und ( $\alpha\alpha$ ) erleichtert.



Die relative Intensitätsänderung der ESR-Linie ist dabei gegeben durch

$$\Delta = \frac{1}{2} \frac{w_n}{w_e} \ll 1 (!)$$

Die Kernspin-Relaxation ist viel langsamer als die ESR-Relaxation.

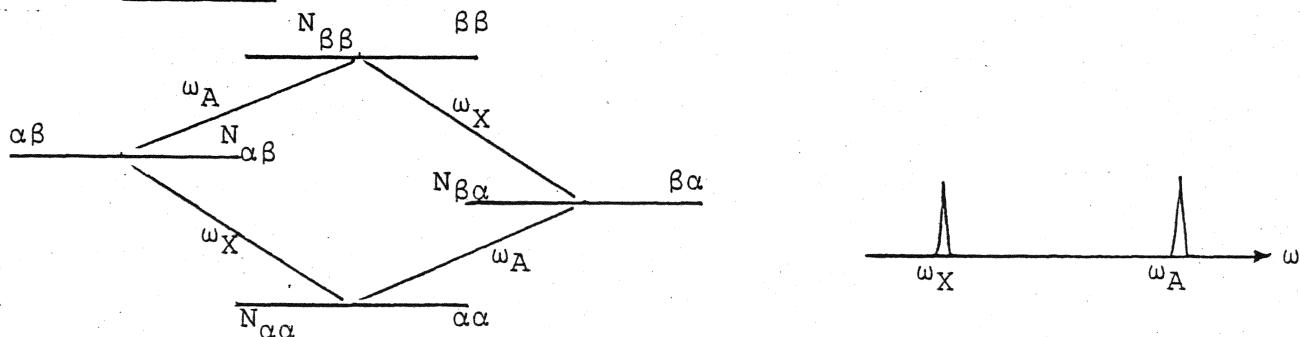
Anzahl der Endor-Linien:  $2N$  Linien }  
Anzahl der ESR-Linien :  $2^N$  Linien } bei  $N$  Kernen mit  $I=\frac{1}{2}$

Beispiel: Siehe L.D. Kispert et al.: J.Phys.Chem. 72, 4276  
(1968)

### 11.2.2 Sättigung aller Uebergänge eines Spins

In vielen Fällen können die einzelnen Uebergänge eines Spins, insbesondere eines Kernspins, nicht selektiv gesättigt werden. Bei einer Sättigung werden alle Uebergänge gleichzeitig gesättigt. Die erreichbare Polarisationsübertragung auf andere Spins hängt dann wesentlich von einem gemeinsamen Relaxationsmechanismus ab.

Beispiel: 2 Spins mit Spin  $\frac{1}{2}$  ohne ersichtliche Kopplung



Es gibt nun 2 wichtige Relaxationsmechanismen

1. Dipolare Relaxation: Modulation der Dipol-Wechselwirkung durch molekulare Bewegung

Dabei wird der Uebergang ( $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta$ ) durch die Relaxation bevorzugt.

Experiment: Es werde  $\omega_A$  gesättigt und  $\omega_X$  beobachtet.

Sättigung von  $\omega_A$  bedingt:  $N_{\alpha\beta} = N_{\beta\beta}$

$$N_{\alpha\alpha} = N_{\beta\alpha}$$

Relaxation ( $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta$ ) bedingt:  $N_{\beta\beta}/N_{\alpha\alpha} = N_{\beta\beta}^O/N_{\alpha\alpha}^O$

( $N_{\alpha\alpha}^O, N_{\beta\beta}^O$  = Population ohne Sättigung im Gleichgewicht)

Für hohe Temperatur gilt:

$$N_{\alpha\alpha}^O = \frac{1}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \hbar (\omega_A + \omega_X) / kT \right\}$$

$$N_{\alpha\beta}^O = \frac{1}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \hbar (\omega_A - \omega_X) / kT \right\}$$

$$N_{\beta\alpha}^O = \frac{1}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \hbar (-\omega_A + \omega_X) / kT \right\}$$

$$N_{\beta\beta}^O = \frac{1}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \hbar (-\omega_A - \omega_X) / kT \right\}$$

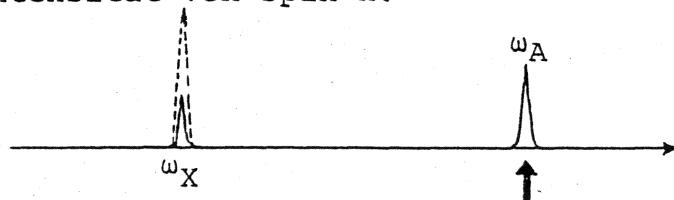
Daraus folgt:

$$\frac{I_{\beta\alpha,\beta\beta}}{I_{\beta\alpha,\beta\beta}^0} = \frac{N_{\beta\alpha} - N_{\beta\beta}}{N_{\beta\alpha}^0 - N_{\beta\beta}^0} = 1 + \frac{\omega_A}{\omega_X}$$

Diese Rechnung ist nur approximativ, da die übrigen Relaxationsraten vernachlässigt wurden. Bei deren Berücksichtigung findet man

$$\frac{I_{\beta\alpha,\beta\beta}}{I_{\beta\alpha,\beta\beta}^0} = \frac{I_{\alpha\alpha,\alpha\beta}}{I_{\alpha\alpha,\alpha\beta}^0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\omega_A}{\omega_X}$$

d.h. bei der Bestrahlung von Spin A erhöht sich die Intensität von Spin X.



#### Beispiele:

1.  $\omega_X = {}^{13}\text{C}$ -Resonanz       $\frac{\omega_A}{\omega_X} = 4$       Erhöhung der Intensität um Faktor 3 (!) für  ${}^{13}\text{C}$   
 $\omega_A = {}^1\text{H}$ -Resonanz
2.  $\omega_X = {}^1\text{H}$ -Resonanz       $\frac{\omega_A}{\omega_X} = 600$       Erhöhung der Protonenresonanzintensität um Faktor 300 !  
 $\omega_A = \text{ESR}$

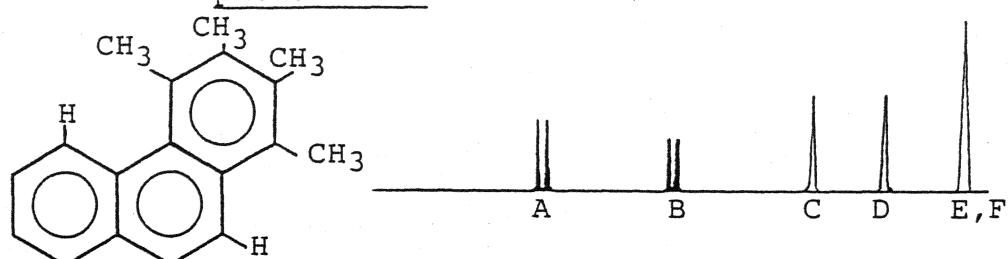
2. Skalare Relaxation: Ist insbesondere bei der Kopplung Kern-Elektronenspin wesentlich.

Hier dominiert der Übergang  $(\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha)$ . Bei der Sättigung von  $\omega_A$  erhält man für die relative Intensität der  $\omega_X$  - Übergänge:

$$\frac{I_{\beta\alpha,\beta\beta}}{I_{\beta\alpha,\beta\beta}^0} = \frac{I_{\alpha\alpha,\alpha\beta}}{I_{\alpha\alpha,\alpha\beta}^0} = 1 - \frac{\omega_A}{\omega_X}$$

Da die Dipolkopplung stark vom Kernabstand abhängig ist, eignet sich der Overhausereffekt zur Konformationsbestimmung.

Beispiel: Protonenresonanz von 1,2,3,4 Tetramethylphenanthren

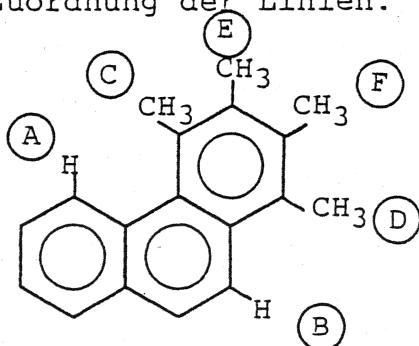


Frage: Wie werden die beiden Ringprotonenlinien A,B und die 4 Methylresonanzlinien zugeordnet?

Messung des Overhausereffektes:

Eingestrahlter	Beobachtet	
	A	B
-	21	30
C	28	30
D	21	33
E,F	21	30

Daraus folgt eindeutig folgende Zuordnung der Linien.



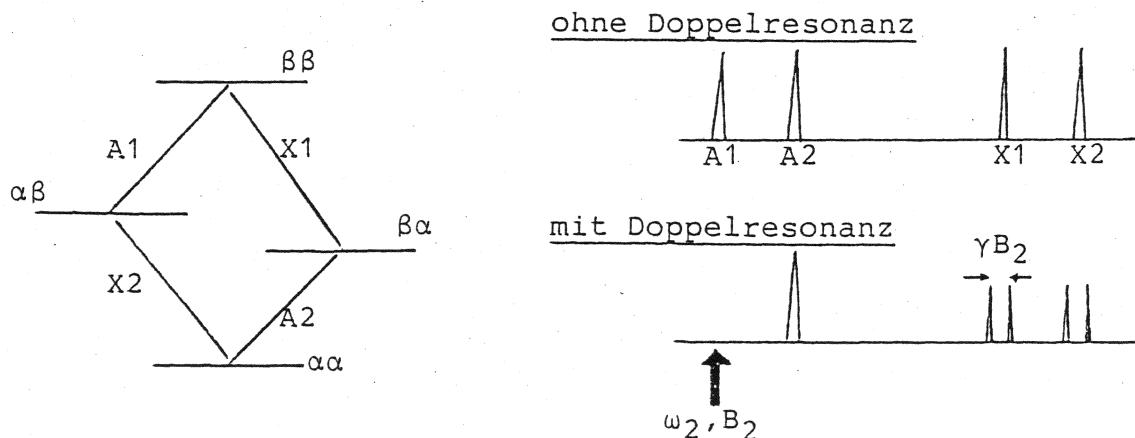
### 11.3 TICKLING-EFFEKTE

Für die Polarisationseffekte muss gelten:  $\gamma B_2 > 1/T_1$ , damit Sättigung eintritt.

Falls zusätzlich:  $\gamma B_2 > 1/T_2$ , so treten Tickling-Effekte auf.

Effekt: Linien, die mit der bestrahlten Linie ein Energieniveau gemeinsam haben, werden in Dubletts oder Multipletts aufgespalten mit dem Linienabstand  $\gamma B_2$ .

Beispiel: AX-System mit I = 1/2



Damit kann die Zusammengehörigkeit von Resonanzlinien festgestellt werden, der Tickling-Effekt dient also der Aufklärung des Energieniveau-Diagramms.

Beispiele: Emsley, Feeney and Sutcliffe, High-Resolution NMR I p.473

R. Freeman and W.A. Anderson, J.Chem.Phys. 37, 2053 (1962)

#### 11.4 ENTKOPPLUNGS-EFFEKTE

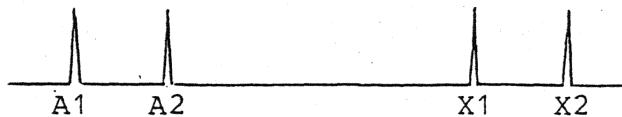
Falls die Hochfrequenzfeldstärke  $B_2$  weiter erhöht wird, sodass gilt:

$$\gamma B_2 > 2\pi J,$$

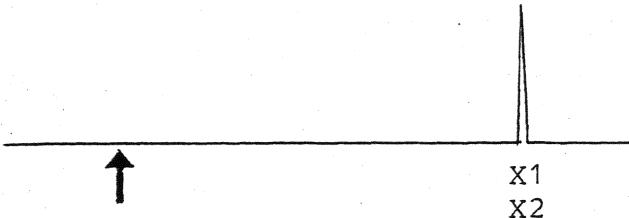
wobei  $J$  eine Spin-Spin-Kopplungskonstante ist, so treten Entkopplungseffekte auf, d.h. Linienaufspaltungen bedingt durch die Spin-Spin-Kopplung verschwinden.

Beispiel: 2-Spinsystem mit  $I = \frac{1}{2}$

Ohne Doppelresonanz:



Mit Doppelresonanz:



Entkopplungsmethoden dienen somit der Vereinfachung von Spektren. Von Bedeutung ist insbesondere die heteronukleare Entkopplung.

Wichtigste Anwendung:  $^{13}\text{C}$ -Resonanz mit Breitband-Protonen-entkopplung

Beispiele: R.R. Ernst, J.Chem.Phys. 45, 3845 (1966)