

### 3. Wechselwirkungen

<b>3.</b>	<b>Wechselwirkungen</b>	<b>1</b>
<b>3.1</b>	<b>Chemische Verschiebung</b>	<b>2</b>
3.1.1	Phänomenologie	2
3.1.2	Qualitative Theorie der chemischen Verschiebung	3
3.1.3	Anisotropie	4
3.1.4	Pulvermittel	5
<b>3.2</b>	<b>Quadrupolwechselwirkung</b>	<b>7</b>
3.2.1	Elektrostatische Energie des Kerns	7
3.2.2	Modellsystem	8
3.2.3	Quadrupolwechselwirkung	9
<b>3.3</b>	<b>Spin-Spin Wechselwirkung</b>	<b>11</b>
3.3.1	Der klassische magnetische Dipol	11
3.3.2	Orientierungsabhängigkeit	12
3.3.3	Indirekte (Skalare, J-) Kopplung	12

Bisher haben wir nur die Wechselwirkung der Spins mit den externen Magnetfeldern  $B_0$  und  $B_1$  diskutiert.

Zusätzlich müssen wir aber auch die Wechselwirkungen der Spins untereinander, der Kernspins mit den Elektronenspins, sowie mit den übrigen Freiheitsgraden, wie z.B. Phononen, berücksichtigen. Das dritte Kapitel soll dazu einen Einstieg bieten.

**Z: Wechselwirkungen**

## 3.1 Chemische Verschiebung

### 3.1.1 Phänomenologie

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

Wenn wir also bei gegebenem Magnetfeld die Anregungsfrequenz variieren oder bei gegebener Anregungsfrequenz das Magnetfeld variieren, so finden wir bei verschiedenen Feldstärken Signale, welche unterschiedlichen Kernen entsprechen. Wenn wir aber eine solche Resonanzlinie genauer anschauen, so finden wir, daß sie aus mehreren Linien bestehen.

**F: Feld-Sweep GaAs**

Als Beispiel betrachten wir ein  $^{13}\text{C}$ -Spektrum. Das Isotop  $^{13}\text{C}$  kommt in natürlichem Kohlenstoff mit etwas mehr als 1% Häufigkeit vor. Das gezeigte Spektrum enthält gerade so viele Linien wie das Molekül unterscheidbare Kohlenstoffatome enthält. Dies ist das allgemein gefundene Resultat: Jeder Kern liefert eine Resonanzlinie. Offenbar ist die Energieaufspaltung doch nicht für jeden  $^{13}\text{C}$  Kern die gleiche. Die Unterschiede sind proportional zur Feldstärke und für unterschiedliche Isotopen unterschiedlich groß; für  $^{13}\text{C}$  liegen sie in der Größenordnung von  $< 2 \cdot 10^{-4}$  (200 ppm).

**F:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum**

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

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

ein. Dieses lokale Feld ist nicht identisch mit dem äußeren Feld  $\mu_0 \vec{H}$ , sondern es wird modifiziert durch die Elektronen, welche die Kerne umgeben. Diese Modifikation wird formal beschrieben durch die Abschirmkonstante  $\sigma$ :

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

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

Die chemische Verschiebung ist definiert als Differenz zwischen der Abschirmkonstante des betreffenden Kerns und derjenigen einer Standardverbindung. Für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  wird als Standardverbindung allgemein Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

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

Diese Verschiebungen bieten die Möglichkeit, chemische Gruppen in Molekülen zu identifizieren. Da man NMR Spektren zu Beginn aufgenommen hat, indem man das Magnetfeld variierte, ist die x-Achse in einem Spektrum häufig eine Magnetfeldachse. Dies bedeutet, daß die Magnetfeldstärke von links nach rechts wächst. Das gleiche Spektrum erhält man bei konstantem Magnetfeld wenn die Frequenz von rechts nach links zunimmt. Deshalb ist in einem solchen Spektrum die chemische Verschiebung links maximal. Es sei auch gleich bemerkt, daß verschiedene Gruppen in den letzten Jahren umgestellt haben und die Frequenz von links nach rechts zunehmen lassen.

**Z: Bereiche (<sup>1</sup>H)**

Auf dieser Skala befinden sich Resonanzen von Methylgruppen, also CH<sub>3</sub> Gruppen, am weitesten rechts, typischerweise um 1 ppm. Methylengruppen (CH<sub>2</sub>) erscheinen bei 2-3 ppm. Protonen, die an einer Doppelbindung liegen sind bei 4-5 ppm zu finden. Aromaten sind noch stärker verschoben, bis zu etwa 7 ppm.

Natürlich kann man noch sehr viel detailliertere Regeln aufstellen, wie in dieser Liste gezeigt.

**F: Regeln <sup>1</sup>H**

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

**F: Regeln <sup>13</sup>C**

### 3.1.2 Qualitative Theorie der chemischen Verschiebung

Eine quantitative Theorie der chemischen Verschiebung ist sehr aufwendig. Die grundlegende Arbeit dazu stammt von Ramsey (Phys. Rev. 80, 476 (1950).). Man hat aber sehr erfolgreich phänomenologisch-heuristische Erklärungen gesammelt, welche ein recht eindeutiges Bild geben.

Man kann vier Beiträge unterscheiden:

1. Abschirmung durch kugelsymmetrische Elektronendichte. Der Einfluß des Magnetfeldes auf gepaarte Elektronen kann in erster Näherung so beschrieben werden, daß diese eine zusätzliche Präzessionsbewegung um das äußere Feld ausführen, wobei die Präzessionsgeschwindigkeit gegeben ist als

**Z: Kugel mit Rotation**

$$\vec{\omega} = e/2m_e \vec{B}_0 = 1.6 \cdot 10^{-19} / (2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}) \text{ A s/kg T} = 8.8 \cdot 10^{10} \text{ Hz/T} .$$

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

$$\vec{B}_d = -\mu_0 e/3m_e \vec{B}_0 \int_{0,\infty} r \rho(r) dr .$$

Das von den Elektronen erzeugte Zusatzfeld ist somit dem äußeren Feld entgegengerichtet, d.h. die Elektronen schirmen das Feld ab. Setzt man Zahlen ein, findet man für Wasserstoff eine relative Änderung von etwa  $10^{-6}$ .

Es ist aber zu beachten, daß im Integral die Ladungsdichte mit dem Abstand vom Atomkern multipliziert wird. Dies bedeutet, daß die chemische Verschiebung einerseits mit der Anzahl der Elektronen zunehmen sollte, andererseits mit deren Abstand vom Kern. Experimentell findet man

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

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

### 3.1.3 Anisotropie

In Festkörpern hängt die chemische Verschiebung im Allgemeinen von der Orientierung des Moleküls ab.

Dieser Befund läßt sich im Rahmen des oben skizzierten Modells relativ leicht verstehen. Die Kreisströme, welche das externe Magnetfeld in den Elektronen induziert, fließen je nach Orientierung des Moleküls leichter. Eine Voraussage über die Art der Orientierungsabhängigkeit zu machen bleibt aber schwierig, da ja alle Elektronen dazu beitragen.

**Z: Benzolmolekül  $\parallel, \perp \mathbf{B}$**

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

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

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

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

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

**Z: C-H Bindung**

Die Anisotropie führt somit zu einer Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz. Wird ein Einkristall in einem homogenen Feld gedreht, so verschiebt sich die Resonanzfrequenz. Am einfachsten lässt sich die Orientierungsabhängigkeit natürlich im Hauptachsensystem beschreiben.

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

**Z: Polarwinkel, Hauptachsenelemente**

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

Eine Drehung des Kristalls um eine beliebige Achse ergibt somit eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Rotationswinkel.

**Z: Rotationsplot**

### 3.1.4 Pulvermittel

Nicht immer mißt man vollständig orientierte Proben. In der Natur und im Laboralltag kommen sehr viel häufiger als in der Theorie nicht orientierte Proben, wie Pulver, Gläser oder amorphe Materialien. In diesen Systemen hat man eine Mischung unterschiedlicher Orientierungen vorliegen. Das Spektrum setzt sich somit aus einer Überlagerung aller möglichen Orientierungen zusammen.

Die Intensität an einer Stelle dieses Pulvermittels ist gegeben durch die Anzahl der Moleküle, deren

**Z / F: Pulverspektrum**

Resonanzfrequenz in ein bestimmtes Frequenzintervall fällt. Sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, so hängt die Intensität nur noch davon ab, wie schnell die Resonanzfrequenz mit der Orientierung variiert. Offensichtlich wird das Spektrum durch zwei Hauptwerte begrenzt. Der dritte Hauptwert (falls alle drei unterschiedlich sind) liegt irgendwo dazwischen. Die Orientierungsabhängigkeit ist am geringsten für ..., so daß hier die größte Intensität auftritt.



## 3.2 Quadrupolwechselwirkung

### 3.2.1 Elektrostatische Energie des Kerns

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

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

**Z: Kern, Potential**

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

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

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

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

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

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

Hier stellen

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

die erste und zweite Ableitung des Potentials dar. Der erste Term beschreibt die Energie der elektrischen Punktladung, welche nur vom Potential an der Stelle der Ladung abhängt. Er wird uns deshalb im folgenden nicht mehr interessieren.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3.2.2 Modellsystem

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

**Z: Punktladungen**

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

$$V(\vec{r}) = q \sum_i 1/|\vec{r} - \vec{r}_i| = q [1/|\vec{r} - (0, 0, a)| + 1/|\vec{r} - (0, 0, -a)| + 1/|\vec{r} - (b, 0, 0)| + 1/|\vec{r} - (-b, 0, 0)| + 1/|\vec{r} - (0, b, 0)| + 1/|\vec{r} - (0, -b, 0)|] .$$

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

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



$$\frac{\frac{3(-b+x)}{((-b+x)^2+y^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{((-b+x)^2+y^2+z^2)^{3/2}}}{3x^2} + \frac{\frac{3(b+x)}{((b+x)^2+y^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{((b+x)^2+y^2+z^2)^{3/2}}}{3x^2}$$

$$\frac{\frac{3x^2}{(x^2+(-b+y)^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+(-b+y)^2+z^2)^{3/2}}}{3x^2} + \frac{\frac{3x^2}{(x^2+(b+y)^2+z^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+(b+y)^2+z^2)^{3/2}}}{3x^2}$$

$$\frac{\frac{3x^2}{(x^2+y^2+(-a+z)^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+y^2+(-a+z)^2)^{3/2}}}{3x^2} + \frac{\frac{3x^2}{(x^2+y^2+(a+z)^2)^{5/2}} - \frac{1}{(x^2+y^2+(a+z)^2)^{3/2}}}{3x^2}$$

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

$$V_{xx}|_0 = -2/a^3 + 2/b^3$$

und entsprechend

$$V_{yy}|_0 = -2/a^3 + 2/b^3$$

$$V_{zz}|_0 = 4/a^3 - 4/b^3 .$$

Die gemischten Komponenten verschwinden alle in diesem Koordinatensystem. Es handelt sich offenbar um ein symmetrieangepasstes Hauptachsensystem. Wir lassen im Folgenden die Spezifizierung des Nullpunktes weg.

### 3.2.3 Quadrupolwechselwirkung

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

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

Allgemein gilt

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

was ja nichts anderes als die Divergenz des Feldes darstellt. Da wir das äußere Potential diskutieren, also ohne die Kernladung, muß dieses verschwinden.

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

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

Kernmomente der stabilen Isotope			
	I	$\mu$	
$^1\text{H}^1$	1/2	2.79278	$^{17}\text{Cl}^{37}$ 3/2 0.68411 24.47 %
$^1\text{H}^2$	1	0.85742	$^{19}\text{K}^{39}$ 3/2 0.3914 93.1 %
$^2\text{He}^3$	1/2	-2.1275	$^{19}\text{K}^{41}$ 3/2 0.2149 6.88 %
$^2\text{He}^4$	0	-	$^{20}\text{Ca}^{43}$ 7/2 -1.317 0.135 %
$^3\text{Li}^6$	1	0.82202 7.42 %	$^{21}\text{Sc}^{45}$ 7/2 4.7564
$^3\text{Li}^7$	3/2	3.2564 92.58 %	$^{22}\text{Ti}^{47}$ 5/2 -0.7883 7.28 %
$^4\text{Be}^9$	3/2	-1.1776	$^{22}\text{Ti}^{49}$ 7/2 -1.1039 5.51 %
$^5\text{B}^{10}$	3	1.8007 19.78 %	$^{23}\text{V}^{50}$ 6 3.3470 0.24 %
$^5\text{B}^{11}$	3/2	2.6885 80.22 %	$^{23}\text{V}^{51}$ 7/2 5.149 99.76 %
$^6\text{C}^{13}$	1/2	0.7024 1.11 %	$^{24}\text{Cr}^{53}$ 3/2 -0.4744 9.55 %
$^7\text{N}^{14}$	1	0.4036 99.63 %	$^{25}\text{Mn}^{55}$ 5/2 $\pm 3.444$
$^7\text{N}^{15}$	1/2	-0.2813 0.37 %	$^{26}\text{Fe}^{57}$ 1/2 0.0902 2.19 %
$^8\text{O}^{17}$	5/2	-1.8937 0.037 %	$^{27}\text{Co}^{59}$ 7/2 4.649
$^9\text{F}^{19}$	1/2	2.6288	$^{28}\text{Ni}^{61}$ 3/2 -0.7487 1.134 %
$^{10}\text{Ne}^{21}$	3/2	-0.6618 0.257 %	$^{29}\text{Cu}^{63}$ 3/2 2.226 69.09 %
$^{11}\text{Na}^{23}$	3/2	2.2175	$^{29}\text{Cu}^{65}$ 3/2 2.385 30.91 %
$^{12}\text{Mg}^{25}$	5/2	-0.8553 10.13 %	$^{30}\text{Zn}^{67}$ 5/2 0.8755 4.11 %
$^{13}\text{Al}^{27}$	5/2	3.6414	$^{31}\text{Ga}^{69}$ 3/2 2.016 60.4 %
$^{14}\text{Si}^{29}$	1/2	-0.5553 4.7 %	$^{31}\text{Ga}^{71}$ 3/2 2.562 39.6 %
$^{15}\text{P}^{31}$	1/2	1.1317	$^{32}\text{Ge}^{73}$ 9/2 -0.8792 7.76 %
$^{16}\text{S}^{33}$	3/2	0.6433 0.76 %	$^{33}\text{As}^{75}$ 3/2 1.439
$^{17}\text{Cl}^{35}$	3/2	0.82183 75.53 %	$^{34}\text{Se}^{77}$ 1/2 0.534 7.58 %
			$^{35}\text{B}^{379}$ 3/2 2.106 50.54 %
			$^{35}\text{B}^{381}$ 3/2 2.270 49.46 %

### 3.3 Spin-Spin Wechselwirkung

#### 3.3.1 Der klassische magnetische Dipol

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

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

**Z: Dipolfeld**

Ein benachbarter magnetischer Dipol koppelt an dieses Feld, so daß die beiden eine Wechselwirkungsenergie

$$E_{dd} = - \vec{B}_{\mu_1}(\vec{r}_{12}) \cdot \vec{\mu}_2 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})] .$$

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

**Z: Ausrichtung im Magnetfeld**

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

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

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

ist dann gleich dem Produkt der Absolutbeträge.

Die Energie der Dipol-Dipol Wechselwirkung wird somit

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

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

Das Spektrum ändert sich im einfachsten Fall so, daß jeder Übergang des Kerns A aufgespalten wird, wobei jede der aufgespaltenen Resonanzlinien sich einem Spinzustand des Kopplungspartners zuordnen läßt. Ist der Kopplungspartner ein Spin  $I=1/2$ , so findet man somit ein Dublett, im Fall eines Spins  $I=1$  ein Triplet usw.

**Z: Spektrum**

### 3.3.2 Orientierungsabhängigkeit

Die Dipol-Dipol Wechselwirkung hat genau die gleiche Orientierungsabhängigkeit wie die Quadrupolwechselwirkung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung, d.h. sie bildet einen Tensor zweiter Stufe.

Die Wechselwirkung wird maximal wenn die Verbindungsrichtung zwischen den beiden Kernen parallel zur Richtung des äußeren Magnetfeldes liegt und erreicht das -0.5 -fache davon wenn die Verbindungslinie senkrecht zum äußeren Feld liegt. Dazwischen finden wir einen sinusförmigen Verlauf.

**Z: Spektren für  $r \parallel, \perp B_0$**

Wir können auch in diesem Fall untersuchen, was für ein Spektrum sich ergibt, wenn ein Paar von Spins mit konstantem Abstand aber zufälliger Orientierung vorliegt. Wie beim Fall der chemischen Verschiebung stellen wir fest, daß die Orientierung in der die Verbindungsachse senkrecht zum Feld liegt, am wahrscheinlichsten ist. Das Pulverspektrum hat deshalb an dieser Stelle ein Maximum. Das Pulverspektrum hat damit die gleiche Form wie die chemische Verschiebung im axial symmetrischen Fall. Allerdings finden wir hier zwei Resonanzlinien, deren Pulverformen sich überlagern. Insgesamt entsteht daraus das sogenannte Pakemuster.

**Z: Pakemuster**

Wie man aus der allgemeinen Form für die Orientierungsabhängigkeit leicht ersieht verschwindet der isotrope Mittelwert der Dipol-Dipol Wechselwirkung.

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\text{iso}} &= 1/4\pi \int_0,\pi \int_0,2\pi E(\theta) \sin\theta \, d\theta \, d\phi = \\ &= \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \mu_1 \mu_2 \int_0,\pi (1-3\cos^2\theta) \sin\theta \, d\theta = 0 \end{aligned}$$

Die wichtigste Konsequenz davon ist, daß die Dipol-Dipol Wechselwirkung bei schneller isotroper Reorientierung, wie sie in Flüssigkeiten stattfindet, ausgemittelt wird. In Flüssigkeitsspektren muß man deshalb die DD-Wechselwirkung für die Berechnung des Spektrums nicht berücksichtigen. Sie bleibt jedoch von entscheidender Wichtigkeit für die Relaxationseffekte.

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

Kopplungen zwischen Kernspins können nicht nur über die Dipol-Dipol Wechselwirkung stattfinden, es gibt eine zweite Art von Kopplungen mit etwas anderem Verhalten. Diese Art von Kopplungen wird als indirekte, skalare oder J-Kopplung bezeichnet. J steht für die Kopplungskonstante und die Wechselwirkung wird durch einen Term im Hamiltonoperator beschrieben, welcher die Form

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

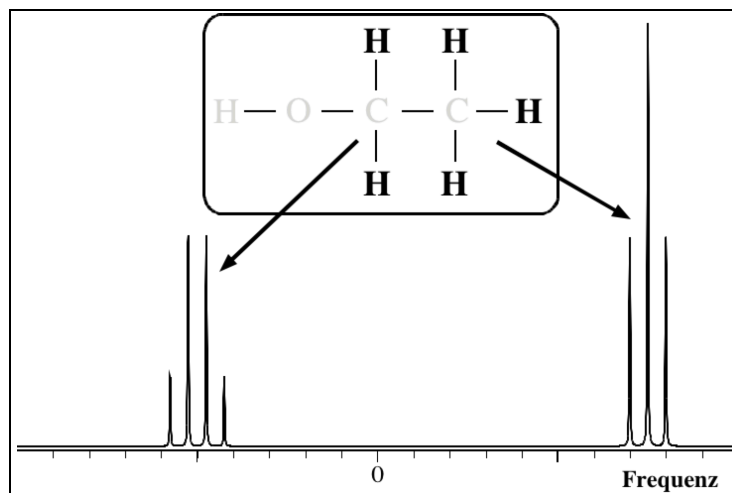
hat. Die J-Kopplung enthält im allgemeinen auch anisotrope Anteile. In jedem Fall bleibt aber ein isotroper Anteil erhalten. Dieser Term ist deshalb der einzige Kopplungsterm, der auch in isotropen Flüssigkeiten eine Rolle spielt.

Die Wirkung auf das Spektrum ist unter gewissen Bedingungen, auf die später näher eingegangen wird, die gleiche wie die direkte Kopplung. Wiederum wird jede Resonanzlinie aufgespalten, wobei die Anzahl der Linien durch die Anzahl der Zustände des Kopplungspartners bestimmt wird.

Wir können die Wirkung der J-Kopplung anhand eines einfachen Modellsystems verfolgen. Wir betrachten ein Paar von Spins, welche wir als A und X bezeichnen. Dabei betrachten wir die Übergänge des A Spins in Abhängigkeit vom Zustand des X Spins. Ist der X Spin im  $\uparrow$  Zustand wird der  $\uparrow$  Zustand des A Spins energetisch angehoben, falls die Kopplungskonstante positiv ist, und der  $A\downarrow$  Zustand abgesenkt. Die Übergangsenergie wird entsprechend reduziert. Für den  $X\downarrow$  Zustand gilt das gleiche mit umgekehrtem Vorzeichen. Insgesamt wird somit aus der einen Linie, die man für einen isolierten A Spin beobachtet, ein Dublett, dessen beide Linien den beiden Zuständen des X Spins zugeordnet werden können.

**Z: AX Modell**

Das erste Molekül, in dem solche Linienaufspaltungen beobachtet wurden, ist Ethanol.



Hier werden die Übergänge der  $CH_3$  Protonen durch die  $CH_2$ - Protonen gemeinsam aufgespalten. Da die  $CH_2$  Gruppe zwei Zustände mit  $m=0$  und je einen Zustand mit  $m = \pm 1$  besitzt, erhalten wir im Spektrum der Methylgruppe drei Linien, deren Intensität sich wie 1:2:1 verhalten. Die Methylgruppe ihrerseits besitzt Zustände mit  $m = \pm 3/2$  und  $\pm 1/2$ , so daß die 4 Linien im  $CH_2$  Spektrum das Verhältnis 1 : 3 : 3 : 1 aufweisen.

**Z: Zustände / Multiplizitäten**

Der Mechanismus dieser Kopplung kann verstanden werden, wenn man die Elektronen berücksichtigt, welche die beiden Kerne teilen.

**Z: C-H Gruppe**

Das Elektron koppelt u.a. an den  $^{13}\text{C}$  Kern. Durch die Hyperfeinwechselwirkung kann zwar nicht der eine Spinzustand des Elektrons gegenüber dem anderen selektiert werden, aber das Elektron mit dem energetisch günstigeren Spin wird etwas mehr zur Leerstelle hingezogen. Dadurch wird das andere Elektron (mit umgekehrtem Spin) etwas abgestoßen und ist somit näher beim anderen Kern. Dieser "spürt" das Elektron, welches zu ihm hin verschoben wird, stärker als das andere. Somit resultiert auch hier eine bevorzugte Orientierung des zweiten Kerns statt, welche von der Orientierung des ersten Kerns abhängt.

Der gleiche Mechanismus kann auch über

**Z: mehrere Bindungen mit Austausch-WW**

mehrere Bindungen wirken, da die Elektronen in den einzelnen Orbitalen durch Austausch-Wechselwirkung aneinander koppeln.