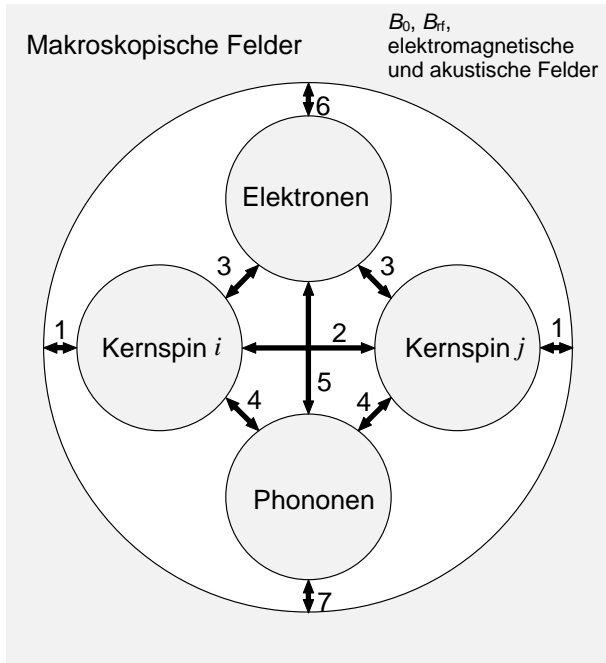


# Festkörper-NMR

## 1 Stationäre Wechselwirkungen

### 1.1 Hamilton-Operatoren in kartesischer Darstellung



**Abb. 1:** Die Wechselwirkung (WW) zweier Kernspins  $i$  und  $j$  untereinander und mit mikroskopischen Teilchen und Feldern (innere WW) sowie mit makroskopischen Feldern (äußere WW). Die Darstellung (M. Mehring) berücksichtigt folgende Wechselwirkungen:

- 1 Zeeman-WW mit äußerem Magnetfeld und HF (rf= *radio frequency*)-Wechselwirkung,
- 2 Dipol-Dipol-(direkte Spin-Spin-)WW,
- 3 Kernspin-WW mit paramagnetischen Zentren und für  $I > 1/2$  mit Feldgradienten,
- 3-3 Indirekte Spin-Spin-WW ( $J$ -Kopplung),
- 3-5 Indirekte Spin-Gitter-WW über Elektronen,
- 3-6 Abschirmung und Polarisierung der Kernspins (chemische Verschiebung, Knight-Shift),
- 4 Direkte Spin-Gitter-WW,
- 4-7 WW mit Phononen, akustische und optische Kernresonanz.

Die Hamilton-Operatoren der NMR-Wechselwirkungen aus Abbildung 1 sind

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{II}} + \mathcal{H}_{\text{IS}} + \mathcal{H}_{\text{SS}} + \mathcal{H}_{\text{CS}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \mathcal{H}_{\text{L}}. \quad (1.01)$$

$\mathcal{H}_0$  enthält die Zeeman-WW mit dem äußerem  $B_0$ -Feld,  $\mathcal{H}_{\text{rf}}$  die WW mit dem HF-Feld  $B_{\text{rf}}$ .  $\mathcal{H}_{\text{II}} + \mathcal{H}_{\text{IS}} + \mathcal{H}_{\text{SS}}$  fassen für die entsprechenden Spinsorten die direkte dipolare, die indirekte skalare und die pseudodipolare Spin-Spin-WW zusammen.  $\mathcal{H}_{\text{CS}}$  und  $\mathcal{H}_{\text{Q}}$  stehen für chemische Verschiebung und Quadrupolwechselwirkung.  $\mathcal{H}_{\text{L}}$  beschreibt die Spin-Gitter-Wechselwirkung.  $\mathcal{H}$  stellt im folgenden stets den Hamilton-Operator dar. Vektoren und Matrizen sind fett gedruckt und durch den Druck nicht unterscheidbar. Die einfachen Operatoren werden nicht besonders gekennzeichnet.

Die einzelnen Glieder des Hamilton-Operators (Dimension von  $\mathcal{H}$  ist Energie, in älterer Literatur Kreisfrequenz, d.h.  $\text{s}^{-1}$ ) sind in der Form des Produktes eines kartesischen Tensors mit 2 Vektoren dargestellt. Für  $I$ -Spins (für  $S$ -Spins analog) gilt mit  $\mathbf{I}$  als Spin-Vektor-Operator ( $\mathbf{Z} = -\gamma\hbar\mathbf{I}$  enthält die Einheitsmatrix  $\mathbf{1}$  und das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  der  $I$ -Spins) und dem äußeren statischen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$

$$\mathcal{H}_0 = \mathbf{IZB}_0. \quad (1.02)$$

Für den HF (rf) - Term ist mit  $\mathbf{B}_{\text{rf}} = (B_{\text{rf}} \cos \omega t, 0, 0)$

$$\mathcal{H}_{\text{rf}} = \mathbf{IZB}_{\text{rf}}. \quad (1.03)$$

Mit  $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{(ij)} = \hbar^2 \gamma^2 r_{ij}^{-3} (\delta_{\alpha\beta} - 3\mathbf{e}_{\alpha}\mathbf{e}_{\beta})$ ,  $\alpha, \beta = x_1, x_2, x_3$ ,  $\delta = \delta$ -Funktion,  $\mathbf{e}_{\alpha,\beta} = \alpha, \beta$ -Komponenten des Einheitsvektors entlang des Kern-Kern-Verbindungsvektors  $\mathbf{r}_{ij}$  gilt für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (ohne angelegtes äußeres Magnetfeld)

$$\mathcal{H}_{\text{II}}^{\text{D}} = \mathbf{I}_i \mathbf{D}^{(ij)} \mathbf{I}_j. \quad (1.04)$$

Mit  $\mathbf{J}^{(ij)}$  als indirekten Spin-Spin-Kopplungstensor erzeugt die skalare Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\text{II}}^{\text{J}} = \mathbf{I}_i \mathbf{J}^{(ij)} \mathbf{I}_j \quad (1.05)$$

Die chemische Verschiebung mit  $\boldsymbol{\sigma}$  als Abschirmtensor ergibt

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \gamma \hbar \mathbf{I} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_0 \quad (1.06)$$

Die Quadrupolwechselwirkung ergibt mit  $eQ$  als Kernquadrupolmoment und  $\mathbf{V}$  als (wegen  $\nabla^2 \mathbf{V} = 0$ ) spurlosen Feldgradiententensor

$$\mathcal{H}_{\text{Q}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \mathbf{I} \mathbf{V} \mathbf{I}. \quad (1.07)$$

$\mathbf{V}$  besteht im Hauptachsensystem aus der  $zz$ -Komponente  $eq$  und dem Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.08)$$

mit  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . Bei schneller isotroper molekularer Umorientierung (Flüssigkeiten, Gase) mitteln sich Wechselwirkungen, die durch spurlose Tensoren zweiter Stufe beschrieben werden, aus. Ist der Tensor nicht spurlos, bleibt die Spur als Skalar erhalten. Obige Tensoren  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{V}$  sind spurlos. Für Flüssigkeiten gilt also ohne skalare Wechselwirkung

$$\mathcal{H} = \gamma \hbar B_0 (1 - \sigma_{\text{iso}} + K_{\text{iso}}) I_z \quad (1.09)$$

mit  $\sigma_{\text{iso}}$  und  $K_{\text{iso}}$  als Spuren des Abschirmtensors und des Tensors der Knight-Shift. Letztere entsteht durch ein Zusatzfeld, das die polarisierten  $s$ -Leitungselektronen am Kernort erzeugen.

Ein kartesischer Tensor  $\mathbf{A}$  hat die Komponenten  $A_{\alpha\beta}$  mit  $\alpha, \beta = x, y, z$ . Der WW-Hamilton-Operator wird gewöhnlich mit einer Konstante  $C$  als Skalarprodukt von Tensoren in folgender Form geschrieben:

$$\mathcal{H} = C \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = C \sum_{\alpha,\beta} A_{\alpha\beta} a_{\alpha} b_{\beta}. \quad (1.10)$$

Hat man es mit Rotationsoperationen zu tun, bietet sich der Gebrauch irreduzibler Tensoren an, die gewöhnlich auf der Basis sphärischer Einheitsvektoren definiert werden. Eine einfache Umformung ohne Verwendung sphärischer Einheitsvektoren kann veranschaulichen, wie aus dem kartesischen Tensor  $\mathbf{A}$  mit den Komponenten  $A_{\alpha\beta}$  eine Summe dreier Tensoren  $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$  mit wiederum 9 Komponenten gemacht wird:

$$\mathbf{A}_0 = \left( \frac{1}{3} \sum_{\alpha} A_{\alpha,\alpha} \right) \mathbf{1} \quad (1.11)$$

mit  $\mathbf{1}$  als Einheitsmatrix ist ein Skalar bzw. Tensor nullter Stufe und bezeichnet eine Komponente.

$$A_1 \text{ mit den Komponenten } A_{\alpha'\beta'}^{(1)} = \frac{1}{2}(A_{\alpha\beta} - A_{\beta\alpha}) \quad (1.12)$$

ist ein schief(anti)symmetrischer Tensor, der spurlos ist, einen Tensor 1. Stufe darstellt und mit seinen drei Komponenten auch als axialer Vektor aufgefaßt werden kann.

$$A_2 \text{ mit den Komponenten } A_{\alpha'\neq\beta'}^{(2)} = \frac{1}{2}(A_{\alpha\beta} + A_{\beta\alpha}) \text{ und } A_{\alpha'=\beta'}^{(2)} = A_{\alpha,\beta} - \frac{1}{3}\sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha} \quad (1.13)$$

ist ein symmetrischer spurloser Tensor 2. Stufe, der 5 Komponenten hat. Die durch einfache Zerlegung in Spur, antisymmetrische und symmetrische Anteile eines Tensors geschaffenen drei Tensoren  $A_0, A_1, A_2$  transformieren sich in der gleichen Weise wie sphärische Tensoren der entsprechenden Stufe. Die Dipol-Dipol-WW und Quadrupol-WW werden durch spurlose Tensoren beschrieben, deshalb ist  $A_0 = 0$ . Für die direkte Dipol-Dipol-WW verschwindet auch der schiefsymmetrische Tensor  $A_1$ , siehe G (1.04).

## 1.2 Irreduzible Tensor-Operatoren

Die Tensorkomponenten auf irreduzibler sphärischer Basis sind in folgender Weise mit kartesischen Tensorkomponenten verknüpft:

$$\begin{aligned} A_{00} &= -\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}), & A_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}}[3A_{zz} - (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})], \\ A_{10} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(A_{xy} - A_{yx}), & A_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2}[A_{xz} + A_{zx} \pm i(A_{yz} + A_{zy})], \\ A_{1\pm 1} &= \frac{1}{2}[A_{zx} - A_{xz} \pm i(A_{zy} - A_{yz})], & A_{2\pm 2} &= \frac{1}{2}[A_{xx} - A_{yy} \pm i(A_{xy} + A_{yx})]. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Als Definition gilt: Ein irreduzibler Tensoroperator  $k$ -ter Stufe hat  $2k+1$  Komponenten  $T_q^{(k)}$ , die bei einer Koordinatendrehung  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}\mathbf{r}$  folgender Gleichung gehorchen:

$$P_R T_q^{(k)} P_R^{-1} = \sum_{q'=-k}^{+k} T_{q'}^{(k)} D_{q'q}^{(k)}(R). \quad (1.15)$$

Dabei läuft  $q, q' = +k, \dots, -k$ , und der Rotationsoperator ist definiert durch

$$P_R = \exp\{i\Omega \mathbf{e}_r \mathbf{J}\}, \quad (1.16)$$

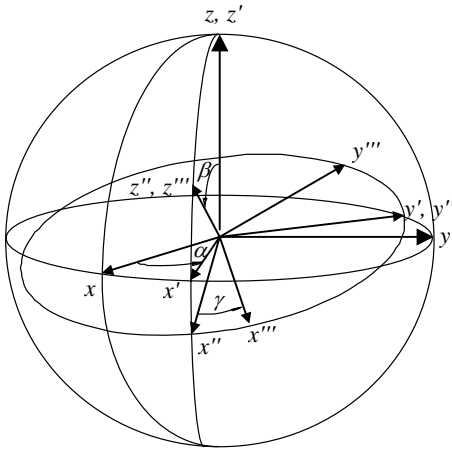
wobei  $\mathbf{J}$  den dimensionslosen Drehoperator,  $\mathbf{e}_r$  den Einheitsvektor der Drehrichtung und  $\Omega$  den Drehwinkel darstellen. Die  $D_{q'q}^{(k)}(R)$  sind Matrixelemente der irreduziblen Darstellung der Gruppe  $O^+(3)$ . Es gilt weiterhin, z.B. für die Eigenfunktion  $|Im\rangle$  des Drehoperators  $I_z$  des Kernspins  $I$

$$P_R |Im\rangle = \sum_{m'} |Im'\rangle D_{m'm}^{(I)}(R). \quad (1.17)$$

Die Matrixelemente  $D_{q'q}^{(k)}(R)$  lassen sich durch die sogenannten Wigner-Matrizen als Funktionen der Euler-Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  darstellen und sind in den reduzierten Wigner-Matrizen  $d_{m'm}^{(k)}$  nur noch von  $\beta$  abhängig:

$$D_{m'm}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp\{i\alpha m'\} d_{m'm}^{(k)}(\beta) \exp\{i\gamma m\}. \quad (1.18)$$

Eine positive Rotation gegenüber dem Koordinatensystem  $x, y, z$  kann durch eine „körperfeste“ Drehung in drei nacheinander auszuführende Rotationen aufgeteilt werden (siehe Abb. 2):



**Abb. 2.** Die Euler-Winkel

$\alpha$ -Rotation um die ursprüngliche  $z$ -Achse,

$\beta$ -Rotation um die (nach der  $\alpha$ -Rotation) erhaltene  $y'$ -Achse und

$\gamma$ -Rotation um die (nach der  $\beta$ -Rotation) endgültige  $z''$ -Achse.

Für den wichtigen Rang  $k = 2$  sind die vollständigen Matrixelemente in zahlreichen Publikationen zu finden. Die reduzierten Wigner-Matrizen für den Bereich  $k = 1/2$  bis  $k = 5/2$  können mit den Ausdrücken aus Tabelle 1 berechnet werden.

Folgende Kommutatoren ergeben ebenfalls eine Definition irreduzibler Tensoren bzw. charakterisieren weitere Eigenschaften:

$$[I_z, T_q^{(k)}] = q T_q^{(k)} \quad \text{und} \quad (1.19)$$

$$[I_{\pm 1}, T_q^{(k)}] = \mp \sqrt{\frac{1}{2} \{k(k+1) - q(q \pm 1)\}} T_{q \pm 1}^{(k)} \quad \text{mit} \quad (1.20)$$

$$I_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x \pm i I_y). \quad (1.21)$$

Für das *Tensorprodukt*  $U_Q^{(k)}$  zweier Operatoren mit den Komponenten  $T_q^{(k)}$  und  $V_q^{(k)}$  ergibt sich

$$U_Q^{(K)} = \sum_{qq'} T_q^{(k)} V_{q'}^{(k')} \langle kk'qq' | kk'KQ \rangle \quad \text{mit} \quad (1.22)$$

den aus der Quantenmechanik bekannten und tabellierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $\langle kk'qq' | kk'KQ \rangle$ . Die Skalarkomponente dieses Tensorproduktes ergibt sich unter Verwendung der Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten als

$$U_0^{(0)} = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2k+1}} \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q T_q^{(k)} V_{-q}^{(k)}. \quad (1.23)$$

$$T_q^{(k)} \cdot V_q^{(k)} = \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q T_q^{(k)} V_{-q}^{(k)} \quad (1.24)$$

bezeichnet man als das Skalarprodukt der beiden Tensoren, mit dem der Hamilton-Operator für viele NMR-Wechselwirkungen beschrieben werden kann.

**Tabelle 1** Die reduzierten reellen Rotationsmatrizen  $d_{qq'}^{(k)}(\beta)$  zusammengestellt von I. Wolf für Rang  $k = 1/2, 1, 3/2, 2,$  und  $5/2$ . Bei der Berechnung von  $c$  und  $d$  wurden verwendet  $\sin \beta = 2 \sin \beta/2 \cos \beta/2$  und  $\cos \beta = \cos^2 \beta/2 - \sin^2 \beta/2$ .

$k = 1/2$

$q'$	$q$	
	$-1/2$	$1/2$
$-1/2$	$a$	$-b$
$1/2$	$b$	$a$

$k = 1$

$q'$	$q$		
	$-1$	$0$	$1$
$-1$	$e$	$-c$	$f$
$0$	$c$	$d$	$-c$
$1$	$f$	$c$	$e$

$k = 3/2$

$q'$	$q$			
	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
$-3/2$	$g$	$-i$	$j$	$-h$
$-1/2$	$i$	$k$	$-l$	$j$
$1/2$	$j$	$l$	$k$	$-i$
$3/2$	$h$	$j$	$i$	$g$

$k = 2$

$q'$	$q$				
	$-2$	$-1$	$0$	$1$	$2$
$-2$	$m$	$-o$	$q$	$-p$	$n$
$-1$	$o$	$r$	$-t$	$s$	$-p$
$0$	$q$	$t$	$u$	$-t$	$q$
$1$	$p$	$s$	$t$	$r$	$-o$
$2$	$n$	$p$	$q$	$o$	$m$

$k = 5/2$

$q'$	$q$					
	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$
$-5/2$	$A$	$-C$	$E$	$-F$	$D$	$-B$
$-3/2$	$C$	$G$	$-I$	$J$	$H$	$D$
$-1/2$	$E$	$I$	$K$	$-L$	$J$	$-F$
$1/2$	$F$	$-J$	$L$	$K$	$-I$	$E$
$3/2$	$D$	$-H$	$-J$	$I$	$G$	$-C$
$5/2$	$B$	$D$	$F$	$E$	$C$	$A$

$$a = \cos \beta/2$$

$$b = \sin \beta/2$$

$$c = \sqrt{1/2} \sin \beta = \sqrt{2} a b$$

$$d = \cos \beta = a^2 - b^2$$

$$e = a^2$$

$$f = b^2$$

$$g = a^3$$

$$h = b^3$$

$$i = \sqrt{3/2} c a$$

$$j = \sqrt{3/2} c b$$

$$k = \frac{1}{2}(3d - 1)a$$

$$l = \frac{1}{2}(3d + 1)b$$

$$m = a^4$$

$$n = b^4$$

$$o = \sqrt{2} c a^2$$

$$p = \sqrt{2} c b^2$$

$$q = \sqrt{3/2} c^2$$

$$r = (2d - 1)a^2$$

$$s = (2d + 1)b^2$$

$$t = \sqrt{3} c d$$

$$u = \frac{1}{2}(3d^2 - 1)$$

$$A = a^5$$

$$B = b^5$$

$$C = \sqrt{5/2} c a^3$$

$$D = \sqrt{5/2} c b^3$$

$$E = \sqrt{5/2} c^2 a$$

$$F = \sqrt{5/2} c^2 b$$

$$G = a^5 - 2c^2 a$$

$$H = b^5 - 2c^2 b$$

$$I = 2c \cdot a^3 - \sqrt{9/2} c^2 b$$

$$J = 2c \cdot b^3 - \sqrt{9/2} c^2 a$$

$$K = a^5 - 3c^2 a + \sqrt{9/2} c b^3$$

$$L = b^5 - 3c^2 b + \sqrt{9/2} c a^3$$

### 1.3 Wechselwirkungen im starken Magnetfeld

Schreibt man  $\mathcal{H}_{\text{inn}} = \mathcal{H}'_{\text{inn}} + \mathcal{H}''_{\text{inn}}$  mit  $[\mathcal{H}_0, \mathcal{H}'_{\text{inn}}] = 0$  und  $[\mathcal{H}_0, \mathcal{H}''_{\text{inn}}] \neq 0$ , ist  $\mathcal{H}'_{\text{inn}}$  der Säkularanteil (siehe S. 26) der inneren Spin-Wechselwirkungen bezüglich des äußeren Magnetfeldes. Führen wir die Größe (engl. *size*) eines Hamilton-Operators mit

$$\|\mathcal{H}\| = \sqrt{\text{Tr}\{\mathcal{H}^2\}} \quad (1.25)$$

ein, braucht für  $\|\mathcal{H}_0\| \gg \|\mathcal{H}_{\text{inn}}\|$  bei der Spektrenberechnung nur der Säkularanteil in erster Ordnung berücksichtigt werden. Für irreduzible Tensoren gilt  $[I_z, T_q^{(k)}] = qT_q^{(k)}$ , vgl. G (1.19). Deshalb gehören im Laborkoordinatensystem (LAB), in dessen  $z$ -Richtung das äußere Feld anliegt, nur Tensorelemente mit  $q = 0$  zum Säkularanteil, vgl. Seite 26. Es ist jedoch zu beachten, dass das nicht in anderen Koordinatensystemen gilt, deren  $z$ -Achse nicht mit der des LAB übereinstimmt. Gewöhnlich werden die Tensorelemente im Hauptachsensystem (HAS oder engl. PAS = *principle axis system*) eines mikroskopischen Bausteins angegeben. Das stimmt im allgemeinen nicht mit der Richtung des äußeren Magnetfeldes überein, und die Komponenten  $V_0^{(k)}$  im Laborkoordinatensystem sind dann durch das Produkt

$$V_0^{(k)}(\text{LAB}) = \sum_{q'=-k}^k V_{q'}^{(k)}(\text{PAS}) D_{q'0}^{(k)}(R) \quad (1.26)$$

gegeben, wobei  $D(R)$  die Elemente der Wigner-Rotationsmatrizen für die Drehung vom PAS ins LAB darstellen. Tensoren nullter Stufe sind invariant gegenüber Koordinatentransformationen wegen  $D^{(0)}_0 = 1$ . Außerdem verschwinden die Tensoren nullter Stufe für die Dipol-Dipol-WW und Quadrupol-WW erster Ordnung. Für den Tensor nullter Stufe der chemischen Verschiebung gilt

$$T_0^{(0)} = \frac{-1}{\sqrt{3}} I_z B_0 \quad \text{und} \quad V_0^{(0)} = \sqrt{3} \sigma_{\text{iso}} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (1.27)$$

bei der üblichen Schreibweise für den Hamilton-Operator der inneren WW in der Form

$$\mathcal{H}_{\text{inn}} = C \sum_k \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q T_q^{(k)} V_{-q}^{(k)}. \quad (1.28)$$

Die Konstante  $C$  ist für die chemische Verschiebung  $\mathcal{H}$ , vgl. Tabelle 2. G (1.28) gibt den Hamilton-Operator nur für eine Wechselwirkung an. Es ist gegebenenfalls über mehrere Anteile zu summieren.

Für die weiteren Betrachtungen des Säkularanteils sind die Tensoren 1. Stufe vernachlässigbar. Tabelle 2 enthält die Bestandteile der Hamilton-Operatoren für  $k = 2$ , wobei die Tensorelemente  $V^{(2)}$  zuerst im PAS angegeben sind. Der Tensor  $V^{(k)}$  wird im allgemeinen für den Ortsanteil *aller* Wechselwirkungen verwendet. Die Tensoren  $T^{(k)}$  stehen für die Spinanteile. Man beachte aber, dass in Tabelle 2 auch der spurlose Tensor zweiter Stufe des elektrischen Feldgradienten (EFG) als  $V$  mit den Elementen  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ , und  $V_{zz}$  im PAS bezeichnet wird.

Es gelten für den Anisotropieparameter der chemischen Verschiebung  $\delta = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}$ ,

für den Asymmetrieparameter  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  oder  $\frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}}$  mit  $0 \leq \eta \leq 1$

und die Konventionen  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  oder  $|\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{yy} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{xx} - \sigma_{\text{iso}}|$ .

**Tabelle 2** Einige irreduzible Tensoren 2. Stufe, die zum Hamilton-Operator der inneren Wechselwirkungen nach G (1.28) beitragen.  $\sigma$  bezeichnet den Abschirmtensor,  $r$  steht für den Kern-Kern-Abstand und  $V$  ist (außer in der linken Spalte) der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG). Für heteronukleare (anstelle homonukleare) dipolare Wechselwirkung muss  $T_0^{(2)}$  durch  $\sqrt{1/6} I_{zi} I_{zk}$  ersetzt werden.

	Chemical Shift	Dipolar Interaction between $I_i$ and $I_k$	Quadrupole Interaction
C	$\hbar \gamma$	$-2\gamma_i \gamma_k \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi}$	$\frac{eQ}{2I(2I-1)}$
$T_0^{(2)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_z B_0$	$\sqrt{\frac{1}{6}} (3I_{zi} I_{zk} - I_i I_k)$	$\sqrt{\frac{1}{6}} [3I_z^2 - I(I+1)]$
$T_{\pm 1}^{(2)}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} I_{\pm 1} B_0$	$\sqrt{\frac{1}{2}} (I_{\pm 1i} I_{zk} + I_{zi} I_{\pm 1k})$	$\sqrt{\frac{1}{2}} (I_{\pm 1} I_z + I_{-z} I_{\pm 1})$
$T_{\pm 2}^{(2)}$	0	$I_{\pm 1i} I_{\pm 1k}$	$I_{\pm 1}^2$
$V_0^{(2)\text{PAS}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} (\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}) = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta$	$\sqrt{\frac{3}{2}} r_{ik}^{-3}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} V_{zz} = \sqrt{\frac{3}{2}} eq$
$V_{\pm 1}^{(2)\text{PAS}}$	0	0	0
$V_{\pm 2}^{(2)\text{PAS}}$	$\frac{1}{2} (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) = \frac{1}{2} \eta \delta$	0	$\frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{2} \eta eq$
$V_0^{(2)\text{LAB}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \delta F(\alpha, \beta, \eta)$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{r_{ik}^3} \left( \frac{3\cos^2 \theta_{ik} - 1}{2} \right)$	$\sqrt{\frac{3}{2}} eq F(\alpha, \beta, \eta)$

$I_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (I_x \pm iI_y)$  und  $F(\alpha, \beta, \eta) = \left( \frac{3\cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right)$  sind in Tab. 2 verwendet

worden. Zur Bildung des Säkularanteils interessiert  $V_0^{(2)}$  im LAB. Deshalb ist mit den Wigner-Matrizen die Summe, vgl. G (1.26),

$$V_0^{(2)\text{LAB}} = V_0^{(2)\text{PAS}} D_{00}^{(2)} + V_{-2}^{(2)\text{PAS}} D_{-20}^{(2)} + V_{+2}^{(2)\text{PAS}} D_{+20}^{(2)} \quad (1.29)$$

zu bilden. Die Rotation um den Euler-Winkel  $\gamma$  (Rotation um die Richtung des äußeren Magnetfeldes) braucht nicht berücksichtigt zu werden, bei der Dipol-Dipol-WW ist wegen ihrer Symmetrie  $V_{\pm 2}^{(2)} = 0$ . Auf diese Weise kann  $V_0^{(2)\text{LAB}}$  auf der letzten Zeile in der Tabelle 2 berechnet werden. Dort sind  $\alpha, \beta$  die Euler-Winkel beim Übergang von PAS zum LAB.  $\theta$  entspricht dem Euler-Winkel  $\beta$  und bezeichnet hier den Winkel zwischen dem Kern-Kern-Verbindungsvektor und dem äußeren Magnetfeld.

Die Benutzung der Rotationsmatrizen ist dann besonders vorteilhaft, wenn mehrere Rotationen hintereinander ausgeführt werden müssen z.B.:

PAS → MAS → LAB oder PAS → Kristallachsensystem → Goniometersystem → LAB.

Dabei werden nur die  $V$ -Anteile transformiert, da sich die örtlichen Drehungen nicht auf die  $T$ -Anteile auswirken. Die Möglichkeit der Zuordnung der Spin-Anteile zum Tensor  $T$  und der Ortsanteile zum Tensor  $V$  ist ein wesentlicher Vorteil der Verwendung dieser irreduziblen Tensoren. In der Literatur ist die Bezeichnung  $T$  für die Spin-Anteile einheitlich, während anstelle  $V$  oft  $A$  verwendet wird.

Die Beschreibung der Spinoperatoren durch irreduzible Matrizen  $\frac{1}{2}$ -ter, 1. usw. Ordnung und entsprechende Drehungen durch Impulse oder Kernresonanz-WW ist die Grundlage der mathematischen Beschreibung von Spinmanipulationen. (O.W. Sørensen u.a., Progress in NMR Spectroscopy 16 (1983) 163 und H. Kessler u.a., Angew. Chem. 100 (1988) 507 vorstellen.)

Der Produktoperatorformalismus kommt für einfache Betrachtungen mit wenigen Umformungen aus, die in den nachfolgenden Regeln dargestellt sind.

Ein Impuls mit dem Drehwinkel  $\beta$  und der Phase  $x$  oder  $y$  transformiert die Produktoperatoren in folgender Weise. Dabei gilt das obere Vorzeichen und der darauf folgende erste Index für die Phase  $x$  und das untere Vorzeichen und der darauf folgende zweite Index für die Phase  $y$ .

$$\begin{array}{llll}
 I_{x,y} & \rightarrow & I_{x,y}, & \\
 I_{y,x} & \rightarrow & I_{y,x} \cos\beta \pm I_z \sin\beta, & \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow \pm I_z, \\
 I_z & \rightarrow & I_z \cos\beta \mp I_{y,x} \sin\beta, & \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow \mp I_{y,x}, \\
 2I_x S_z & & & \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow -2I_{x,z} S_{y,x}, \\
 2I_y S_z & & & \text{für } \beta = \pi/2 \rightarrow -2I_{z,y} S_{y,x}.
 \end{array}$$

Unter dem Einfluß der skalaren Kopplung ( $\pi J_{12} t I_{1z} I_{2z}$ ) transformieren sich (oberes Vorzeichen für den ersten Index):

$$\begin{array}{ll}
 I_z & \rightarrow I_z \\
 2I_{1x} I_{2y} & \rightarrow 2I_{1x} I_{2y} \\
 I_{1x,1y} & \rightarrow I_{1x,1y} \cos\pi J t \pm 2I_{1y,1x} I_{2z} \sin\pi J t \\
 2I_{1x,1y} I_{2z} & \rightarrow 2I_{1x,1y} I_{2z} \cos\pi J t \pm I_{1y,1x} \sin\pi J t.
 \end{array}$$

Unter dem Einfluß der chemischen Verschiebung ( $\Omega I_z$ ) transformiert sich

$$\begin{array}{ll}
 I_z & \rightarrow I_z \\
 I_{x,y} & \rightarrow I_{x,y} \cos \Omega t \pm I_{y,x} \sin \Omega t.
 \end{array}$$

#### 1.4 Einige exakt berechenbare Pulverspektren

Linienformen für maximal 3-Spin-Systeme und einige Spezialfälle der Dipol-Dipol-WW; für Anisotropie der chemischen Verschiebung und für Quadrupol-WW in erster und zweiter Ordnung lassen sich exakt berechnen. Drei Spezialfälle lassen sich in relativ einfacher Form durch axialsymmetrische Tensoren zweiter Ordnung, für die nur  $V_0^{(2)} \neq 0$  ist, beschreiben. Das sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier Kerne mit Spin  $1/2$  sowie die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung, die letzteren beiden für verschwindenden Asymmetriefaktor ( $\eta = 0$ ). Wir berechnen zuerst die Resonanzverschiebungen und daraus dann die Linienformen der Pulverspektren (engl. *powder pattern*).

Zur Berechnung der **anisotropen chemischen Verschiebung** (engl. *chemical shift anisotropy*) setzen wir  $\sigma_{\text{iso}} = 0$ . Der isotrope Wert der chemischen Verschiebung ist zwar gewöhnlich der wichtigste aus NMR-Experimenten bestimmte Parameter, aber für die Betrachtung der Resonanzverschiebung unter dem Einfluss der Anisotropie der chemischen Verschiebung kann dieser Beitrag weggelassen werden. Wir können deshalb den Tensor nullter Stufe weglassen und erhalten aus G (1.28) für  $k = 2$  mit den Tensorkomponenten zweiter Stufe aus Tabelle 2 den inneren Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{csa}} = \hbar \gamma I_z B_0 \delta \left( \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right). \quad (1.30)$$

$\beta$  bezeichnet den Winkel zwischen der  $z$ -Achse des an den mikroskopischen Baustein gebundenen Hauptachsensystems (PAS) des Abschirmtensors  $\sigma$  und der  $z''$ -Achse des Laborkoordinatensystems (LAB), die der Richtung des äußeren Magnetfeldes entspricht. Setzen wir in G (1.30) für  $I_z$  die Werte  $1/2$  und  $-1/2$  ein, ergeben sich entgegengesetzte Energieverschiebungen infolge *chemical shift anisotropy*, die sich beim Resonanzübergang zwischen den beiden Zeeman-Niveaus addieren. Unter Verwendung der Larmor-Beziehung

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.31)$$

ergibt sich damit die anisotrope chemische Verschiebung des Resonanzübergangs als

$$\omega = \omega_0 \delta \left( \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right). \quad (1.32)$$

Verwendet man in G (1.31) korrekterweise ein Minuszeichen, ergibt sich das negative Vorzeichen auch in G (1.32) und allen nachfolgenden Gleichungen, die die Verschiebung  $\omega$  enthalten. Gleichung (1.34) wird jedoch in der Literatur mehrheitlich in der unten angegebenen Form verwendet. Deshalb wurde das negative Vorzeichen in G (1.31) weggelassen. Die Größe  $\omega$  ist als Resonanzverschiebung gegenüber der Larmor-Frequenz definiert und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Will man die isotrope chemische Verschiebung in die Betrachtungen einbeziehen, dann wäre  $\omega$  die Resonanzverschiebung gegenüber der isotropen chemischen Verschiebung der Larmor-Frequenz. In der Literatur wird die Resonanzverschiebung infolge Anisotropie der chemischen Verschiebung oft als  $\delta\omega$  oder  $\Delta\omega$  bezeichnet.

Häufiger als der in Tabelle 2 eingeführte Anisotropieparameter  $\delta$  (der Abschirmung bzw. chemischen Verschiebung) wird für praktische Untersuchungen die sogenannte *Anisotropie* oder *totale Anisotropie* verwendet. Sie hat eine sehr anschauliche Bedeutung im Falle eines rotations-symmetrischen Abschirmtensors  $\sigma$ , der in der Hauptachsenform die Elemente  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  und damit einen verschwindenden Asymmetriefaktor  $\eta$  hat.

Für  $\eta = 0$  ist

$$\omega = \omega_0 \delta \left( \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right) = \Delta \omega_{\text{csa}} (\cos^2 \beta - 1/3). \quad (1.33)$$

$\Delta \omega_{\text{csa}}$  bezeichnet die *Anisotropie* der chemischen Verschiebung, d.h. die maximale Änderung, die sich zwischen paralleler ( $\beta = 0$ ) und senkrechter Einstellung ( $\beta = \pi/2$ ) der  $z$ -Achse des PAS zum äußerem Magnetfeld ergeben kann:

$$\Delta \omega_{\text{csa}} = \omega_{\parallel} - \omega_{\perp}. \quad (1.34)$$

Man beachte, dass  $\Delta \omega_{\text{csa}}$  das 3/2-fache von  $\omega_0 \delta$  ist. Gleiche Beziehungen, wie hier für die Kreisfrequenz aufgeschrieben, findet man in der Literatur auch für die chemische Verschiebung und (ohne Rücksicht auf das Vorzeichen) für die Abschirmung. (Für  $\eta = 0$  gilt bei Verwendung eines spurlosen Tensors  $\sigma_{zz} = -2\sigma_{xx} = -2\sigma_{yy}$ . Außerdem reduziert sich der *Anisotropieparameter* der chemischen Verschiebung auf  $\delta = \sigma_{zz}$ . Will man die Anisotropie auch für einen nicht rotationssymmetrischen Tensor einführen, verwendet man  $(\omega_{xx} + \omega_{yy})/2$  anstelle von  $\omega_{\perp}$ .)

Für den Säkularanteil der **Dipol-Dipol-Wechselwirkung** zweier isolierter Spins (z.B. Kristallwasser im Gips) erhält man ein ähnliches Resultat für die Verschiebung  $\delta\omega$  gegenüber der Larmor-Frequenz. Hier vereinfacht sich der Sachverhalt dadurch, dass der Tensor der Dipol-Dipol-WW von vornherein spurlos und rotationssymmetrisch ist. Andererseits ist zu beachten, dass die beiden Spins gleiche oder entgegengesetzte Ausrichtung bezüglich des äußeren Magnetfeldes haben können, was das Vorzeichen der Verschiebung ändert. Es gilt

$$\omega = \pm \Delta \omega_{\text{II,IS}} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (1.35)$$

$\theta$  ist der Winkel zwischen der Kern-Kern-Achse und dem äußeren Magnetfeld. Für die homonukleare Dipol-Dipol-WW zwischen zwei  $I$ -Spins gilt

$$\Delta \omega_{\text{II}} = \frac{3\gamma_I^2 \hbar \mu_0}{4r_{\text{II}}^3 4\pi}, \quad (1.36)$$

während sich für die heteronukleare Dipol-Dipol-WW zwischen einem  $I$ - und einem  $S$ -Spin folgende Beziehung ergibt:

$$\Delta \omega_{\text{IS}} = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar \mu_0}{2r_{\text{IS}}^3 4\pi}. \quad (1.37)$$

Für die **Quadrupolaufspaltung** der NMR-Übergänge ist die Zeeman-Energie groß gegen die Quadrupolenergie ( $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ ).  $2I+1$  Niveaus  $n$  werden durch Störungstheorie berechnet:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (1.38)$$

Der Term nullter Ordnung entspricht der Zeeman-Energie. Der Störungsterm erster Ordnung ergibt für  $\eta = 0$  (rotationssymmetrischer EFG) die Frequenz für den Übergang  $n-1 \rightarrow n$

$$\omega_n^{(1)} = \omega_Q \left( n - \frac{1}{2} \right) \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}, \quad (1.39)$$

wobei  $\omega_Q$  die Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = \frac{3 e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad (1.40)$$

und  $\beta$  den Winkel der  $z$ -Achse des PAS zur  $z''$ -Achse des LAB darstellen.

Damit haben wir für die drei betrachteten Wechselwirkungen die durch Transformation vom PAS zum LAB entstehenden Geometrie-Terme in der Form von

$$\omega = \text{Konstante} \times (3\cos^2\beta - 1) \quad (1.41)$$

gefunden. Für die Berechnung der Linienform eines Pulverspektrums ist über alle möglichen Werte des Winkels unter Berücksichtigung der Häufigkeit zu mitteln. Ist  $g(\omega)$  die Linienformfunktion (Intensität) und  $p(\Omega)$  die Wahrscheinlichkeit, die  $z$ -Achse des PAS (oder den Vektor  $\mathbf{r}_{ij}$ ) in einem bestimmten Raumwinkel  $\Omega$  des Laborkoordinatensystems zu finden, gilt

$$p(\Omega)d\Omega = g(\omega)d\omega. \quad (1.42)$$

Für Pulverproben sind alle Raumwinkel gleich wahrscheinlich, d.h.  $p(\Omega) = 1/4\pi$ . Daraus folgt

$$g(\omega) = \frac{1}{4\pi} \left| \frac{d\Omega}{d\omega} \right|. \quad (1.43)$$

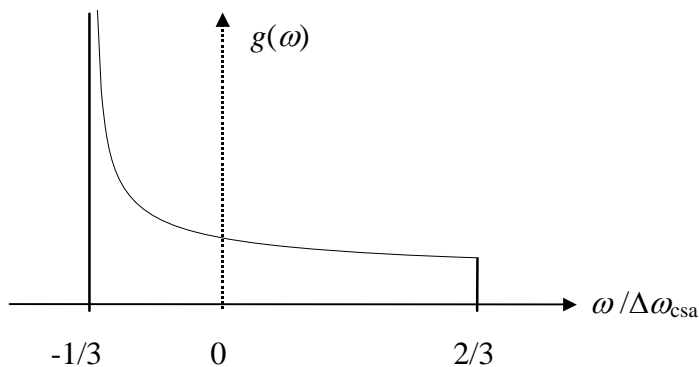
Allgemein gilt für das differentielle Raumwinkelelement  $d\Omega = \sin\beta d\beta d\phi$ , und für axiale Symmetrie ist  $d\Omega = 2\pi \sin\beta d\beta = 2\pi d(-\cos\beta)$ . Verwenden wir nun die Winkelabhängigkeit der Anisotropie der chemischen Verschiebung aus G (1.33)

$$\omega = \Delta\omega_{\text{csa}} (\cos^2\beta - 1/3), \quad (1.44)$$

ergibt alles in G (1.43) eingesetzt für die rotationssymmetrische Anisotropie der chemischen Verschiebung

$$g(\omega) = \frac{1}{4} \left[ \Delta\omega_{\text{csa}} \left( \omega + \frac{1}{3} \Delta\omega_{\text{csa}} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1.45)$$

für  $-\frac{1}{3} \Delta\omega_{\text{csa}} \leq \omega \leq \frac{2}{3} \Delta\omega_{\text{csa}}$ . Damit ergibt sich folgendes Bild:



Die Linienformen der Anisotropie der chemischen Verschiebung und der Quadrupolwechselwirkung sind auch für  $\eta \neq 0$  berechenbar. Außerdem sind die Linienformen exakt berechenbar bei Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung, bei DDWW in Dreispin-Systemen, bei Mehrspin-Systemen im Spezialfall reduzierter DDWW zwischen gleichen Kernen und bei statistisch verdünnten Systemen. Im allgemeinen ist die Berechnung der Linienformen für Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht möglich und man greift auf die Charakterisierung der Linienform durch Momente zurück.

Neben dem trivialen nullten Moment, das der Intensität des Signals entspricht,

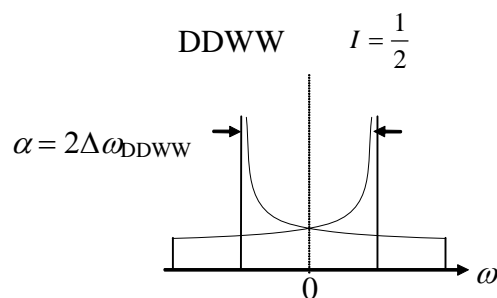
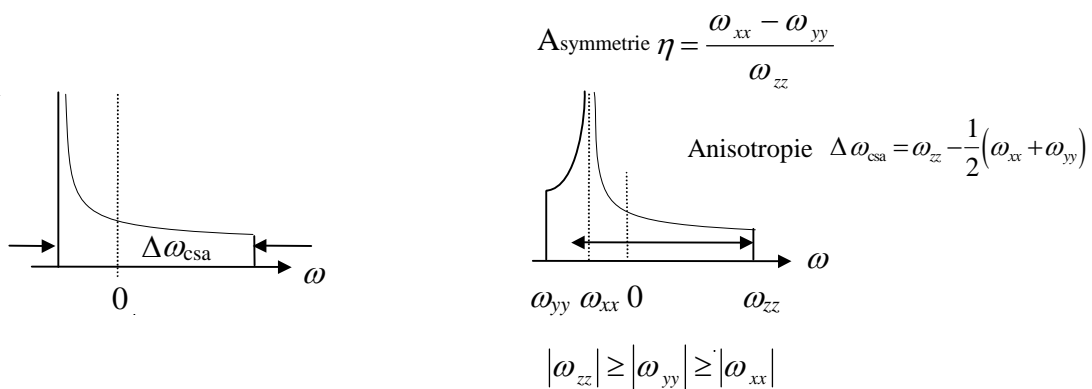
$$M_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega \quad (1.46)$$

ist das zweite Moment

$$M_2 = \frac{1}{M_0} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 g(\omega) d\omega \quad (1.47)$$

der wichtigste Parameter der Linienform. Die Kreisfrequenz  $\omega$  bezeichnet hier, wie oben eingeführt, die Resonanzabweichung von der Larmor-Frequenz (bzw. Larmor-Frequenz plus isotrope chemische Verschiebung). Häufig wird in der Literatur  $\omega$  für den Absolutwert der Kreisfrequenz verwendet. Dann ist in den Gleichungen (1.46) und (1.47)  $\omega$  durch  $\omega - \omega_0$  zu ersetzen und von null bis unendlich zu integrieren. Die zweiten Momente einiger in diesem Abschnitt besprochener Linienformen sind:

$$M_2 = \frac{\omega_{zz}^2}{5} = \frac{4}{9} \frac{(\Delta\omega_{\text{csa}})^2}{5}, \quad M_2 = \frac{4}{9} \frac{(\Delta\omega_{\text{csa}})^2}{5} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^2, \quad M_2 = \frac{\alpha^2}{5} = \frac{4}{5} (\Delta\omega_{\text{DDWW}})^2. \quad (1.48-50)$$



### 1.5 Das zweite Moment der Linienform für Dipol-Dipol-WW

Die Darstellung der Linienform als Funktion der Frequenz ist mit der Darstellung der Relaxation als Funktion der Zeit über die Fourier-Transformation verbunden. Ganz allgemein gilt für die Taylorentwicklung der Relaxationsfunktion um den Zeitsprung  $t = 0$

$$G_x(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n. \quad (1.51)$$

Für den allgemeinen Fall der Dipol-Dipol-WW hat Van Vleck die Existenz einer exakten Momentendarstellung in obiger Form nachgewiesen. Für die symmetrische Linienform der DDWW verschwinden alle ungeraden Momente:

$$G_x(t) = 1 - \frac{M_2}{2!} t^2 + \frac{M_4}{4!} t^4 - \dots. \quad (1.52)$$

Aus  $G_x(t)$  lassen sich dann die geraden Momente berechnen:

$$M_{2n} = (-1)^n \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} G_x(t)_{t=0}. \quad (1.53)$$

Der Säkularanteil der Dipol-Dipol-WW ist für homo- bzw. heteronukleare DDWW

$$\mathcal{H}_D^{\text{II Säkular}} = \frac{\gamma_1^2 \hbar}{r_{ik}^3} \frac{\mu_0}{4\pi} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) (3I_z^i I_z^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k), \quad (1.54)$$

$$\mathcal{H}_D^{\text{IS Säkular}} = \frac{\gamma_1 \gamma_s \hbar}{r_{ik}^3} \frac{\mu_0}{4\pi} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}) (2I_z^i S_z^k). \quad (1.55)$$

Diese Gleichungen in

$$M_2 = \frac{\text{Tr} \left\{ \left[ \mathcal{H}_i, I_y \right]^2 \right\}}{\text{Tr} \left\{ I_x^2 \right\}} \quad (1.56)$$

eingesetzt, ergeben nach algebraischen Rechnungen (siehe A. Lösche: Kerninduktion) für  $N$  resonante und  $M$  nichtresonante Kerne

$$M_2^{\text{II}} = 3\gamma_1^4 \hbar^2 I(I+1) \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i}^N \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}}{2} \right)^2 \frac{1}{r_{ik}^6}, \quad (1.57)$$

$$M_2^{\text{IS}} = \frac{4}{3} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}}{2} \right)^2 \frac{1}{r_{ik}^6}. \quad (1.58)$$

Verwenden wir die im Kapitel 1.4 eingeführten Gleichungen (1.35)-(1.37) ergibt sich mit  $\Delta\omega$  als halben Abstand zwischen den Singularitäten eines Zwei-Spin-Pulverspektrums, vgl. G (1.48) und darüber, für ein homonukleares oder ein heteronukleares Spin-Paar die Beziehung

$$M_2 = \frac{4}{5} \Delta\omega_{\text{DDWW}}^2. \quad (1.59)$$

Dabei wurde die Pulver-Mittelung angewendet:

$$\left\langle \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ik}}{2} \right)^2 \right\rangle_{\text{Pulver}} = \frac{1}{5} \quad (1.60)$$

Allgemeiner ergibt sich mit dieser Mittelung eine dimensionsfreie Gleichung

$$\frac{M_2 / \text{s}^{-2}}{\gamma_1^2} = M_2 / \text{T}^2 = \frac{C_1}{r_1^6 / \text{m}^6} + \frac{C_s}{r_s^6 / \text{m}^6} \quad (1.61)$$

mit den Konstanten  $C$  und den Abständen  $r$ , wie sie in den folgenden Gleichungen definiert sind.

$$C_1 = \frac{3}{5} I(I+1) \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_1^2 \hbar^2 (\times 10^{68}), \quad C_s = \frac{4}{15} S(S+1) \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_s^2 \hbar^2 (\times 10^{68}), \quad (1.62, 1.63)$$

$$\frac{1}{r_1^6} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k \neq i}^N \frac{1}{r_{ik}^6}, \quad \frac{1}{r_s^6} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{1}{r_{ik}^6}. \quad (1.64, 1.65)$$

Die Faktoren  $10^{68}$  in den Gleichungen (1.5.12-13) sind hinzuzufügen, wenn  $M_2$  in  $10^{-8} \text{T}^2$  und  $r$  in  $\text{\AA}$  eingesetzt werden:

$$M_2 / 10^{-8} \text{T}^2 = \frac{C_1}{r_1^6 / \text{\AA}^6} + \frac{C_s}{r_s^6 / \text{\AA}^6} \quad (1.66)$$

Mit

$$C_1(^1\text{H}) = 358,167 \quad \text{ergibt sich} \quad C_s(^1\text{H}) = \frac{4}{9} \cdot 358,167, \quad (1.67-68)$$

da generell gilt, vgl. Gleichungen (1.62-63),

$$C_s = \frac{4}{9} C_1. \quad (1.69)$$

Andere Werte für  $C_1$  bzw.  $C_s$  lassen sich aus obigem Wert  $C_1(^1\text{H}) = 358,1$  berechnen, wenn man  $I$  kennt und eine beliebige NMR-Frequenztafel (konst.  $B_0$ -Feld) hat. Wegen der Proportionalität zwischen  $C_1$  und  $I(I+1)\gamma_1^2$ , vgl. G (1.62), sowie der Larmor-Beziehung, vgl. G (1.32), gilt

$$\frac{C_1(\text{betrachteter Kern})}{358,167} = \frac{I(I+1) \nu_L^2(\text{betrachteter Kern})}{\frac{3}{4} \nu_L^2(^1\text{H})}. \quad (1.70)$$

Z. b. ist bei 500 MHz Protonenresonanzfrequenz die  $^{13}\text{C}$ -Frequenz 125,6 MHz und die  $^{27}\text{Al}$ -Frequenz 130,3 MHz. Damit ist

$$C_1(^{13}\text{C}) = 358,167 \frac{3}{4} \left( \frac{125,6}{500} \right)^2 = 22,6 \text{ bzw. } C_s(^{13}\text{C}) \approx 10. \quad (1.71)$$

Für  $^{27}\text{Al}$  gilt

$$C_1(^{27}\text{Al}) = \frac{35}{4} \left( \frac{130,3}{500} \right)^2 358,167 \approx 284,158 \quad \text{bzw. } C_s(^{27}\text{Al}) \approx 126. \quad (1.72)$$

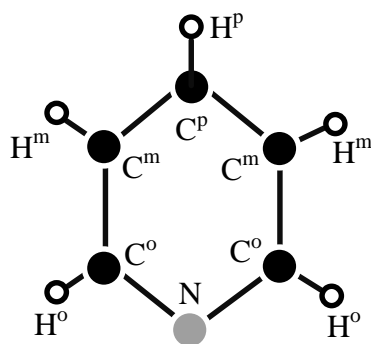
Betrachtet man eine Fremdkern-Wechselwirkung mit einem Kern, dessen natürliche Häufigkeit unter 100 % liegt, multipliziert man sinnvollerweise  $C_s$  noch mit der natürlichen Häufigkeit. Einige Zahlenwerte für die Werte  $C_1$  enthält Tabelle 3.

**Tabelle 3** Zahlenwerte für die Konstante  $C_I$  in G (1.66) für einige Kerne.

$^1\text{H}$	358.167	$^{19}\text{F}$	317.343	$^{63}\text{Cu}$	126.559	$^{121}\text{Sb}$	242.413
$^2\text{H}$	22.5064	$^{23}\text{Na}$	125.460	$^{65}\text{Cu}$	144.697	$^{127}\text{I}$	169.598
$^7\text{Li}$	270.527	$^{27}\text{Al}$	284.158	$^{75}\text{As}$	52.8599	$^{133}\text{Cs}$	131.200
$^9\text{Be}$	35.3699	$^{29}\text{Si}$	14.1588	$^{77}\text{Se}$	13.1468	$^{195}\text{Pt}$	17.0596
$^{10}\text{B}$	66.1705	$^{31}\text{P}$	58.7999	$^{79}\text{Br}$	113.188	$^{199}\text{Hg}$	11.7516
$^{11}\text{B}$	184.411	$^{35}\text{Cl}$	17.2317	$^{81}\text{Br}$	131.518	$^{201}\text{Hg}$	8.00653
$^{13}\text{C}$	22.6555	$^{37}\text{Cl}$	11.9395	$^{87}\text{Rb}$	193.178	$^{203}\text{Tl}$	120.846
$^{14}\text{N}$	4.99055	$^{51}\text{V}$	521.687	$^{93}\text{Nb}$	712.306	$^{205}\text{Tl}$	123.235
$^{15}\text{N}$	3.68250	$^{55}\text{Mn}$	257.831	$^{117}\text{Sn}$	46.0144	$^{207}\text{Pb}$	15.5850
$^{17}\text{O}$	76.8540	$^{59}\text{Co}$	421.373	$^{119}\text{Sn}$	50.3634	$^{209}\text{Bi}$	316.108

**Beispiel:**

Berechnung des intramolekularen  $M_2$  für die  $^1\text{H}$ -Linie des starren Pyridinmoleküls:



C-C-Bindungslänge 1,4 Å

C-H-Bindungslänge 1,0 Å

$$M_2^{\text{HH}} = \frac{358,1}{5} \left( \frac{8}{2,4^6} + \frac{8}{4,2^6} + \frac{4}{4,8^6} \right) = 3,13 \times 10^{-8} \text{ T}^2,$$

Γ nur 3 % dieses Faktors rühren von  $^{15}\text{N}$ , der übrige Teil von  $^{14}\text{N}$  her.

$$M_2^{\text{HN}} = \frac{2,22}{5} \left( \frac{1}{3,8^6} + \frac{2}{3,4^6} + \frac{2}{2,2^6} \right) = 0,009 \times 10^{-8} \text{ T}^2,$$

Γ 1,1 % natürliche Häufigkeit

$$M_2^{\text{HC}} = 0,111 \times 10^{-8} \text{ T}^2 \quad \rightarrow \quad M_2^{\text{H}} = M_2^{\text{HH}} + M_2^{\text{HN}} + M_2^{\text{HC}} = 3,25 \times 10^{-8} \text{ T}^2. \quad (1.73)$$

Möchte man auf eine genaue Bestimmung des zweiten Momentes aus der Linienform bzw. aus der zweiten Ableitung der Relaxationsfunktion verzichten, kann man als einfachste Näherung eine Gaußform der Linie (und Relaxationsfunktion) annehmen. Dazu benutzen wir das zweite Moment in der Einheit  $M_2/\text{s}^{-2} = \gamma_1^2 M_2/\text{T}^2$ , vgl. G (1.61), und erhalten

$$M_2 / \text{s}^{-2} = \frac{2}{(T_2 / \text{s})^2} = (\delta\nu / \text{Hz})^2 \frac{\pi^2}{\ln 4} \approx 7,12 \times (\delta\nu / \text{Hz})^2, \quad (1.74)$$

wobei  $T_2$  die transversale Relaxationszeit und  $\delta\nu$  die Halbwertsbreite sind (Halbwertsbreite = *FWHM = Full Width at Half Maximum*).

## 2 Linienverschmälerung durch zeitabhängige Ortskoordinaten (thermische Bewegung oder Probenrotation)

In der Flüssigkeits-NMR mitteln sich anisotrope Effekte durch Bewegung weitestgehend aus, so dass die wesentlichsten Beiträge im Hamilton-Operator durch Tensoren nullter Stufe erfasst werden:  $\mathcal{H} = C V_0^{(0)} T_0^{(0)}$ . In Kapitel 1.4 haben wir bei der Behandlung der Anisotropie der chemischen Verschiebung der Einfachheit halber auf den isotropen Beitrag verzichtet. Dipolare und quadrupolare WW werden durch spurlose Tensoren beschrieben. Deshalb verzichten wir in diesem Kapitel auf den Term  $V_0^{(0)} T_0^{(0)}$ . Weiterhin vernachlässigen wir die Beiträge vom antisymmetrischen Tensor  $V^{(1)}$ , die zwar zum Säkularteil gehören, aber einen geringen Einfluss haben. Vom symmetrischen Tensor  $V^{(2)}$  verwenden wir nur den Säkularteil.

Damit haben wir es im Laborkoordinatensystem (LAB) nur noch mit

$$\mathcal{H} = C V_0^{(2)\text{LAB}} T_0^{(2)} \quad (2.01)$$

zu tun. Für eine Probenrotation mit der Kreisfrequenz  $\omega_{\text{rot}}$  und dem (Rotations-)Drehwinkel

$$\varphi(t) = \omega_{\text{rot}} t \quad (2.02)$$

um eine Achse im Winkel  $\theta$  zum äußeren Magnetfeld ist

$$V_0^{(2)\text{LAB}}(t) = \sum_{q=-2}^{+2} V_q^{(2)\text{MAS}} e^{i\omega_{\text{rot}} t q} d_{q0}^{(2)}(\theta). \quad (2.03)$$

Dabei stellen die  $V_q^{(2)\text{MAS}}$  Elemente eines Tensors in einem Bezugssystem MAS dar, dessen Achsen an den MAS-Rotor (nicht den Stator) gebunden sind. Die (reellen) reduzierten Wigner-Matrizen in Tabelle 1 enthalten für den Rang 2 folgende Matrixelemente:

$$d_{00}^{(2)} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1); \quad d_{\pm 1,0}^{(2)} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\theta; \quad d_{\pm 2,0}^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\theta. \quad (2.04)$$

Aus G (2.03) ist sofort ersichtlich, dass Rotationsechos bzw. Seitenbänder bei Vielfachen von  $\omega_{\text{rot}}$  bzw.  $2\omega_{\text{rot}}$  auftreten. Für  $q = 0$  kann  $V_0^{(2)\text{MAS}}$  in diesem Fall aus der untersten Zeile in Tabelle 2 entnommen werden. Die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  sind dann Euler-Winkel beim Übergang vom PAS zum MAS. Der Wert  $q = 0$  ergibt den *zeitunabhängigen* bzw. im LAB *zeitgemittelten* Anteil des Tensors,

$$\overline{V_0^{(2)\text{LAB}}} = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)V_0^{(2)\text{MAS}}, \quad (2.05)$$

der für den magischen Winkel  $\theta = \arccos 3^{-1/2}$  verschwindet. Für alle anderen Werte von  $\theta$  ist  $(3\cos^2\theta - 1)/2$  ein Skalierungsfaktor für die unter statischen Bedingungen (keine Probenrotation) beobachtbare Linienbreite. Das ergibt sich daraus, dass  $V_0^{(2)\text{MAS}}$  den Wert von  $V_0^{(2)\text{LAB}}$  gemäß Tabelle 2 annimmt. Die Betrachtung nur dieses Anteils bzw. eines *zeitgemittelten* Hamilton-Operators ist gerechtfertigt, wenn

- für MAS  $\omega_{\text{rot}}$  so groß ist, dass die Seitenbänder außerhalb des Spektrums liegen, oder
- für mikroskopische Bewegung die entsprechende Umorientierungsfrequenz  $\omega \gg \sqrt{M_2}$  ist.

Im Rahmen dieser Näherung betrachten wir im weiteren einige Bewegungsmodelle. Mit den Strukturparametern für homonukleare bzw. heteronukleare WW

$$B_{jk}^{\text{II}} = \frac{3}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{jk}) \frac{\mu_0}{4\pi}; \quad \text{bzw.} \quad B_{jk}^{\text{IS}} = \frac{3}{2} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{jk}) \frac{\mu_0}{4\pi} \quad (2.06)$$

ergibt sich

$$M_2^{\text{II}} = \frac{1}{3} I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N B_{jk}^{\text{II}^2}; \quad \text{bzw.} \quad M_2^{\text{IS}} = \frac{4}{27} S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M B_{jk}^{\text{IS}^2}. \quad (2.07)$$

Eine Pulvermittlung muss also gemäß G (2.07) über das Quadrat der Strukturparameter berechnet werden:

$$M_2(\text{Pulver}) \propto \overline{B_{jk}^2}^{\text{Pulver}} \quad (2.08)$$

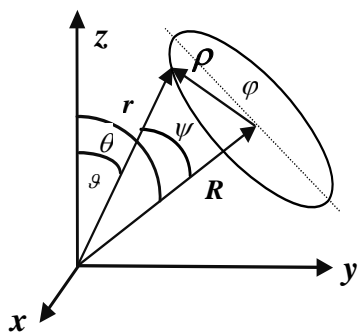
Andererseits sind bei einer Bewegung die  $B_{jk}$  durch über die Bewegung gemittelte Größen zu ersetzen:

$$B_{jk} \rightarrow \overline{B_{jk}}^{\text{Bewegung}}. \quad (2.09)$$

Damit ist

$$M_2(\text{Pulver}) \propto \overline{\overline{B_{jk}}^{\text{Bewegung}} \cdot \overline{B_{jk}}^{\text{Bewegung}}}^{\text{Pulver}}. \quad (2.10)$$

Die untenstehende Abbildung dient zur Veranschaulichung von G (2.11), mit der eine Rotation um eine Achse  $\mathbf{R}$  beschrieben wird. Dazu führen wir folgende (nicht-Euler-) Winkel ein (die punktierte Linie ist in der  $\mathbf{R}$ - $z$ -Ebene):



$\mathbf{r}$  wird willkürlich als Einheitsvektor festgelegt.  $R = \cos \psi$  bzw.  $R_z = \cos \psi \cos \theta$  sind die Projektion von  $\mathbf{R}$  auf die  $z$ -Achse. Für den Vektor  $\boldsymbol{\rho}$ , der senkrecht auf  $\mathbf{R}$  steht, gilt  $\rho = \sin \psi$ . Damit ist  $\rho_{z-R} = \sin \psi \cos \varphi$  die Projektion von  $\boldsymbol{\rho}$  auf die  $z$ - $R$ -Ebene.  $\rho_z = \sin \theta \sin \psi \cos \varphi$  ist die entsprechende Projektion auf die  $z$ -Achse.

Durch Summation von  $R_z = \cos \psi \cos \theta$  und  $\rho_z = \sin \theta \sin \psi \cos \varphi$  ergibt sich die Projektion des Einheitsvektors  $\mathbf{r}$  auf die  $z$ -Achse, die den Wert  $\cos \vartheta$  hat:

$$\cos \vartheta = \cos \psi \cos \theta + \sin \psi \sin \theta \cos \varphi. \quad (2.11)$$

### Rotation um die Achse $R$

erfordert eine Mittelung über  $\varphi$ , wobei G (2.11) benutzt wird, und Terme, die linear in  $\cos\varphi$  sind, wegfallen. Die  $\varphi$ -Mittelung über  $\cos^2\varphi$  ergibt den Wert  $\frac{1}{2}$ . Damit ist

$$\left\langle \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2} \right\rangle_{\varphi} = \frac{3}{2}\cos^2\psi\cos^2\theta + \frac{3}{2}\sin^2\psi\sin^2\theta \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2}. \quad (2.12)$$

Die in G (2.12) vorkommenden quadratischen sin-Terme können durch die entsprechenden cos-Terme ( $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$ ) ersetzt werden. Eine Umstellung ergibt

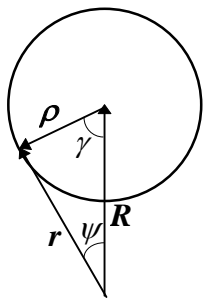
$$\left\langle \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2} \right\rangle_{\varphi} = \frac{3\cos^2\psi - 1}{2} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}. \quad (2.13)$$

Die Gleichung (2.13) ist Ausgangspunkt zweier unterschiedlicher Betrachtungen:

- Für mikroskopische Bewegungen ist  $\psi$  fest und über  $\theta$  die Pulver-Mittelung durchzuführen,
- für makroskopische Bewegungen ist  $\theta$  fest und über  $\psi$  die Pulver-Mittelung durchzuführen.

Bei Rotation um den magischen Winkel ist der Mittelwert null, da der rechte Faktor auf der rechten Seite von G (2.13) null ist. Eine interne Rotation um die Achse senkrecht zur Kernverbindungsachse ergibt  $\psi = \pi/2$ . Damit erhält der linke Faktor den Wert  $\frac{1}{2}$ . Der rechte Faktor entspricht jedoch in diesem Fall dem Geometrieterm des statischen Strukturparameters  $B_{jk}$ . Daraus folgt, dass der Strukturparameter durch die Bewegung auf die Hälfte reduziert wird, was sich in einer Halbierung der Linienbreite bzw. einer Viertelung des zweiten Momentes ausdrückt.

### Freie Bewegung eines Kerns in einer Kugel, wenn der andere eine dipolare Spin-Spin-WW verursachende Kern außerhalb dieser Kugel fixiert ist



Der Radius der Kugel, in der sich der betrachtete Kern frei bewegen kann, wird mit  $\rho'$  bezeichnet. Es ist ausreichend, die Ortsveränderung des beweglichen Kerns auf der Oberfläche einer Kugel mit einem beliebigen Radius  $\rho \leq \rho'$  zu berechnen. Im linken Bild sind  $\varphi$  (nicht gezeichnet) und  $\gamma$  die Kugelwinkel mit  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \gamma \leq \pi$ .

In der folgenden Gleichung ist  $r$  (kein Einheitsvektor) Der Kern-Kern-Verbindungsvektor zwischen einem Kern außerhalb und einem Kern innerhalb der Kugel.  $R$  ist der Abstand des Spins außerhalb der Kugel zum Mittelpunkt der Kugel. Es wird für die Berechnung des Mittelwerts über  $\varphi$  die G (2.13) genutzt.

$$B = \left\langle \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2} \cdot \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\varphi\gamma} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \left\langle \frac{3\cos^2\psi - 1}{2} \cdot \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\gamma} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \langle B' \rangle_{\gamma} \quad (2.14)$$

Zur Mittelung über  $\gamma$  gilt:

$$\langle B' \rangle_\gamma = \frac{1}{2} \int_0^\pi B' \sin\gamma \, d\gamma \quad (2.15)$$

Der Kosinussatz ergibt für die Winkelfunktionen und deren Ableitung

$$\cos\gamma = \frac{R^2 + \rho^2 - r^2}{2R\rho}, \quad \cos\psi = \frac{R^2 + r^2 - \rho^2}{2Rr} \quad \text{und} \quad -d\cos\gamma = \sin\gamma \, d\gamma = r \, dr/R\rho. \quad (2.16)$$

Damit ist

$$\begin{aligned} \langle B' \rangle_\gamma &= \frac{1}{2} \int_{R-\rho}^{R+\rho} B' \frac{r \, dr}{R\rho} = \frac{1}{4R\rho} \int_{R-\rho}^{R+\rho} dr \frac{r}{r^3} \left[ 3 \left( \frac{R^2 + r^2 - \rho^2}{2Rr} \right)^2 - 1 \right] \\ &= \frac{1}{4R\rho} \int_{R-\rho}^{R+\rho} dr \frac{3}{4R^2 r^4} (R^2 + r^2 - \rho^2)^2 - \frac{1}{r^2} \\ &= \frac{1}{4R\rho} \left[ -\frac{1}{4} \frac{(R^2 - \rho^2)^2}{R^2 r^3} - \frac{6}{4} \frac{(R^2 - \rho^2)}{R^2 r} + \frac{3r}{4R^2} + \frac{1}{r} \right]_{R-\rho}^{R+\rho} \\ &= \frac{1}{16R^3 \rho} \left[ \frac{6R^2 \rho + 2\rho^3}{R^2 - \rho^2} + \frac{4R^2 \rho - 12\rho^3}{R^2 - \rho^2} + 6\rho \right] = \frac{1}{R^3}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Zusammengefasst ergibt sich

$$\langle B \rangle_{\gamma\varphi} = \frac{1}{R^3} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}, \quad \left\langle \left( \langle B \rangle_{\gamma\varphi} \right)^2 \right\rangle^{\text{Pulver}} = \frac{1}{R^6} \cdot \frac{1}{5}. \quad (2.18)$$

Das Ergebnis hängt nur von  $R$  und nicht vom Kugelradius ab. Es ist identisch mit einer Anordnung des "beweglichen" Kerns genau in der Kugelmitte.

### Rotations-Seitenbänder bei MAS

Für die vorangegangenen anschaulichen Betrachtungen waren die Bewegungsfrequenzen klein gegen die Larmor-Frequenz aber groß gegen die statische Linienbreite. Ist die Bewegungsfrequenz nicht groß gegenüber der statischen Linienbreite, gelten die abgeleiteten Beziehungen nicht. Für die Probenrotation um den magischen Winkel bedeutet das, dass der Übergang von G (2.03) zu (2.04) nicht möglich ist, das heißt, dass nicht mit einem Zeit-gemittelten Hamilton-Operator gerechnet werden kann. Wie schon nach G (2.04) festgestellt wurde, ergibt die Berücksichtigung der zeitabhängigen Terme Seitenbänder. Wir werden nun am Beispiel der Anisotropie der chemischen Verschiebung zeigen, dass aus den Intensitäten der Seitenbänder Informationen zurückgewonnen werden können, die im Zentralband des MAS-Spektrums nicht enthalten sind. Dabei beschränken wir uns der Einfachheit halber wieder auf einen spurlosem Tensor der chemischen Verschiebung. Aus G (1.28), der Tabelle 2 und G (1.32) ergibt sich die zeitabhängige Resonanzverschiebung

$$\omega(t) = \omega_0 \sqrt{\frac{2}{3}} V_0^{(2)\text{LAB}}(t). \quad (2.19)$$

$V_0^{(2)}$  muss ausgehend vom Hauptachsensystem im Laborkoordinatensystem ausgedrückt werden. Die entsprechende Umrechnung in Tabelle 2 kann aber nicht verwendet werden, da dort die Probenrotation nicht berücksichtigt ist. Wir greifen deshalb zunächst auf G (2.03) zurück,

$$V_0^{(2)\text{LAB}}(t) = \sum_{q=-2}^{+2} V_q^{(2)\text{MAS}} e^{i\omega_{\text{rot}}tq} d_{q0}^{(2)}(\theta), \quad (2.20)$$

wobei wir nun alle Werte von  $q$  betrachten müssen. Deshalb berechnen wir mit den EulerWinkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  den Übergang PAS  $\rightarrow$  MAS:

$$V_q^{(2)\text{MAS}} = \sum_{q'=-2}^{+2} V_{q'}^{(2)\text{PAS}} e^{i\alpha q'} d_{q'q}^{(2)}(\beta) e^{i\gamma q}. \quad (2.21)$$

G (2.21) in G (2.20) und diese wiederum in G (2.19) eingesetzt ergibt

$$\omega(t) = \omega_0 \sqrt{\frac{2}{3}} V_0^{(2)\text{LAB}}(t) = \omega_0 \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{q, q'=-2}^{+2} V_{q'}^{(2)\text{PAS}} e^{i\alpha q'} d_{q'q}^{(2)}(\beta) d_{q0}^{(2)}(\theta) e^{iq(\gamma + \omega_{\text{rot}}t)}. \quad (2.22)$$

Aus G (2.22) erhält man für  $q = 0$  wieder den zeitunabhängigen Teil, der schon in G (2.05) dargestellt ist. Hier soll er noch einmal direkt von den Elementen  $V_q^{(2)\text{PAS}}$  hergeleitet werden. Tabelle 2 enthält für die chemische Verschiebung die Definitionen von  $\delta$ ,  $\eta$  sowie die Tensorelemente  $V_0^{(2)\text{PAS}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta$ ,  $V_{\pm 1}^{(2)\text{PAS}} = 0$  und  $V_{\pm 2}^{(2)\text{PAS}} = \frac{1}{2} \eta \delta$ . Von den reduzierten Wigner-Matrizen

benötigen wir die Elemente  $d_{00}^{(2)}(\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ ,  $d_{00}^{(2)}(\beta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)$  und

$d_{\pm 2,0}^{(2)}(\beta) = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta$  aus Tabelle 1, vgl. auch G (2.04). Mit  $e^{-2i\alpha} + e^{2i\alpha} = 2\cos\alpha$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \overline{\omega(t)} &= \omega_0 \sqrt{\frac{2}{3}} d_{00}^{(2)}(\theta) \sum_{q'=-2}^{+2} V_{q'}^{(2)\text{PAS}} e^{i\alpha q'} d_{q'0}^{(2)}(\beta) = \\ &= \omega_0 \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \left( \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \delta + \frac{\sin^2\beta \cos 2\alpha}{2} \eta \delta \right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

G (2.23) entspricht G (2.05) wenn man in letzterer  $V^{\text{MAS}}$  durch  $V^{\text{LAB}}$  aus Tabelle 2 ersetzt. Zur Berechnung der mit  $\omega_{\text{rot}}$  bzw.  $2\omega_{\text{rot}}$  oszillierenden zeitabhängigen Terme müssen in G (2.22) die Glieder für  $q = \pm 1$  und  $\pm 2$  unter Hinzunahme weiterer Werte von  $d_{q'q}^{(2)}$  aus Tabelle 1 berechnet werden. Es ergibt sich nach Mehring

$$\begin{aligned} \frac{\omega(t) - \overline{\omega(t)}}{\omega_0} &= C_1 \cos(\gamma + \omega_{\text{rot}}t) + S_1 \sin(\gamma + \omega_{\text{rot}}t) + \\ &+ C_2 \cos(2\gamma + 2\omega_{\text{rot}}t) + S_2 \sin(2\gamma + 2\omega_{\text{rot}}t) \end{aligned} \quad (2.24)$$

mit den Konstanten

$$\begin{aligned} C_1 &= \sin\theta \cos\theta \{-3\delta \sin\beta \cos\beta + \delta\eta \sin\beta \cos\beta \cos 2\alpha\}, \\ S_1 &= -\delta\eta \sin\theta \cos\theta \sin\beta \sin 2\alpha, \\ C_2 &= \frac{1}{4} \sin^2\theta \{3\delta \sin^2\beta + \delta\eta(1 + \cos^2\beta) \cos 2\alpha\}, \\ S_2 &= -\frac{1}{2} \delta\eta \sin^2\theta \cos\beta \sin 2\alpha. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die Entwicklung des Systems wird durch das Integral

$$\Phi(t) = \int_0^t \omega(t') dt' = \int_0^t (\omega(t') - \overline{\omega(t')}) dt' + \overline{\omega(t')t} \quad (2.26)$$

beschrieben. Die rechte Seite von G (2.26) soll andeuten, dass wir eine gleiche Aufteilung wie zwischen G (2.23) und G (2.24) auch für  $\Phi(t)$  vornehmen wollen. Der zeitunabhängige Term aus Gl.(2.23) wird ein zeitlinearer Term in  $\Phi(t)$ . Die oszillierenden Terme werden durch eine Integration von G (2.24) erhalten:

$$\begin{aligned} (\Phi - \overline{\omega(t)t})\omega_{\text{rot}} &= S_1 \cos \gamma - C_1 \sin \gamma + \frac{1}{2} S_2 \cos 2\gamma - \frac{1}{2} C_2 \sin 2\gamma \\ &+ C_1 \sin(\gamma + \omega_{\text{rot}} t) - S_1 \cos(\gamma + \omega_{\text{rot}} t) \\ &+ \frac{1}{2} C_2 \sin(\gamma + 2\omega_{\text{rot}} t) - \frac{1}{2} S_2 \cos 2(\gamma + 2\omega_{\text{rot}} t) \end{aligned} \quad (2.27)$$

An dieser Stelle machen wir einen Vorgriff auf den Abschnitt 3, in dem gezeigt werden wird, dass die freie Induktion des Systems (FID, engl. *Free Induction Decay*, auch transversale Relaxationsfunktion) unter dem Einfluss der chemischen Verschiebung durch die Funktion

$$G_x(t) = \sum_j \cos \omega_j t = \sum_j \cos \Phi_j \quad (2.28)$$

beschrieben wird. Der Index  $j$  bezeichnet die Kernspins. Der Phasenwinkel  $\Phi(t)$  hat im allgemeinen unterschiedliche Werte für jede Kombination von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Den makroskopischen Winkel  $\theta$  können wir gesondert betrachten, da er hier den festen Wert  $\arccos 3^{-1/2}$  hat. Die Summation in G (2.28) ersetzen wir nun durch ein Integral über das Pulvermittel. Außerdem verwenden wir die exponentielle Schreibweise und erhalten damit

$$G(t) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\{i\Phi\} d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma \quad (2.29)$$

Diese Funktion zeigt ein zyklisches Verhalten mit Rotationsechos bei  $t = n2\pi/\omega_{\text{rot}}$ . Die Echoeinhüllende ist durch  $\exp\{\overline{\omega(t)t}\}$  bestimmt. Da  $\overline{\omega(t)}$  für den magischen Winkel verschwindet, vgl. G (2.23), gibt es in dieser Betrachtung, in der MAS-Restlinienbreiten nicht berücksichtigt werden, keinen Echoabfall.

G (2.29) kann man analytisch und numerisch weiter berechnen und erhält am Ende für vorgegebene Parameter von  $\omega_0 \delta / \omega_{\text{rot}}$  und  $\eta$  die (relativen auf eins normierten) Intensitäten des Zentralbands und der Rotationsseitenbänder. Entsprechende Programme sind auch kommerziell verfügbar. Ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Intensitäten ergibt dann die Parameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung, während der Wert der isotropen chemischen Verschiebung aus der Position des Zentralbands bestimmt wird.

### 3 Linienverschmälerung durch zeitabhängige Spinkoordinaten (Impulsgruppen in der Festkörper-NMR)

#### 3.1 Die Spindichtematrix

Wir beginnen die Erklärung der Spindynamik mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t)|\psi(t)\rangle. \quad (3.01)$$

Die Wellenfunktion des Spinsystems kann durch eine orthonormierte Basis  $n$  zeitunabhängiger Funktionen  $|i\rangle$  als sogenannter reiner Zustand

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t)|i\rangle \quad (3.02)$$

dargestellt werden.  $n$  ist die Dimension des sogenannten Hilbert-Raums, den die Funktionen bilden. In diesem Raum ist ein Skalarprodukt

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum \int d\tau \varphi^* \psi \quad (3.03)$$

definiert, für das über alle diskreten Variablen zu summieren und über die kontinuierlichen zu integrieren ist. Für  $\psi$  gilt die Normierungsbedingung

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n |c_i(t)|^2 = 1. \quad (3.04)$$

Die Bezeichnungen "bra" und "ket" (engl. *bracket* = Klammer) stehen für  $\langle\psi|$  und  $|\psi\rangle$ . Im Kapitel II C des Buches von A. Abragam wird ausgeführt, dass man für ein System bestehend aus  $N$  Spins  $I = 1/2$  bei Verwendung reiner Spinzustände  $\psi = a_1\xi + a_2\eta$  schreiben kann, wobei  $\xi$  und  $\eta$  Eigenzustände des Operators  $I_z$  mit den Eigenwerten  $+1/2$  und  $-1/2$  sind. Berechnet man die longitudinale Magnetisierung, erhält man in Übereinstimmung mit der Erfahrung einen Wert proportional zu  $N(a_1a_1^* + a_2a_2^*)$ . Der Stern bezeichnet den konjugiert komplexen Wert der entsprechenden Funktion. Für die transversale Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem erhält man jedoch ebenfalls einen nicht verschwindenden Wert proportional zu  $N a_1a_2^*$ . Das steht im Gegensatz zu der Erfahrung, dass im stationären Zustand keine transversale Magnetisierung beobachtet werden kann. Offensichtlich führt die Verwendung reiner Spinzustände zu falschen Aussagen über Kohärenzen. Deshalb wird für die Beschreibung der Bewegung einer Gesamtheit freier Spins der in der statistischen Quantenmechanik eingeführte Dichteoperator verwendet, der als Mittelwert über die Spinzustände zu verstehen ist.

Um den Dichteoperator, der nur die Gesamtheit der des Spinsystems beschreibt, von dem Dichteoperator  $\rho$  zu unterscheiden, der das Gesamtsystem einschließlich der Ortskoordinaten charakterisiert, wird der Spin-Dichteoperator mit  $\sigma$  bezeichnet.

Mit  $p^k$  als Wahrscheinlichkeit, dass das System sich in einem möglichen Zustand  $k$  befindet, ist:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sum_k p^k |\psi^k(t)\rangle\langle\psi^k(t)| \\ &= \sum_k p^k \sum_i \sum_j c_i^k(t) c_j^{k*}(t) |i\rangle\langle j| = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle\langle j| \end{aligned} \quad (3.05)$$

Auf der rechten Seite von Gleichung (3.05) bezeichnet der Strich das Scharmittel als anderen Ausdruck des auf der linken Seite durch gewichtete Summierung beschriebenen Sachverhalts, wobei

$$\sum_k p^k c_i^k(t) c_j^{k*}(t) \equiv \overline{c_i(t) c_j^*(t)} \quad (3.06)$$

ist. Bildet man das Matrixelement des Dichteoperators für zwei Eigenwerte des Spin-Hamilton-Operators  $m$  und  $m'$  unter Verwendung von G (3.02), ergibt sich

$$\sigma_{mm'} = \langle m | \sigma(t) | m' \rangle = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} \langle m | i \rangle \langle j | m' \rangle = \overline{c_m(t) c_{m'}^*(t)}. \quad (3.07)$$

Setzen wir nun in G (3.07)  $m = m'$ , ergibt sich die Aussage, dass die Diagonalelemente der Dichtematrix die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände  $m$  angeben. Im gegebenen Fall ist das die Besetzung des Spinzustands  $|m\rangle$ . Bei den Diagonalelementen kann von reinen Zuständen ausgegangen werden, die sich durch eine Zeitabhängigkeit in der Form  $c_m(t) = c_m(0) \exp(-iE_m t/\hbar)$  beschreiben lassen. Die Unterschiede in den Besetzungszahlen ergeben die longitudinale Magnetisierung. Ist  $m \neq m'$ , weist das vorhandene Nicht-Diagonalelement der Dichtematrix auf eine kohärente Überlagerung von Eigenzuständen in der Wellenfunktion in der Form von  $c_m(t)|m\rangle + c_{m'}(t)|m'\rangle$  hin. Für die Erklärung dieses Sachverhalts, der sich nicht durch eine Wellenfunktion in der üblichen Form beschreiben lässt, werden die gemischten Zustände herangezogen.

Gemischte Zustände kann man auch mit Hilfe einer stochastischen Funktion  $\varphi_m(t)$  in der Zeitabhängigkeit der Koeffizienten  $c_m(t) = c_m(0) \exp\{-i[E_m t/\hbar + \varphi_m(t)]\}$  umschreiben. Sind die Phasen der Spins für die jeweiligen Werte von  $m$  korreliert spricht man von Kohärenzen. Da sich die Quantenzahlen erlaubter NMR-Übergänge gerade um  $m - m' = \pm 1$  unterscheiden, stehen in der Nebendiagonale die Einquanten-Übergänge, die die transversale Magnetisierung bilden. Diese Kohärenzen sind die einzigen in NMR-Experimenten observablen Größen der Dichtematrix. Die Mehrquantenübergänge, d.h.  $|m - m'| > 1$ , sind wie Nullquantenübergänge,  $m = m'$ , nicht direkt beobachtbar.

Für den Dichteoperator  $\sigma$  gilt wegen G (3.04), dass die Spur  $\text{Tr}\{\sigma\} = 1$  ist, und der Erwartungswert einer Observablen  $M$  des Systems durch

$$\langle M \rangle = \text{Tr}\{\sigma M\} \quad (3.08)$$

dargestellt wird.  $M$  ist ein hermitescher Operator (Operatoren sind im vorliegenden Text nicht gesondert gekennzeichnet). Seine Eigenwerte sind Ergebnisse einer Einzelmessung der betreffenden physikalischen Größe in einem reinen Zustand, d.h. einem Eigenzustand von  $M$ .

Folgendes gilt bezüglich einer quadratischen Matrix  $A$  mit den Elementen  $A_{ik} = (A)_{ik}$ :

Für die komplex konjugierte (*complex conjugate*) Matrix  $A^*$  ist  $(A^*)_{ik} = (A)_{ik}^*$ .

Für die transponierte (*transpose*) Matrix  $A^T$  bzw.  $\tilde{A}$  ist  $(\tilde{A})_{ik} = (A)_{ki}$ .

Für die adjungierte Matrix (*adjunct, hermitian conjugate*)  $A^\dagger$  oder  $A^\ddagger$  ist  $(A^\dagger)_{ik} = (A)_{ki}^*$ .

Hermitesch oder selbstadjungiert sind Matrizen mit  $A^\dagger = A$ , die eine orthogonale Basis von Eigenvektoren haben. Die in der Quantenmechanik den physikalischen Größen  $M$  zugeordneten Operatoren  $M$  sind hermitesch, da ihre Eigenwerte reell sein müssen.

Für die unitäre (*unitary*) Matrix gilt  $A^\dagger = A^{-1}$ , wobei die reziproke (*inverse*) Matrix  $A^{-1}$  durch  $E = AA^{-1}$  mit  $E$  als Einheits- (*unit*) Matrix definiert ist. In Quantenmechanik und generell bei Hauptachsentransformationen werden meist unitäre Transformationen benutzt.

Gleichbedeutend mit Gleichung (3.01) ist die nach Liouville und von Neumann benannte Dichteoperator-Gleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \rho(t) = -[\mathcal{H}(t), \rho(t)] = \rho(t)\mathcal{H}(t) - \mathcal{H}(t)\rho(t). \quad (3.09)$$

Diese Differentialgleichung ist Ausgangspunkt aller Berechnungen der Spindynamik. Als allgemeine Lösung wird (für den reduzierten Spindichteoperator  $\sigma$  anstelle  $\rho$ )

$$\sigma(t) = U(t)\sigma(0)U^{-1}(t) \quad (3.10)$$

angesetzt. Der die Zeitentwicklung der Dichtematrix bestimmende Propagator  $U$  ist symbolisch mit einem nach Dyson benannten Zeitordnungsoperator  $T$  multipliziert, der für den Fall nicht vertauschbarer Anteile des Hamiltonoperators eine zeitliche Abfolge vorschreibt:

$$U(t) = T \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \mathcal{H}(t') \right]. \quad (3.11)$$

Da der Propagator eine unitäre Transformation beschreibt, gilt  $U^{-1} = U^\dagger$ . Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator vereinfacht sich G (3.11) zu

$$U(t) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t \right). \quad (3.12)$$

An dieser Stelle soll noch kurz auf sogenannte Superoperatoren eingegangen werden, die Liouville-Raum definiert werden und oft deshalb in der Literatur verwendet werden, weil sie eine platzsparende Schreibweise ermöglichen. Der Liouville-Raum hat eine größere Dimension, z.B.  $d^2$  für den Fall, dass die Dimension  $d$  im Hilbert-Raum für die Darstellung eines Vektors ausreicht. Einfache quantenmechanische Operatoren, die in Hilbert-Raum durch Matrizen dargestellt werden, sind Vektoren im Liouville-Raum und können dort wie Vektoren als Skalarprodukt multipliziert werden:

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{B} \rangle = \langle \mathbf{B} | \mathbf{A} \rangle^* = \text{Tr} \{ \mathbf{A}^\dagger \mathbf{B} \}. \quad (3.13)$$

Für die Superoperatoren (Liouville-Operatoren), die wir im Gegensatz zu den gewöhnlichen Operatoren durch ein Dach kennzeichnen, gilt als Definition der Kommutator (Poisson-Klammer)

$$\hat{\mathcal{H}} = [\mathcal{H}, \dots] \quad \text{bzw.} \quad (3.14)$$

$$\hat{\mathcal{H}} | \mathbf{A} \rangle = [ [\mathcal{H}, \mathbf{A}] ] \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{A} | \hat{\mathcal{H}} = \langle [ \mathcal{H}^\dagger, \mathbf{A} ] |. \quad (3.15)$$

Da

$$\hat{\mathcal{H}}^n | \mathbf{A} \rangle = [ [\mathcal{H}, [ [\mathcal{H}, \dots, [ \mathcal{H}, \mathbf{A} ] ] \dots ] ]_n ] \quad (3.16)$$

ist, können durch Reihenentwicklung die für die abgekürzte Schreibweise von Rotationen wichtigen Beziehungen

$$e^{-\frac{i}{\hbar} t \hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{A} \rangle = \left| e^{-\frac{i}{\hbar} t \mathcal{H}} \mathbf{A} e^{\frac{i}{\hbar} t \mathcal{H}} \right\rangle \quad \text{und} \quad \left\langle \mathbf{A} \left| e^{-\frac{i}{\hbar} t \hat{\mathcal{H}}} = \left\langle e^{\frac{i}{\hbar} t \mathcal{H}} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar} t \mathcal{H}} \right| \right. \quad (3.17)$$

hergeleitet werden.

### 3.2 Der Einfluss des HF-Feldes auf das Spinsystem

Um die „Größe“ (engl. *size*) eines Hamilton-Operators zu beschreiben (Spur ist oft null), wird

$$\|\mathcal{H}\| \equiv \sqrt{\text{Tr}\{\mathcal{H}^2\}} \quad (3.18)$$

eingeführt. Mit dem üblichen Kürzel  $\beta = \frac{1}{kT}$  ist bei nicht zu niedrigen Temperaturen

$$\beta \|\mathcal{H}\| \ll 1 \quad (3.19)$$

für die Zeeman-WW eines einzelnen Kerns [ $\mathcal{H}_0 = \gamma \hbar B_0 I_z$ , vgl. G (1.02)] und erst recht für alle anderen Terme. Diese Hochtemperatur-Bedingung muss erst im milli-Kelvin-Bereich in Frage gestellt werden.

Befindet sich ein Spinsystem im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung, gilt die Boltzmann-Verteilung für die Besetzung der Energieniveaus bzw. die Boltzmann-Spindichtematrix

$$\sigma = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}}. \quad (3.20)$$

Betrachten wir  $N$  Teilchen, die den Spin  $I$  haben, dann ist die unter dem Bruchstrich in G (3.20) stehende Zustandssumme  $(2I+1)^N$ . Benutze ich weiter die Hochtemperaturnäherung zur Entwicklung der Exponentialfunktion im Zähler bis zum linearen Glied, lasse das wirkungslose konstante Glied weg und verwende  $\mathcal{H}_0 = -\hbar\omega_0 I_z$ , dann ergibt sich

$$\sigma = \frac{\beta\hbar\omega_0}{(2I+1)^N} I_z. \quad (3.21)$$

In den weiteren Betrachtungen werden wir die Faktoren weglassen und schreiben für die Boltzmannsche Dichtematrix unter dem alleinigen Einfluss des äußeren statischen Magnetfeldes

$$\sigma = I_z. \quad (3.22)$$

Wir betrachten nun ein HF-Feld mit der Frequenz  $\omega$  und der magnetischen Induktion  $\mathbf{B}_{\text{rf}}$  senkrecht zu  $\mathbf{B}_0$  in y-Richtung. Dann gilt für den entsprechenden Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_{\text{rf}}$

$$\mathcal{H}_{\text{rf}} = 2 \omega_{\text{rf}} \hbar I_y \cos\omega t = \omega_{\text{rf}} \hbar I_y (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (3.23)$$

mit der Nutationsfrequenz (selten: Rabi-Frequenz)  $\omega_{\text{rf}} = \gamma B_{\text{rf}}$ . Bei Verwendung der Superoperatoren geht G (3.09) in folgenden Ausdruck über:

$$\frac{d}{dt} |\sigma(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} (\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}(t)) |\sigma(t)\rangle. \quad (3.24)$$

Im rotierenden Koordinatensystem, das sich mit der Frequenz  $\omega$  um die z-Achse des Laborkoordinatensystems dreht, bezeichnen wir die Operatoren mit einem Strich. Es sind

$$|\sigma'(t)\rangle = e^{-i\omega t \hat{I}_z} |\sigma(t)\rangle \quad \text{und} \quad (3.25)$$

$$\mathcal{H}'(t) = (\omega - \omega_0) I_z + \mathcal{H}'_{\text{rf}}(t) \quad \text{mit} \quad (3.26)$$

$$\mathcal{H}'_{\text{rf}}(t) = e^{-i\omega t \hat{I}_z} \mathcal{H}_{\text{rf}} e^{i\omega t \hat{I}_z} = \omega_{\text{rf}} I_y (1 + \cos 2\omega t) + \omega_{\text{rf}} I_x \sin 2\omega t. \quad (3.27)$$

Dabei wurde die Eigenschaft  $e^{-i\omega t \hat{I}_z} I_y e^{i\omega t \hat{I}_z} = I_y \cos \omega t - I_x \sin \omega t$  genutzt. Solche Rotationen im Spinraum sind für beliebige Komponenten von  $I_{x,y,z}$  definiert:

$$\begin{aligned}
e^{-i\alpha I_x} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} e^{i\alpha I_x} &= \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \cos \alpha + I_z \sin \alpha \\ I_z \cos \alpha - I_y \sin \alpha \end{pmatrix} \\
e^{-i\alpha I_y} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} e^{i\alpha I_y} &= \begin{pmatrix} I_x \cos \alpha - I_z \sin \alpha \\ I_y \\ I_z \cos \alpha + I_x \sin \alpha \end{pmatrix} \\
e^{-i\alpha I_z} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} e^{i\alpha I_z} &= \begin{pmatrix} I_x \cos \alpha + I_y \sin \alpha \\ I_y \cos \alpha - I_x \sin \alpha \\ I_z \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Die Gleichungen (3.28) vereinfachen sich bei  $\pi/2$ -Drehungen erheblich. Sie sind analog zu den Produkt-Operator-Transformationen am Ende von Kapitel 1.3.

In der Quantenmechanik bezeichnet man in Analogie zur Astronomie die Wechselwirkungen, die in Bezug auf eine betrachtete Sache über eine „relativ lange“ Zeit eine Änderung bewirken (Astronomie: die über ein Säkulum eine Änderung bewirken) als säkulare Wechselwirkung. Die betrachtete Sache ist in unserem Fall die Zeeman-Energie, (während z.B. in den Geowissenschaften Richtung und Größe des geomagnetischen Vektors eine Säkularvariation erfahren). Damit ist der mit der Frequenz  $2\omega$  oszillierende Anteil in G (3.27) ein nicht-säkular-Term im rotierenden Koordinatensystem, und es bleibt

$$\mathcal{H}'(t) = -(\Delta\omega I_z + \omega_{\text{rf}} I_y) \tag{3.29}$$

mit der Resonanzabweichung (engl. *offset*)  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ , der in G (1.32) und G (1.33) nur mit  $\omega$  bezeichnet worden ist. Die Lösung von G (3.24) ist dann

$$|\sigma'(t)\rangle = e^{it(\Delta\omega \hat{I}_z + \omega_{\text{rf}} \hat{I}_y)} |\sigma(0)\rangle. \tag{3.30}$$

Setzt man  $\sigma(0) = I_z$  als Anfangswert der Boltzmannschen Spindichtematrix ein, vgl. G (3.23), benutzt das effektive Feld, das sich vektoriell aus dem Resonanzoffset und dem HF-Feld addiert,

$\omega_{\text{eff}}^2 = \Delta\omega^2 + \omega_{\text{rf}}^2$  und benutzt den Winkel  $\mathcal{G}$  mit der Definition  $\tan \mathcal{G} = \frac{\omega_{\text{rf}}}{\Delta\omega}$ , dann ist

$$|\sigma'(t)\rangle = e^{i\mathcal{G} \hat{I}_x} e^{i\omega_{\text{eff}} t \hat{I}_z} e^{-i\mathcal{G} \hat{I}_x} |I_z\rangle, \tag{3.31}$$

bzw. nach Verwendung entsprechender Rotationstransformationen

$$|\sigma'(t)\rangle = -\sin \mathcal{G} \sin \omega_{\text{eff}} t |I_x\rangle + \sin \mathcal{G} \cos \mathcal{G} (1 - \cos \omega_{\text{eff}} t) |I_y\rangle + (\cos^2 \mathcal{G} + \sin^2 \mathcal{G} \cos \omega_{\text{eff}} t) |I_z\rangle. \tag{3.32}$$

Einfacher sind die Verhältnisse *in Resonanz*. Dann sind  $\Delta\omega = 0$  und  $\mathcal{G} = \pi/2$ . Es ergibt sich

$$|\sigma'(t)\rangle = e^{i\omega_{\text{rf}} t \hat{I}_y} |I_z\rangle = \cos \omega_{\text{rf}} t |I_z\rangle - \sin \omega_{\text{rf}} t |I_x\rangle \tag{3.33}$$

und bei Anwendung eines  $\pi/2$ -Impulses, d.h.  $\omega_{\text{rf}} t = \pi/2$ , ist

$$|\sigma'(t)\rangle = -|I_x\rangle. \tag{3.34}$$

Das ist der Anfangszustand für die Entwicklung der Dichtematrix nach einem  $\pi/2$ -Impuls in y-Richtung. Im folgenden Text ist der Strich ' zur Bezeichnung der Größen im rotierenden System weggelassen.

Betrachten wir nun die Entwicklung des Systems unter Einfluss eines Operators einer Kernresonanzwechselwirkung in der Wechselwirkungsdarstellung. Die entsprechenden Hamilton-Operatoren werden oft mit dem Index  $i$  (*interaction*) versehen. Als einfaches Beispiel dafür dient oft ein schwacher Resonanzoffset oder der Operator der chemischen Verschiebung. Für diese Fälle oder für die Einwirkung der Verteilung eines lokalen Feldes (Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes) lässt sich der Operator in der Form

$$\mathcal{H}_i = \hbar \sum_j \omega_j I_{zj} \quad (3.35)$$

mit  $\omega_j$  als Abweichung diskreter Resonanzen von der eingestrahlten Frequenz beschreiben. Hier wurde wie schon im Kapitel 1.4 die Resonanzabweichung mit  $\omega$  bezeichnet und auf das in der Literatur oft übliche Vorstellen eines  $\Delta$  verzichtet. Eine in Gleichung (3.08) beschriebene Eigenschaft des Dichteoperators ist die Möglichkeit der Berechnung des Erwartungswerts des Spinsystems. Stellt man die Frage nach der in einer Spule in  $x$ -Richtung induzierten Induktion  $G_x$  (Messung des FID), dann ist der Erwartungswert von  $I_x$  zu berechnen, und es gilt

$$G_x(t) = \text{Tr}\{\sigma I_x\}. \quad (3.36)$$

Beschreibt  $P(\beta)$  einen  $y$ -Impuls mit dem Drehwinkel  $\omega_{rf}t = \beta$ , ergibt sich

$$|\rho(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}t\mathcal{H}_i} P(\beta) |I_z\rangle. \quad (3.37)$$

Wenn das HF-Feld so stark ist, dass  $\hbar\omega_{rf} \gg \|\mathcal{H}_i\|$  während des Impulses gilt, kann man  $\mathcal{H}_i$  während des Impulses vernachlässigen und bei einem Drehwinkel  $\beta = \pi/2$  schreiben

$$P\left(\frac{\pi}{2}\right) |I_z\rangle = e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} |I_z\rangle = -|I_x\rangle. \quad (3.38)$$

Ein ähnliches Resultat hatte G (3.34) ergeben. Für die Relaxationsfunktion  $G_x(t)$  folgt

$$\begin{aligned} G_x(t) &= \langle I_x | e^{-\frac{i}{\hbar}t\mathcal{H}_i} |I_x\rangle = \langle I_x | e^{-\frac{i}{\hbar}t\mathcal{H}_i} I_x e^{\frac{i}{\hbar}t\mathcal{H}_i} \rangle = \langle I_x | e^{-i\tau \sum_j \omega_j I_{zj}} I_x e^{i\tau \sum_j \omega_j I_{zj}} \rangle = \\ &= \left\langle I_x \left| I_x \sum_j \cos \omega_j t - I_z \sum_j \sin \omega_j t \right. \right\rangle = \sum_j \cos \omega_j t \end{aligned} \quad (3.39)$$

bzw. zusammengefasst

$$G_x(t) = \sum_j \cos \omega_j t. \quad (3.40)$$

Zur Erläuterung von G (3.39): Das erste Gleichheitszeichen folgt aus der Anwendung von G (3.36) bis G (3.38). Das Zweite ergibt sich aus der Definition des Superoperators in G (3.17). Das Dritte entspricht der Verwendung des Hamilton-Operators nach G (3.35). Das Vierte folgt aus den Rotationsbeziehungen in G (3.28). Das Fünfte entspricht der Definition der Kommutatoren (Skalarprodukte im Liouville-Raum)  $\langle I_x | I_x \rangle = 1$  und  $\langle I_x | I_z \rangle = 0$ .

Um ein Hahnsches Echo zu erhalten, wird zur Zeit  $\tau$  nach dem ersten  $\pi/2$ -Impuls  $P_1$  ein  $\pi$ -Impuls  $P_2$  angelegt:

$$\begin{aligned} |\sigma(t-\tau)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_i(t-\tau)} P_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_i\tau} P_1 |I_z\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_i(t-\tau)} P_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_i\tau} P_2^{-1} P_2 P_1 |I_z\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_i(t-\tau)} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_i\tau} P_2 P_1 |I_z\rangle \end{aligned} \quad (3.41)$$

mit

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_i\tau} = P_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_i\tau} P_2^{-1}. \quad (3.42)$$

Da  $P_2$  ein  $\pi$ -Impuls ist, werden durch den Impuls das Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen und damit der Resonanzabweichungen  $\omega_j$  im Hamilton-Operator (3.35) ausgetauscht. In der Kurzform heißt das  $P_2\mathcal{H}_iP_2^{-1} = -\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_i'$  und es ergibt sich aus G (3.41) zusammengefasst

$$|\sigma(t - \tau)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_i(t-2\tau)} P_2 P_1 |I_z\rangle. \quad (3.43)$$

In Anbetracht der Tatsache, dass  $P_2P_1$  zusammen als  $3/2 \pi$ -Impuls bzw als negativer  $1/2\pi$ -Impuls, d.h. als Präparierimpuls zur Beobachtung der FID aufgefasst werden kann, ist G (3.43) der mathematische Ausdruck dafür, dass für die mit dem Hamilton-Operator (3.35) beschriebenen internen Wechselwirkungen (heteronukleare Dipol-Dipol-WW, chemische Verschiebung) unter idealen Bedingungen (Impulsbreite und Heterogenität des Hochfrequenzfeldes vernachlässigbar) die zeitliche Entwicklung des Hahn-Echos symmetrisch um  $2\tau$  ist und die FID widerspiegelt.

### 3.3 Impulsexperiment zur Ausmittlung homonuklearer DDWW im Festkörper

Ein grundlegendes Experiment zur Ausmittlung der homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei Erhaltung der chemischen Verschiebung ist die Vier-Impuls-Gruppe WAHUA (bzw. WHH4 genannt nach Waugh, Huber und Haberlen).

Mit den Impulsoperatoren

$$P_{x,y} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\frac{\pi}{2}\hat{I}_{x,y}\right), \quad P_{-x,-y} = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{\pi}{2}\hat{I}_{x,y}\right) \quad (3.44)$$

werden die Impulse mit zeitlichen Abständen von  $\tau$  bzw.  $2\tau$  als Gruppe

$$(P_{-y}, 2\tau, P_y, \tau, P_x, 2\tau, P_{-x}, \tau)_n \quad (3.45)$$

$n$ -mal eingestrahlt. Die Zykluszeit ist  $t_c = 6\tau$ . Man kann auch

$$(\tau, P_y, \tau, P_x, 2\tau, P_{-x}, \tau, P_{-y}, \tau)_n \quad (3.46)$$

schreiben. Betrachten wir Zyklus (3.45), ergibt sich als Propagator in der zeitlichen Abfolge von links nach rechts mit  $\hat{\mathcal{H}}_i = \hat{\mathcal{H}}_z$

$$U(t_c) = P_y^{-1} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_z 2\tau} P_y e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_z \tau} P_x e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_z 2\tau} P_x^{-1} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_z \tau}. \quad (3.47)$$

Folgende Kurzform wird als „switching Hamiltonian“ im „toggling rotating frame“ bezeichnet:

$$X \equiv \hat{\mathcal{H}}_x = P_y^{-1} \hat{\mathcal{H}}_z P_y, \quad Y \equiv \hat{\mathcal{H}}_y = P_x \hat{\mathcal{H}}_z P_x^{-1}, \quad Z \equiv \hat{\mathcal{H}}_z. \quad (3.48)$$

Damit ergibt sich die Möglichkeit, den zwischen den Impulsen wirkenden Propagator in der Form

$$U(t_c) = \{2X, Z, 2Y, Z\} \quad (3.49)$$

für Zyklus (3.45) bzw. als

$$U(t_c) = \{X, Z, Y, Y, Z, X\} = \{X, Z, Y, \} \{Y, Z, X\} \quad (3.50)$$

für die Anordnung (3.46) zu schreiben. Letztere zeichnet sich dadurch aus, dass man die Gruppe in zwei spiegelsymmetrische Teilgruppen aufspalten kann, von denen nur noch eine betrachtet werden muss.

Nach dem Konzept des "zeitgemittelten" Hamilton-Operators betrachtet man die Entwicklung des Systems nur zu den Zeiten  $nt_c$ . Das Zeitverhalten während eines Zyklus wird nicht betrachtet. Wegen

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt' \mathcal{H}(t') \quad (3.51)$$

gilt in G (3.52) das erste Gleichheitszeichen, während G (3.50) für die betrachtete Impulsgruppe das zweite Gleichheitszeichen begründet:

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{3}(\mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y + \mathcal{H}_z) = \frac{1}{3}(\hat{\mathcal{H}}_x + \hat{\mathcal{H}}_y + \hat{\mathcal{H}}_z). \quad (3.52)$$

Für den Hamilton-Operator der homonuklearen Dipol-Dipol-WW im starken äußeren Magnetfeld in  $z$ -Richtung können wir aus Tabelle 2 oder von G (1.54) folgenden Ausdruck entnehmen:

$$\hat{\mathcal{H}}_z = \sum_{i \neq k} \frac{\gamma_i^2 \hbar \mu_0}{r_{ik}^3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ik})}{2} (3I_z^i I_z^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k) = \sum_{i \neq k} A^{ik} (3I_z^i I_z^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k). \quad (3.53)$$

Durch Anwendung von G (3.48) ergeben sich daraus

$$\hat{\mathcal{H}}_x = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi}{2} \hat{I}_y\right) \hat{\mathcal{H}}_z \exp\left(\frac{i}{\hbar} \frac{\pi}{2} \hat{I}_y\right) = \sum_{i \neq k} A^{ik} (3I_x^i I_x^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k) \quad (3.54)$$

und ein analoger Ausdruck für die  $y$ -Komponente. Also gilt für den Operator der *homonuklearen* Dipol-Dipol-WW

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{3}(\hat{\mathcal{H}}_x + \hat{\mathcal{H}}_y + \hat{\mathcal{H}}_z) = \frac{1}{3} \sum_{i \neq k} A^{ik} \left[ (3I_x^i I_x^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k) + (3I_y^i I_y^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k) + (3I_z^i I_z^k - \mathbf{I}^i \mathbf{I}^k) \right] = 0. \quad (3.55)$$

Für die chemische Verschiebung aber auch für einen Resonanzoffset und in gewissem Grade für die *heteronukleare* Dipol-Dipol-WW gilt der Hamilton-Operator in G (3.35) und man erhält durch Summation der mit den Gleichungen (3.48) transformierten Anteile

$$\bar{\mathcal{H}}_{\text{cs,lokalesFeld}} = \frac{1}{3} \omega (I_x + I_y + I_z) = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega I_{1,1,1}, \quad (3.56)$$

Beim Ein-Impuls-Experiment wirkt der Hamilton-Operator in (0,0,1)-Richtung. In G (3.56) ist dagegen ein zusammengesetzter Hamilton-Operator angegeben, der in der Achse (1,1,1) anstelle der gewöhnlichen Achse (0,0,1) liegt. Dementsprechend verlängert sich die Resonanzverschiebung um den Faktor  $\sqrt{3}$ , was mit dem in der Gleichung stehenden Faktor  $1/3$  insgesamt eine *Verkürzung* um  $\sqrt{3}$  ergibt. Das ist der sogenannte Skalierungsfaktor (engl. *scaling factor*) der Impulsgruppe.

Diese Betrachtungen gelten nur für  $\|\mathcal{H}_f\|t_c \ll \hbar$  und ideale Impulse. Will man also  $^1\text{H}$ -Signale in Eis oder festen Kohlenwasserstoffen untersuchen, ist  $\|\mathcal{H}_f\|/\hbar$  in der Größenordnung von  $10^5 \text{ s}^{-1}$  und man hat nur  $10 \mu\text{s}$  Zeit, die vier Impulse unterzubringen, deren Impulsdauern noch dazu kurz gegenüber den Impulsabständen sein sollen. Da man  $1 \mu\text{s}$  als minimale Dauer eines  $\pi/2$ -Impulses nur schwer erreicht, sind das unerfüllbare Forderungen. Andere Betrachtungen gehen von endlichen Impulsbreiten aus und berücksichtigen die Inhomogenität des Hochfrequenzfeldes. Zur Kompensation schädlicher Effekte wurden Gruppen von 48 und mehr Impulsen entwickelt. Inzwischen sind aber  $40 \text{ kHz}$  als MAS-Frequenz verfügbar und  $50 \text{ kHz}$  in Sicht. Damit verliert die Anwendung von Festkörper-Impulsgruppen zur Ausmittelung der homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung an Bedeutung.

## NMR-Bücher:

- Abragam A.: The Principle of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, 1978  
 Bigler P.: NMR Spectroscopy: Processing Strategies, Wiley-VCH Weinheim 1997  
 Braun S., Kalinowski H.-O., Berger S.: 150 and More Basic NMR Experiments, Wiley-VCH Weinheim 1998  
 Breitmaier E., Voelter W.: Carbon-13 NMR Spectroscopy, VHC Verlagsgesellschaft Weinheim 1987  
 Callaghan: Principles of NMR microscopy, Clarendon Press, 1991  
 Canet, D.: NMR-Konzepte und Methoden, Springer-Verlag, 1994, ISBN 3-540-58204-5  
 Crossman, W.R. and R.M.K. Carlson: Two-Dimensional NMR Spectroscopy, VCH, 1994, ISBN 1-560981-664-3  
 Duer M. (ed.): Solid-state NMR, Blackwell Science, 2002, 0-632-05351-8  
 Dybowski C., Lichter R.L.: NMR Spectroscopy Techniques, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987  
 Ernst R.R., Bodenhausen G. and Wokaun A.: Principles of NMR in One and Two Dimensions, Oxford University Press, 1986  
 Freeman R.: A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, 1987  
 Friebolin H.: Basic One- and Two-Dimensional NMR-Spectroscopy, Wiley-VCH Weinheim, 1993  
 Fukushima E. Roeder S.B.W.: Experimental Pulse NMR, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1981  
 Fyfe C.A.: Solid State NMR for Chemists, C.F.C. Press, 1983  
 Gerstein B.C., Dybowski C.R.: Transit Techniques in NMR of Solids, Academic Orlando, 1985  
 Günther H.: NMR Spektroskopie ( $^1\text{H}$  NMR), Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1983  
 Haeberlen U.: High Resolution NMR in Solids, Academic Press, 1976  
 Harris R.K.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, 1986  
 Hennel, J.W.; Klinowski, J.: Fundamentals of NMR, Longman, Essex 1993, 288 S., ISBN 0 582 06703 0  
 Hesse M., Meier H., Zeeh B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987  
 Keeler J.: Understanding NMR Spectroscopy, Wiley, 2005  
 Kitamaru R.: Nuclear Magnetic Resonance, Principles and Theory, Elsevier, 1990  
 Kleinpeter E., Borsdorf R.:  $^{13}\text{C}$ -NMR in der organischen Chemie, Akademie Verlag, 1981  
 Mehring M.: Principles of High Resolution NMR in Solids, Springer-Verlag, 1983  
 Michel D.: Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz, Akademieverlag, 1982  
 Poole C.P. and Forach H.A.: Theory of Magnetic Resonance, Wiley 1987  
 Rahman A.: One and Two Dimensional NMR Spectroscopy, Elsevier, 1989  
 Sanders J.K.M. and Hunter B.K.: Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, 1987  
 Schraml J., Bellama J.M.: Two-Dimensional NMR Spectroscopy, John Wiley, 1988  
 Slichter C.P.: Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, 1989  
 Weber U., Thiele H., Hägele G.: NMR-Spectroscopy: Modern Spectral Analysis, Wiley-VCH Weinheim

**Tabelle** Gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma/2\pi$  in der Einheit MHz/T, Kernspin und natürliche Häufigkeit einiger Kerne. Um aus  $\gamma/2\pi$  die Larmor-Frequenz  $\nu_L$  zu erhalten, muss mit dem entsprechenden Wert der magnetischen Induktion multipliziert werden. Einige gebräuchliche Werte sind ( $\nu_L$  für  $^1\text{H}$  in Klammern angefügt): 2,3488 T (100 MHz), 7,0463 T (300 MHz), 11,7440 T (500 MHz), 17,6157 T (750 MHz).

$^1\text{H}$	42,58	1/2	99,98%	$^{19}\text{F}$	40,05	1/2	100%	$^{63}\text{Cu}$	11,28	3/2	69,99%	$^{121}\text{Sb}$	10,19	5/2	57,25%
$^2\text{H}$	6,535	1	0,015%	$^{23}\text{Na}$	11,42	3/2	100%	$^{65}\text{Cu}$	12,09	3/2	30,91%	$^{127}\text{I}$	8,518	5/2	100%
$^7\text{Li}$	16,55	3/2	92,58%	$^{27}\text{Al}$	11,09	5/2	100%	$^{75}\text{As}$	7,291	3/2	100%	$^{133}\text{Cs}$	5,584	7/2	100%
$^9\text{Be}$	5,984	3/2	100%	$^{29}\text{Si}$	8,458	1/2	4,7%	$^{77}\text{Se}$	8,118	1/2	7,58%	$^{195}\text{Pt}$	9,153	1/2	33,8%
$^{10}\text{B}$	4,575	3	19,58%	$^{31}\text{P}$	17,24	1/2	100%	$^{79}\text{Br}$	10,67	3/2	50,54%	$^{199}\text{Hg}$	7,590	1/2	16,84%
$^{11}\text{B}$	13,66	3/2	80,42%	$^{35}\text{Cl}$	4,172	3/2	75,53%	$^{81}\text{Br}$	11,50	3/2	49,46%	$^{201}\text{Hg}$	2,809	3/2	13,22%
$^{13}\text{C}$	10,71	1/2	1,108%	$^{37}\text{Cl}$	3,473	3/2	24,47%	$^{87}\text{Rb}$	13,93	3/2	27,85%	$^{203}\text{Tl}$	24,33	1/2	29,5%
$^{14}\text{N}$	3,076	1	99,63%	$^{51}\text{V}$	11,19	7/2	99,76%	$^{93}\text{Nb}$	10,41	9/2	100%	$^{205}\text{Tl}$	24,57	1/2	70,5%
$^{15}\text{N}$	4,314	1/2	0,37%	$^{55}\text{Mn}$	10,50	5/2	100%	$^{117}\text{Sn}$	15,17	1/2	7,61%	$^{207}\text{Pb}$	8,907	1/2	22,6%
$^{17}\text{O}$	5,772	5/2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$^{59}\text{Co}$	10,05	7/2	100%	$^{119}\text{Sn}$	15,87	1/2	8,58%	$^{209}\text{Bi}$	6,841	9/2	100%