

Magnetische Kernresonanz in der Chemie

An der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 30. November 1957 in Zürich wurde das Thema «Magnetische Kernresonanz in der Chemie» behandelt. Nachstehend sind die drei Hauptvorträge wiedergegeben.

Physikalische Grundlagen der magnetischen Kernresonanz*

Von P. HUBER

Physikalisches Institut der Universität Basel

I. Gesamtdrehimpuls des Korns (Kernspin) und magnetisches Moment des Korns

Auf diese zwei globalen Kerneigenschaften ist man durch spektroskopische Beobachtungen aufmerksam geworden. Nach den Erfahrungen sind sie fest aneinander gekoppelt, doch existiert bisher keine Theorie, die diesen Zusammenhang erklären könnte. Da diese zwei Begriffe für das Verständnis der Kernphysik, insbesondere der Kerninduktion, von großer Wichtigkeit, aus der gewöhnlichen Erfahrung aber nur wenig bekannt sind, sollen zuerst die makroskopischen Grundlagen dazu erläutert werden.

a) Makroskopische Grundlagen für den Gesamtdrehimpuls

Der Drehimpuls in der makroskopischen Physik hängt mit der Drehbewegung einer Masse um eine vorgegebene Achse zusammen. In Abb. 1 ist das einfachste Beispiel gezeichnet. Die Masse m kreist mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn mit dem Radius r . Um den Drehimpuls zu erhalten, muß man den Impuls $m \cdot v$ mit dem Radius der Bahn multiplizieren:

$$D = m \cdot v \cdot r.$$

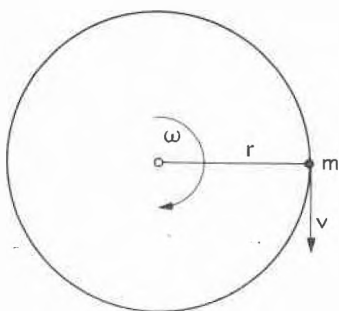


Abb. 1. Zur Ableitung des Drehimpulses. m = Masse; r = Bahnradius; v = Geschwindigkeit; ω = Winkelgeschwindigkeit

* Die nachfolgenden Ausführungen sind der Vorlesung «Kernphysik für Industriechemiker», die Prof. Dr. P. HUBER, Vorsteher des Physikischen Instituts der Universität Basel, im Wintersemester 1956/57 gehalten hatte, entnommen.

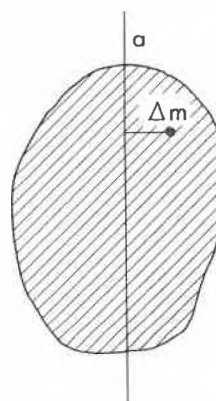


Abb. 2. Zum Drehimpuls eines ausgedehnten starren Körpers. Δm = Masse eines Massenpunktes; a = Achse

Verstehen wir unter der Winkelgeschwindigkeit ω den pro Zeiteinheit überstrichenen Winkel, so gilt $v = \omega \cdot r$ und somit:

$$D = m \cdot r^2 \cdot \omega = \Theta \cdot \omega,$$

wobei unter Θ das Trägheitsmoment der Masse m bezüglich der gegebenen Achse zu verstehen ist. Haben wir einen komplizierteren Körper, so können wir ihn in kleine Massenpunkte aufteilen und die Drehimpulse dieser Massenpunkte addieren, um den Gesamtdrehimpuls des Körpers zu erhalten (Abb. 2). Verwenden wir Σ als Summationszeichen und nehmen wir das für alle Massenpunkte konstante ω vor dieses Zeichen, so erhalten wir:

$$D = \omega \cdot \Sigma (\Delta m \cdot r^2).$$

Der Gesamtdrehimpuls ist deshalb so interessant, weil für ihn ein Erhaltungssatz gilt, der besagt, daß im unbeeinflussten System der Drehimpuls konstant bleibt.

b) Makroskopische Grundlagen für das magnetische Moment

Zunächst ist zu berücksichtigen, daß es im Gegensatz zu den elektrischen Ladungen keine magnetischen Ladungen gibt, und demzufolge auch keine Trennung der

magnetischen Pole erfolgen kann. Dies kann durch folgenden Versuch bestätigt werden. Ein Eisendraht wird durch Bestreichen mit einem Magneten selbst magnetisch gemacht. Die beiden entstandenen Magnetpole kann man leicht daran erkennen, daß Eisenfeilspäne vorwiegend an den beiden Enden des Drahtes angezogen werden. Zerbricht man den Eisendraht mehrmals hintereinander, so behalten diese Stücke trotzdem jeweils zwei Pole. Weitere Versuche mit einer stromdurchflossenen, kreisförmigen Drahtwindung und einer Spule aus mehreren Windungen zeigen, daß die magnetischen Kraftlinien geschlossen sind, somit auch hierin ein fundamentaler Unterschied gegenüber dem statischen elektrischen Felde besteht.

Zur Herleitung des magnetischen Momentes geht man am besten von einem Stabmagneten aus und definiert zuerst die magnetische Polstärke. Ziehen wir die in Abb. 3 mit Sp bezeichnete, aus einer Windung bestehende Probepule, die den positiven Pol eines Permanentmagneten eng umschließt, so rasch nach rechts heraus, daß die dafür benötigte Zeit kurz ist im Verhältnis zur Schwingungsdauer des benützten Galvanometers, so ist der maximale Ausschlag dieses Instrumentes ein Maß für den nach dem Faradayschen Induktionsgesetz entstehenden *Gesamtspannungsstoß*. Dieser ergibt sich als Summe der einzelnen Spannungsstöße zu

$$\sum U \cdot \Delta t.$$

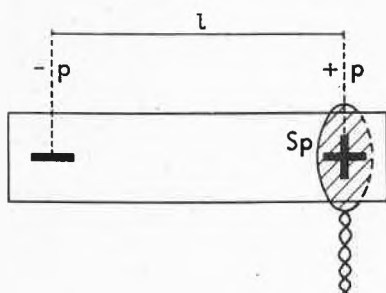


Abb. 3. Zur Definition der magnetischen Polstärke p und des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$. l = Abstand der beiden Pole; Sp = Spule aus einer Windung zur Bestimmung der Polstärke p bzw. des Kraftflusses Φ ; $|\vec{\mu}| = p \cdot l$ ($\rightarrow$ = Vektorsymbol, das in der Regel nur für μ und später für den Kernspin I verwendet wird)

Der Gesamtspannungsstoß ist zugleich ein Maß für die Polstärke p des magnetischen Pols bzw. für den von diesem Pol ausgehenden Gesamtkraftstrom Φ . Dividiert man den Kraftfluß durch die zugehörige Fläche (= Fläche der Spule Sp in Abb. 3), so bekommt man die Kraftflußdichte oder Induktion:

$$B = \Phi / F.$$

In der unten zusammengestellten Tabelle sind diese Begriffe wiedergegeben. Als Maßsystem für deren Einheiten ist neben dem Giorgi-System mit den Grundeinheiten kg, m, s, A (Kilogramm, Meter, Sekunde, Ampere) auch das magnetische CGS-System verwendet, da dieses in der

Literatur immer noch benützt wird. Während im Giorgi-System für die drei äquivalenten Größen Gesamtspannungsstoß, Polstärke und Kraftfluß die gleiche Einheit (Voltsekunde) gebraucht wird, weichen im magnetischen CGS-System, dem noch die alte Auffassung des isolierten Poles, der nach allen Seiten Kraftlinien aussendet, zugrunde liegt, die Einheiten für Kraftfluß und Polstärke um den Faktor 4π voneinander ab. In der Tabelle finden sich auch die Einheiten für das magnetische Moment $\vec{\mu}$, dessen Betrag durch das Produkt der Polstärke und des Abstandes der beiden Pole des Magneten gegeben ist (Abb. 3):

$$|\vec{\mu}| = p \cdot l.$$

Zuunterst in der Tabelle sind auch die Einheiten für die magnetische Feldstärke H ersichtlich. Diese läßt sich aus der Kraft, die auf einen Magnetpol der Stärke p wirkt, bestimmen:

$$H = K/p.$$

Begriff	Einheit im Giorgi-System	Einheit im magnetischen CGS-System	1 magnetische CGS-Einheit entspricht
Induktion $B = \Phi/F$	1 Vs/m ²	1 Gauß	10 ⁻⁴ Vs/m ²
Kraftfluß Φ	1 Vs	1 Gauß · cm ²	10 ⁻⁸ Vs
Polstärke p	1 Vs	1 Polstärke-Einheit = 4π Gauß · cm ²	4π · 10 ⁻⁸ Vs
Magnetisches Moment $ \vec{\mu} = p \cdot l$	1 Vs · m	4π Gauß · cm ³	4π · 10 ⁻¹⁰ Vs · m
Feldstärke $H = K/p$	1 A/m	1 Oersted	10 ³ /4π A/m

Schließt die Längsachse des Magneten mit der Richtung des Feldes den Winkel α ein, so erfährt der Magnet infolge der Kraft $K = p \cdot H$ ein Drehmoment von der Größe

$$M_H = K \cdot d = K \cdot l \cdot \sin \alpha = \mu \cdot H \cdot \sin \alpha,$$

wie dies aus Abb. 4 hervorgeht. Für $\alpha = 90^\circ$ wird das Drehmoment maximal, dagegen wird es gleich Null, wenn $\alpha = 0$ ist. Das heißt also, ein Magnet stellt sich mit seiner Längsachse in die Richtung des Magnet-

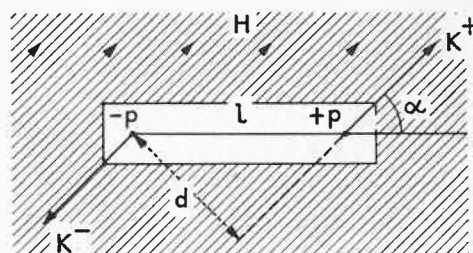


Abb. 4. Magnet in äußerem homogenem Magnetfeld. H = Feldstärke des homogenen Magnetfeldes. Der Magnet erfährt das Drehmoment $M_H = K \cdot l \cdot \sin \alpha = \mu \cdot H \cdot \sin \alpha$

feldes ein, wie das von der Magnetnadel her bekannt ist. Überlagern wir dem Magnetfeld der Erde ein anderes, künstlich erzeugtes, so erfährt ein Magnet ein neues Drehmoment, wie das mit einem einfachen Experiment gezeigt werden kann (vgl. Abb. 5).

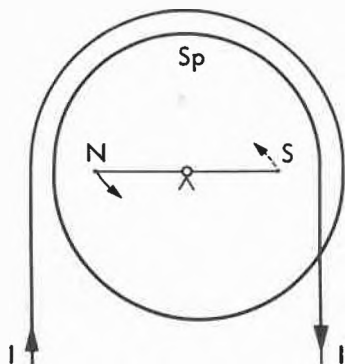


Abb. 5. Ablenkung eines Magneten durch das Feld einer kurzen Spule. N-S = Magnetnadel; Sp = kurze Spule, durchflossen vom Strom I, ein Magnetfeld senkrecht zur Zeichenebene erzeugend

c) *Makroskopische Grundlagen zum Verhalten eines rotierenden Magneten in einem äußeren Feld (Kreiseigenschaften)*

Systeme mit Drehimpuls, deren Drehachsen jede beliebige Stellung im Raum einnehmen können, werden als Kreisel bezeichnet. Die Einflüsse von Drehmomenten können an solchen Systemen sehr eindrücklich verfolgt werden. In Abb. 6a bedeutet D den Drehimpuls eines rotierenden Systems. Wirkt ein äußeres mechanisches Drehmoment M auf den Kreisel ein, so erzeugt es einen zusätzlichen Drehimpuls ΔD , der durch das Produkt aus dem Drehmoment M und der Zeit Δt , während der dieses wirkt, gegeben ist:

$$\Delta D = M \cdot \Delta t.$$

ΔD besitzt die gleiche Richtung wie M . Wie in der Abb. 6b gezeigt wird, ergibt sich durch Addition des

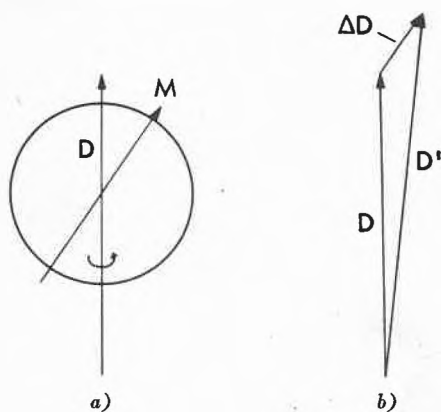


Abb. 6. Zu den Kreiseigenschaften. D = Drehimpuls; M = mechanisches Drehmoment; ΔD = zusätzlicher Drehimpuls zufolge M (parallel zu M); D' = resultierender Drehimpuls

zusätzlichen Drehimpulses ΔD der neue Drehimpuls D' , der zugleich die neue Drehachse angibt. Als faszinierendes, weil durchaus ungewohntes Resultat, erhalten wir die Tatsache, daß der Kreisel senkrecht zur äußeren, das Drehmoment M verursachenden Kraft ausweicht. Der in der Abb. 7a skizzierte Versuch mit einem horizontal liegenden, im Schwerpunkt unterstützten Kreisel illustriert diesen Sachverhalt. Der Kreisel, der in der Richtung des Pfeiles 1 rasch rotiert, wird einseitig durch einen Körper vom Gewicht G belastet. Die Schwerkraft bewirkt dann ein neues Drehmoment, das dem Kreisel einen Drehimpuls versetzt, der ihn im Drehsinn des Pfeiles 2 dreht. Diese Erscheinung nennt man *Präzession* des Kreisels. Hängt man einen schwereren Körper an, was einem größeren Drehmoment M entspricht, so wächst die Winkelgeschwindigkeit, mit der die Kreiselachse präzessiert. Ferner wird die Präzession schneller, wenn man den Kreisel abbremst, was darauf schließen läßt, daß eine Verkleinerung des Drehimpulses D die Präzessionsgeschwindigkeit vergrößert. Diese qualitativen Versuchsergebnisse können durch quantitative Berechnungen ergänzt werden. Abb. 7b gibt den Sachverhalt im Grundriß wieder. Nehmen wir an, daß der Kreisel bei einer Blickrichtung von links nach rechts im Drehsinn des Uhrzeigers rotiert, so müssen wir den dazugehörigen, in der Zeichenebene liegenden Vektor D nach rechts eintragen. Das durch G hervorgerufene Drehmoment M liegt auch in der Zeichenebene und ist nach oben gerichtet (Abb. 7b), da die Schwerkraft vom Betrachter weg weist. ΔD hat die gleiche Richtung wie M . Wegen der Kleinheit des zu ΔD gehörenden Winkels $\Delta \alpha$ können wir schreiben $\Delta \alpha = \Delta D/D$. Benützen wir des weiteren die schon angegebene Beziehung $\Delta D = M \cdot \Delta t$, so erhalten wir $\Delta \alpha = M \cdot \Delta t/D$. Hieraus ergibt sich die Präzessionsgeschwindigkeit Ω , das heißt die Winkelgeschwindigkeit, mit der sich die Spitze des Vektors D in der Kreisbahn bewegt, zu:

$$\Omega = \frac{\Delta \alpha}{\Delta t} = \frac{M}{D},$$

woraus die geschilderten Versuchsergebnisse ohne weiteres folgen.

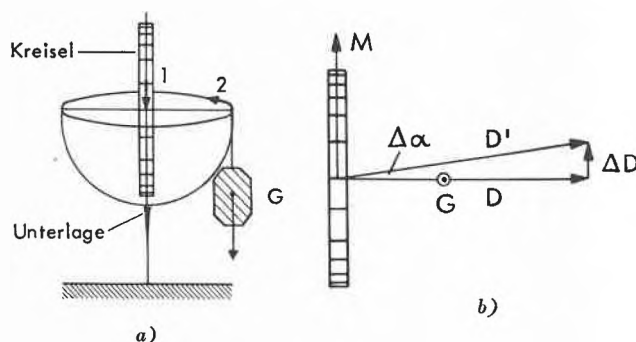


Abb. 7. Versuche zum Kreisel (Präzession). a) Ansicht von vorn (Aufriß); b) Ansicht von oben (Grundriß). $\Delta D = M \cdot \Delta t$

d) Anwendung auf den Kern

Kehren wir nun zum Atomkern zurück, so müssen wir als ersten Forscher PAULI nennen, der die Vorstellung eines rotierenden und mit einem magnetischen Moment versehenen Kerns benutzt hat (1924), um die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien zu erklären.

Kernspin. Im folgenden möchte ich Ihnen nun über das besondere Verhalten des Gesamtdrehimpulses des Kernes, den wir als Kernspin bezeichnen wollen, und des mit ihm verbundenen magnetischen Momentes berichten. Dabei soll der Kerndrehimpuls als Resultierende aus Bahn- und Eigendrehimpuls der Protonen und Neutronen, aus denen der Kern aufgebaut ist, angesehen werden. Der Kernspin läßt sich als Vektor darstellen mit der Länge

$$|\vec{I}| = \sqrt{I \cdot (I + 1)} \cdot \hbar,$$

wo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h = Plancksches Wirkungsquantum) und I die ganz- oder halbzahlige Spinquantenzahl bedeutet. Der Kernspin kann also nur diskrete Werte annehmen. Es zeigt sich ferner, daß auch die Einstellung dieses Vektors in einem äußeren Magnetfeld H_0 gequantelt ist, daß sich also nur gewisse Komponenten

$$m \cdot \hbar$$

messen lassen, wo m , die magnetische Quantenzahl, die Werte

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -(I-1), -I$$

annehmen kann und mit I ganz- bzw. halbzahlige ist. Dies soll nicht heißen, daß der Kerndrehimpuls nicht alle Richtungen annehmen kann. Die Feststellung ist lediglich die, daß, wenn wir versuchen, den Drehimpuls zu messen, sich nur diskrete Komponenten nachweisen lassen. In Abb. 8 sind zwei Fälle für die Richtungsquantelung gezeichnet:

a) die maximale Spinkomponente $I = 3/2 \hbar$ entspricht einer Vektorlänge

$$\sqrt{3/2 \cdot 5/2} \cdot \hbar = \sqrt{15/4} \cdot \hbar = 1,94 \hbar,$$

b) die maximale Spinkomponente $I = 2 \hbar$ entspricht einer Vektorlänge

$$\sqrt{2 \cdot 3} \cdot \hbar = \sqrt{6} \cdot \hbar = 2,45 \hbar.$$

Bei a) ergeben sich 4, bei b) 5 Einstellungsmöglichkeiten, allgemein $2I + 1$ Möglichkeiten gemäß den möglichen Werten für die magnetische Quantenzahl m . Zur Nomenklatur muß beigefügt werden, daß man unter dem Kernspin schlechthin die größtmögliche Komponente des Spinvektors im äußeren Felde H_0 versteht. Vielfach wird damit auch nur die zugehörige Spinquantenzahl gemeint.

Vom klassischen Standpunkt aus, das heißt einer Betrachtungsweise, die nur aus der makroskopischen Erfahrung geläufig ist, mag es merkwürdig erscheinen, wie-

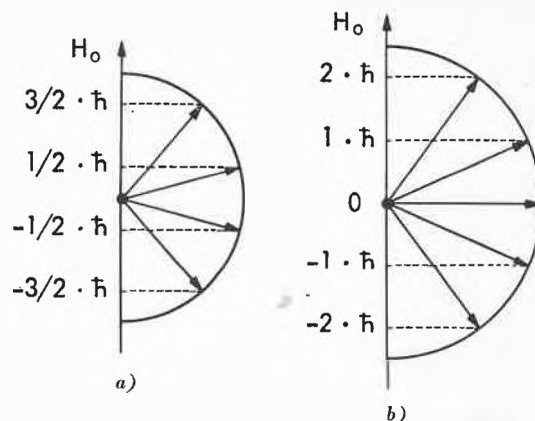


Abb. 8. Zur Richtungsquantelung des Kernspins im Magnetfeld H_0 .
a) Maximale Komponente $I = 3/2 \hbar$, 4 Einstellungsmöglichkeiten.
b) Maximale Komponente $I = 2 \hbar$, 5 Einstellungsmöglichkeiten

so die maximale Komponente des Drehimpulsvektors nicht gleich der Länge des Vektors sein kann. Klassisch haben wir zwei Möglichkeiten, die Länge eines Vektors festzustellen:

1. als Wurzel aus der Quadratsumme der 3 Komponenten: $|\vec{A}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$,
2. als größte Komponente in einer bestimmten Richtung.

Diese beiden Festlegungen geben dieselben Werte und werden praktisch nicht voneinander unterschieden. In der Quantenmechanik aber sind die beiden Methoden nicht mehr äquivalent, sondern die Komponente von $|\vec{I}|$ ist immer kleiner als die Länge des Vektors. Dies bedeutet, daß der Drehimpulsvektor nie ganz in die Feldrichtung zielen kann. Einzig mit zunehmendem I werden die Unterschiede immer geringer, und sie verschwinden bei makroskopischem I ganz ($\sqrt{I \cdot (I+1)} \approx \sqrt{I^2} = I$). Dies entspricht dem *Bohrschen Korrespondenzprinzip*, nach dem die quantentheoretischen Ergebnisse für große Quantenzahlen mit den klassischen übereinstimmen müssen.

Daß in der Quantentheorie der Drehimpuls nicht genau in Richtung des Feldes H_0 weisen kann, ist ein typisch quantenmechanischer Effekt und hängt mit der *Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation* zusammen. Diese Beziehung gibt gerade gegenüber der klassischen Begriffswelt den Grad der Bewegungsfreiheit zusammengehöriger Begriffe an, durch die eine widerspruchsfreie Beschreibung atomarer Prozesse möglich wird. Für unseren speziellen Fall sagt die Unbestimmtheitsrelation, daß ein Experiment, das eine Messung der Geschwindigkeit und damit des Impulses ermöglicht, notwendig die Kenntnis des Ortes in gewissen Grenzen stört. Es gilt:

$$\Delta p \cdot \Delta x = h \quad (= \text{Plancksches Wirkungsquantum}),$$

das heißt, wenn der Impuls bis auf die Unsicherheit Δp bestimmt wird, läßt sich der Ort gleichzeitig auf Δx genau messen.

Würde sich nun der Drehimpuls genau in die Richtung des Magnetfeldes einstellen, so hieße das, daß die zwei anderen Komponenten Null wären. Da damit alle drei Komponenten des Drehimpulses genau bekannt wären, ergäbe sich aus der Ungenauigkeitsrelation, daß der dem Drehimpuls zugeordnete Begriff völlig unbestimmt wäre. Da dem Drehimpuls die Winkel, die er mit den Achsen einschließt, zugeordnet sind, so würde dies eine völlig kugelsymmetrische Anordnung fordern, so daß $I = 0$ sein müßte. Daher kann nur eine der drei Komponenten einen bestimmten Wert aufweisen (z. B. p_z), während die anderen zwei (p_x und p_y) unbestimmt sind. (Man weiß nur, daß $p_x^2 + p_y^2 = I \cdot (I+1) \cdot \hbar^2 - m^2 \cdot \hbar^2$ ist.)

Magnetisches Moment. Zusätzlich zum Kernspin besitzen die Kerne im allgemeinen ein magnetisches Moment μ , das heißt, sie verhalten sich so, als wären sie kleine Permanentmagnete. Das Magnetfeld wird durch die infolge der Drehbewegung des Kerns auftretenden Kreisströme hervorgerufen. Allerdings darf man sich das Ganze nicht zu primitiv vorstellen, denn die Neutronen, die ja keine Ladung besitzen, erzeugen zum Beispiel trotzdem ein magnetisches Moment, woraus man schließen muß, daß das Neutron zeitweise aufgespalten ist, wahrscheinlich in ein Proton und ein negatives π -Meson. Es muß, wie früher schon erwähnt, betont werden, daß bis heute kein theoretischer Zusammenhang zwischen Kernmoment und Kernspin hergestellt werden konnte, auch wenn man sicher weiß, daß das magnetische Kernmoment aus den magnetischen Eigenschaften der Kernbausteine zusammengesetzt gedacht werden kann. Allgemein kann für das magnetische Kernmoment folgender Ansatz gemacht werden:

$$\vec{\mu}_I = g_I \cdot \vec{I} \cdot m_K, \quad |\vec{\mu}_I| = g_I \cdot \sqrt{I \cdot (I+1)} \cdot m_K.$$

Darin stellt m_K , das *Kernmagneton*, eine Einheit dar, in der das magnetische Kernmoment gemessen wird.

$$m_K = \mu_0 \cdot \frac{e}{M} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} = 6,35 \cdot 10^{-33} \text{ Vs} \cdot \text{m} = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ Gauß} \cdot \text{cm}^3$$

μ_0 = Induktionskonstante, $\frac{e}{M}$ = spezifische Ladung des Protons,

g_I ist der *Kern-g-Faktor*, eine den Kern kennzeichnende Größe, die bis heute nur experimentell ermittelt werden kann und in die alles gesteckt wird, was man nicht weiß. $\vec{I}$ = Kernspin, I = Kernspin-Quantenzahl.

Wie der Kernspin, besitzt auch das magnetische Moment des Kerns eine Richtungsquantelung. Die in einem äußeren Magnetfeld meßbaren Komponenten betragen:

$$\mu_H = g_I \cdot m \cdot m_K,$$

mit $m = I, I-1, I-2, \dots, -(I-1), -I$.

Wie beim Spin, meint man auch hier die größte meßbare Komponente, wenn man vom magnetischen Moment des Kerns spricht, das heißt den Wert, welchen man aus obiger Gleichung für $m = I$ erhält.

II. Kerninduktion bzw. Kernresonanz

a) Grundlage zur magnetischen Kernresonanz

Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall eines einzigen Kernes in einem konstanten Magnetfeld H_0 . Hätte der Kern lediglich ein magnetisches Moment, aber keinen Drall, dann würde der Kern wie ein Stabmagnetchen ein Drehmoment erfahren, das ihn in die Richtung des Feldes drehen würde. Da aber der Kern einen Kreisel darstellt, tritt statt der Einstellung in die Richtung des Feldes eine Präzession um diese Richtung ein (Larmor-Präzession). Dies kann mit Hilfe eines Modellversuchs nach Abb. 9 gezeigt werden. Die beiden stromdurchflossenen Spulen Sp_1 und Sp_2 erzeugen das Magnetfeld H_0 .

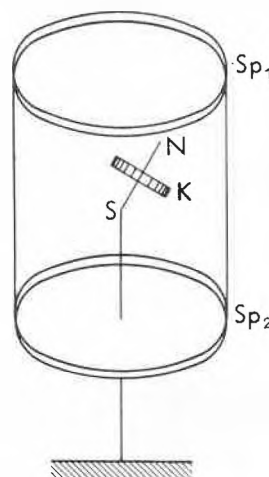


Abb. 9. Versuch zur Kreisel-Präzession (schematisch). K = Kreisel mit Magneten N-S; Sp_1 und Sp_2 = Spulen zur Erzeugung des Magnetfeldes H_0

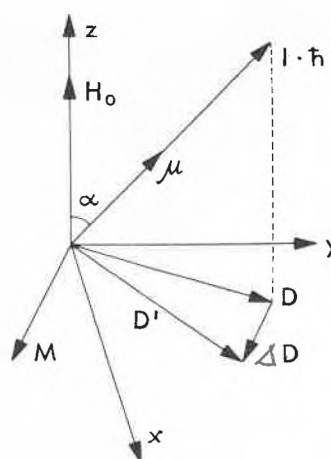


Abb. 10. Zur Larmor-Präzession. $M = \mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha$; $D = I \cdot \hbar \cdot \sin \alpha$

Der Versuch zeigt, daß der Kreisel K rascher präzessiert, wenn das Magnetfeld durch Vergrößerung der Stromstärke in den Spulen verstärkt wird, daß die Präzession dagegen ganz aufhört, wenn das Magnetfeld weggenommen wird.

Die quantitative Erfassung erfolgt auf Grund der Abb. 10, in der das äußere Magnetfeld H_0 in Richtung der z-Achse verläuft, während der Drehimpuls $I \cdot \hbar$ und damit auch das magnetische Moment μ des Kerns mit dieser Achse den Winkel α einschließt. Dann wirkt infolge des Magnetfeldes H_0 das Drehmoment $M = \mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha$ auf den Kern, das senkrecht zu H_0 und senkrecht zu μ steht, also in die xy -Ebene zu liegen kommt. Projizieren wir den Drehimpuls $I \cdot \hbar$ in die xy -Ebene, so erhalten wir:

$$D = I \cdot \hbar \cdot \cos(90^\circ - \alpha) = I \cdot \hbar \cdot \sin \alpha,$$

und wir können den durch das Drehmoment M verursachten zusätzlichen Drall ΔD , der parallel zu M ist, zu D addieren. Für die Winkelgeschwindigkeit der Präzession haben wir bei der Behandlung der Kreiseigenschaften den Ausdruck M/D gefunden, so daß wir durch Einsetzen von M und D für diese Winkelgeschwindigkeit erhalten:

$$\omega_0 = \frac{\mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha}{I \cdot \hbar \cdot \sin \alpha} = \frac{\mu \cdot H_0}{I \cdot \hbar}.$$

Verwenden wir des weiteren noch die früher angegebene Gleichung für das magnetische Kernmoment ($\mu = I \cdot g_I \cdot m_K$), so bekommen wir:

$$\omega_0 = \frac{I \cdot g_I \cdot m_K \cdot H_0}{I \cdot \hbar} = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{\hbar}$$

und somit wegen $\omega_0 = 2\pi \cdot \nu_0$ (ν_0 = Frequenz) und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$:

$$\nu_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{h}.$$

Dies ist die berühmte Gleichung für die *Larmor-Frequenz*, die sich in unserem Fall auf den Atomkern bezieht, im übrigen aber auch für die Elektronen oder das ganze Atom Anwendung findet. Sie ist gemäß obiger Formel proportional zum äußeren Magnetfeld und zum g -Faktor.

Beispiel: ν_0 für Protonen in einem Felde

$$H_0 = 10^4 \text{ Gauß} = \frac{10^7}{4\pi} \text{ A/m}.$$

Kern- g -Faktor für Protonen: $g_I(^1H_1) = 5,59$.

$$\nu_0 = \frac{5,59 \cdot 6,35 \cdot 10^{-33} \cdot 10^7}{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 4\pi} = 42,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 42,6 \text{ MHz}$$

(1 MHz = 1 Megahertz = $10^6 \text{ Hz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$).

Da diese Frequenz im Radiogebiet liegt, bedeutet das, daß man bei der Kerninduktion in diesem Gebiet arbeiten muß.

Berücksichtigen wir nun die räumliche Quantisierung des Kernspins, so ergeben sich $2I + 1$ verschiedene Niveaus mit konstantem Energieunterschied (vgl. Abb. 8). Um die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus zu erhalten, berechnen wir zunächst die Differenz zwischen den beiden Lagen 1 und 2 der Abb. 11. Wir müssen dazu die Arbeit angeben, die es braucht, um eine Drehung des Magnetchens um 90° ($= \pi/2$) zu erreichen:

$$A = \int_0^{\pi/2} \mu \cdot H_0 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha = \left| \mu \cdot H_0 \cdot (-\cos \alpha) \right|_0^{\pi/2} = \mu \cdot H_0.$$

Setzen wir die Energie für die horizontale Stellung willkürlich gleich 0, so erhalten wir für die extreme Stellung 1 die Energie $+\mu \cdot H_0$ und für die Stellung 3 den Wert $-\mu \cdot H_0$. Die Energieseparation der beiden extremen Lagen 1 und 3 ergibt somit $2 \cdot \mu \cdot H_0$. Für die dazwischen entstehenden Niveaus konstanter Energiedifferenz erhält man somit unter Verwendung der bei der Richtungsquantelung des magnetischen Kernmomentes angegebenen Formel

$$\Delta U = g_I \cdot m_K \cdot H_0.$$

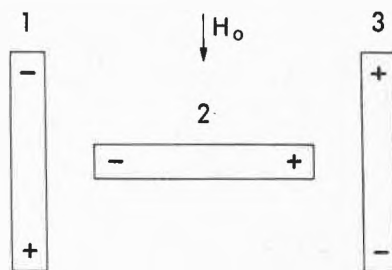


Abb. 11. Zur Ableitung der Energieniveaus bei der Larmor-Präzession. 1: tiefste Energie; 2: Energie = 0 gesetzt (willkürlich); 3: höchste Energie

Für den in Abb. 8a gezeichneten Fall ($I = 3/2 \cdot \hbar$) zum Beispiel bekommen wir demzufolge die vier in Abb. 12 eingetragenen Niveaus. Es ist nun möglich, wie bei den Elektronenniveaus des Atoms, Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus zu erzeugen. Dabei existieren, analog zu den Übergängen im Atom, Auswahlregeln: Übergänge sind nur möglich, wenn sich die Quantenzahl m um

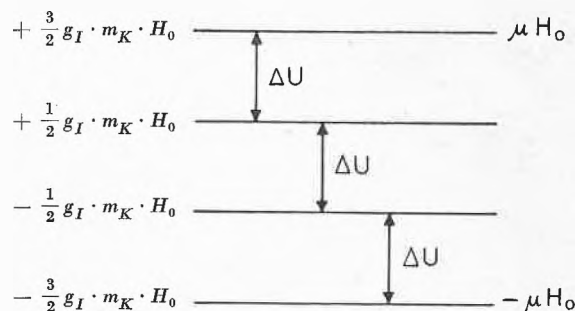


Abb. 12. Energieniveaus eines Kerns mit äquidistanten Energiezuständen. $\Delta U = g_I \cdot m_K \cdot H_0$

$\Delta m = \pm 1$ ändert. Eine absorbierte Strahlungsenergie kann daher Übergänge anregen, wenn ihre Lichtquantenenergie $h \cdot \nu_0$ der Energiedifferenz von zwei benachbarten Niveaus entspricht:

$$h \cdot \nu_0 = g_I \cdot m_K \cdot H_0.$$

Daraus ergibt sich die Frequenz des eingestrahlichten Lichtes zu

$$\nu_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{h},$$

was gerade der früher abgeleiteten Larmor-Frequenz gleichkommt. Das Ergebnis ist also das folgende: Strahlt man in eine Substanz, die sich im Magnetfeld H_0 befindet und deren Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen, Lichtquanten von richtiger Energie ein, so macht der Kern Übergänge zwischen einem Energieniveau und dem nächst höheren unter Absorption eines Lichtquants. Unter richtiger Energie ist dabei die der Larmor-Frequenz entsprechende zu verstehen. Da nur dann Absorption stattfindet, sprechen wir von einer Resonanzabsorption und nennen das ganze Phänomen *magnetische Kernresonanz* (nach PURCELL, 1946) oder *Kerninduktion* (nach BLOCH, 1946).

Um einen anschaulicheren Einblick in diese Resonanzverhältnisse zu erhalten, wollen wir von einem *makroskopischen Kreiselmodell* ausgehen. Damit wir nicht durch die Reibung gestört werden, wird ein von einem Luftstrahl angetriebener Kreisel gewählt, der sich auf einer Düse befindet (Abb. 13a). Dieser verleiht dem Kreisel eine konstante Winkelgeschwindigkeit. Da er unter dem Einfluß der Schwerkraft steht, die an die Stelle des Magnetfeldes H_0 tritt, wird eine Präzession des Kreisels hervorgerufen. Der Drehsinn dieser Präzession kann aus der Abb. 13b abgelesen werden. Darin bedeutet μ das magnetische Moment des Kreisels, der gemäß Abb. 13a

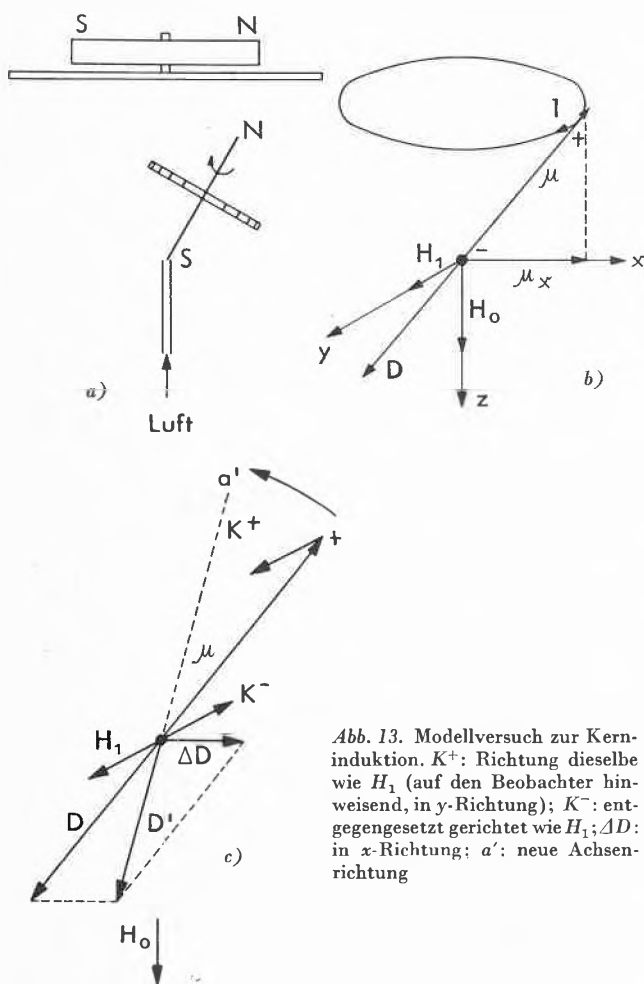


Abb. 13. Modellversuch zur Kerninduktion. K^+ : Richtung dieselbe wie H_1 (auf den Beobachter hinweisend, in y-Richtung); K^- : entgegengesetzt gerichtet wie H_1 ; ΔD : in x-Richtung; a' : neue Achsenrichtung

einen Nord- und Südpol besitzt. Da unser Modellkreisel von oben gesehen eine Rotation im Drehsinn des Uhrzeigers vollführt, müssen wir den dazugehörigen Vektor D nach der entgegengesetzten Richtung von μ eintragen. Zufolge des Kreiselgewichtes entsteht ein mechanisches Drehmoment M , das senkrecht zur Zeichenebene steht und vom Beobachter weggerichtet ist. Denken wir uns den daraus resultierenden Drall $\Delta D = M \cdot \Delta t$ an der Spitze des Pfeiles D eingetragen, so bewegt sich die Spitze von D vom Beobachter weg nach hinten; das entspricht einer Präzession, wie sie durch den Pfeil 1 (Abb. 13b) markiert ist. Wir bringen nun ein Magnetfeld H_1 an, das senkrecht zu H_0 (bzw. zur Schwerkraft) und zu μ steht, also in y-Richtung weist. In unserem Modellversuch wird dieses Feld durch den auf einer Glasplatte liegenden Stabmagneten (vgl. Abb. 13a oben) erzeugt. Bleibt H_1 konstant, so tritt im Mittel keine Störung ein. Denn erfolgt in einer gewissen Kreiselstellung ein Nachobenkippen (vgl. Abb. 13c, in der die gleiche Situation wie in Abb. 13b vorausgesetzt ist), so wird in der diametralen Stellung der Kreisel entsprechend nach unten gekippt. Lassen wir nun das Feld H_1 rotieren, so entsteht auch dann keine Störung, solange wir nicht gerade den Resonanzfall vor uns haben. Diesen können wir erreichen, wenn wir den Stabmagneten mit der gleichen Kreisfrequenz rotieren lassen, mit welcher der Kreisel präzessiert, und wenn wir dafür sorgen, daß das rotierende Feld H_1 dem Kreisel um 90° vorausseilt. Dann wirkt immer ein konstantes Drehmoment auf den Kreisel ein und richtet diesen auf, wie dies aus der Abb. 13c hervorgeht. Wir erhalten damit folgende Bedingung für die Kreisfrequenz ω_{H_1} des Magnetfeldes H_1 :

$$\omega_{H_1} = \omega_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{\hbar} = \gamma \cdot H_0,$$

worin das gyromagnetische Verhältnis

$$\gamma = \frac{g_I \cdot m_K}{\hbar} = \frac{g_I \cdot m_K \cdot m}{\hbar \cdot m} = \frac{\mu}{I} = \frac{\text{magnetisches Moment des Kerns}}{\text{Kernspin}} \text{ bedeutet.}$$

Überdies erkennt man, daß das eingestrahlte Feld H_1 zirkular polarisiert sein muß, eine Bedingung, die sich auch quantenmechanisch ergibt, was nachzuweisen hier allerdings zu weit führen würde.

Wir haben bisher den Fall der *Absorption* besprochen. Dabei nimmt das Kernmagnetchen Energie aus dem Felde auf, seine Energie steigt. Man kann nun auch *induzierte Emission* erzeugen. Dazu ist notwendig, daß die Komponente H_1 um 90° der Komponente μ_x nachläuft. Das Kernmagnetchen verliert Energie im H_0 -Feld und gibt sie als zirkular polarisierte Strahlung ab. Beim Kreiselmodell entspricht die induzierte Emission einem Sinken der Kreiselachse.

Die Veränderung der Winkellage der Kernmagnetchen kann nun direkt nachgewiesen werden. Die Resonanzfrequenz ist für Wasserstoff und ein Feld von 10^4 Gauß

berechnet worden (vgl. S. 6). Weitere Resultate sind in Abb. 14 zusammengestellt. Wir können daraus ersehen, daß diese Frequenzen im allgemeinen stark variieren.

Z	Kern	A	Spin	$\mu = g_I \cdot m$	ν_0 (in MHz)
0	n	1	1/2	-1,9135	29,1
1	H	1	1/2	2,7935	42,6
1	H	2	1	0,8576	6,5
1	H	3	1/2	2,9797	45,4
2	He	3	1/2	2,13	32,5
3	Li	6	1	0,8223	6,3
3	Li	7	3/2	3,2571	16,5
4	Be	9	3/2	-1,177	6,0
5	B	10	3	1,8012	4,6
5	B	11	3/2	2,6893	13,7
6	C	13	1/2	0,7025	10,7
7	N	14	1	0,404	3,1
7	N	15	1/2	0,280	4,3
9	F	19	1/2	-2,6291	40,1
11	Na	22	3	1,7464	4,4
11	Na	23	3/2	2,2178	11,3
13	Al	27	5/2	3,6419	11,1
15	P	31	1/2	1,1318	17,3
17	Cl	35	3/2	0,8222	4,2
17	Cl	37	3/2	0,683	3,5
19	K	39	3/2	0,391	2,0
19	K	40	4	-1,291	2,4
19	K	41	3/2	0,215	1,1
29	Cu	63	3/2	2,2266	11,3
29	Cu	65	3/2	2,3850	12,1
31	Ga	69	3/2	2,0145	10,3
31	Ga	71	3/2	2,559	13,0
38	Br	79	3/2	2,1061	10,7
38	Br	81	3/2	2,2700	11,5

Abb. 14. Tabelle zur Larmor-Frequenz $\nu_0 = \frac{g_I \cdot m_K \cdot H_0}{h}$ verschiedener Kerne für ein Magnetfeld $H_0 = 10^4$ Gauß. Der Spin ist in Einheiten von $\hbar$, die magnetischen Momente μ sind in Einheiten des Kernmagnetons m_K angegeben (Amer. J. Physics 18 [1950] 440)

b) Praktischer Nachweis der magnetischen Kernresonanz

Kerninduktion nach BLOCH (Zweispulenordnung). Diese Anordnung ist aus Abb. 15 ersichtlich. Die einzelnen Kernmagnetchen, die wir uns vorerst als unabhängig voneinander vorstellen wollen, befinden sich in einer Flüssigkeitsprobe im Felde H_0 des Magneten N-S. Das Feld H_1 wird durch einen Hochfrequenzgenerator erzeugt. Die Tatsache, daß bei Erreichung der Resonanzfrequenz ν_0 die magnetischen Kernmomente ihre Winkel gegen H_0 ändern, ergibt eine Induktionswirkung in einer Spule, die senkrecht zur Anregungsspule steht (vgl. Abb. 16, in der die Anregungsspule Sp_1 und die Emp-

fangsspule Sp_2 größer dargestellt sind). Daher wählte BLOCH den Namen Kerninduktion. Da die Kernmagnetchen präzessieren, besitzt das empfangene Signal die Frequenz ν_0 .

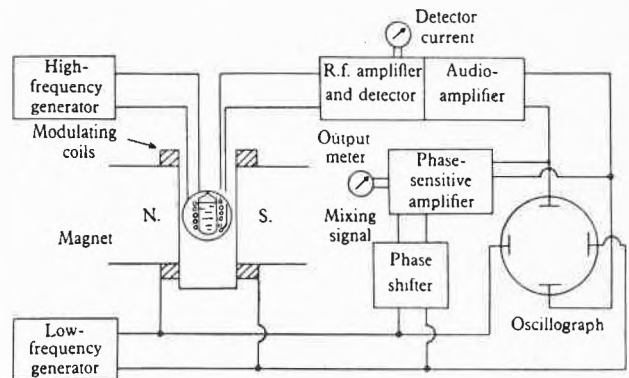


Abb. 15. Schema eines Apparates zur Beobachtung der Kerninduktion nach BLOCH (Zweispulenmethode) (E. R. ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance, S. 57)

Das Feld H_1 , das, wie wir gesehen haben, mit der Frequenz ν_0 rotieren muß, würde in einer Empfängerspule, deren Fläche nicht senkrecht auf der Ebene des rotierenden H_1 -Feldes stehen würde, so große Induktionssignale erzeugen, daß diejenigen der kippenden Kernmagnetchen nicht mehr sichtbar wären.

Zur Erzeugung des rotierenden H_1 -Feldes gibt es eine elegante Lösung dadurch, daß anstelle des rotierenden (zirkular polarisierten) H_1 -Feldes ein linear polarisiertes H_1 -Feld mit der Amplitude $2 \cdot H_1$ benutzt wird. Dieses läßt sich in ein links- und ein rechts-zirkulares Feld H_1 zerlegen, wobei nur das eine zirkulare Feld die Resonanzbedingung erfüllt, während das andere für die Resonanz ohne Bedeutung ist. Die Zusammensetzung zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter Komponenten zu einer einzigen linear polarisierten läßt sich in einem Modellversuch demonstrieren. Die Abb. 17 illustriert dieses Experiment. Rotiert der innere Arm l_1 in positivem, der äußere l_2 in negativem Drehsinn mit der gleichen Frequenz, dann beschreibt die Spitze S eine Hin- und Herbewegung auf der Strecke AB. Daraus geht hervor, daß für die Erzeugung der Kerninduktion ebenfalls ein linear polari-

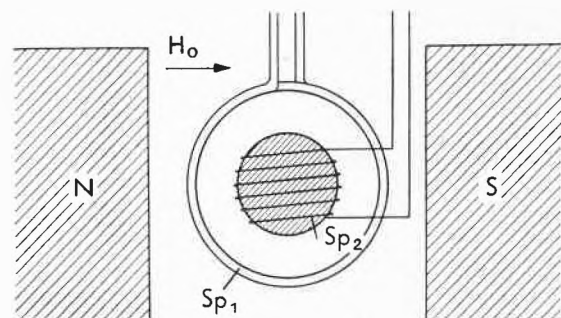


Abb. 16. Zur Kerninduktion nach BLOCH. Die Anregungsspule Sp_1 erzeugt das Feld H_1 senkrecht zu H_0 ; Sp_2 = Empfängerspule

siertes H_1 -Feld verwendbar ist, womit man eben zu der in Abb. 15 wiedergegebenen Zweispulenanordnung kommt. Nach dem Vorschlag von BLOCH ist es heute üblich, von Kerninduktion zu sprechen, wenn diese Anordnung gemeint ist.

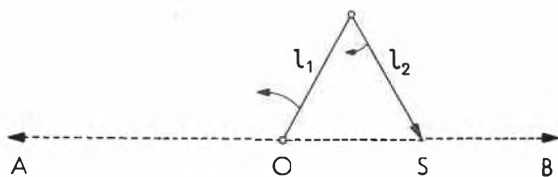


Abb. 17. Modellversuch zur Zusammensetzung zweier zirkularpolarisierter Lichtkomponenten zu linear polarisiertem Licht. Die Spitze S bewegt sich auf der geradlinigen Bahn AB hin und her

Zur Aufnahme des Kerninduktionssignales wird so vorgegangen: Die Frequenz des Feldes H_1 wird konstant gehalten und die Probe in dieses Feld gebracht. Durch langsame Variation des Feldes H_0 um wenige Gauß wird die Resonanzfrequenz ν_0 geändert, in unserem Versuch mit der Modulationsfrequenz von 50 Hz, und zwar unter Verwendung von Zusatzspulen. Wird nun die Resonanzfrequenz erreicht, so kippen die Kernmagnetchen und erzeugen in der Empfangsspule ein Induktionssignal, das verstärkt, gleichgerichtet und dann den y-Platten eines Oszillographen zugeführt wird. An die x-Platten wird die langsame Modulationsfrequenz des H_0 -Feldes angelegt, so daß auf dem Schirm das Induktionssignal in Abhängigkeit der Frequenz der präzessierenden Kernmagnetchen erscheint. Das Signal wird je Modulationsperiode zweimal durchlaufen. Die Größenordnung der entstehenden Signalspannungen beträgt 10^{-4} Volt. Wichtig bei diesem Versuch ist die gute Justierung der Empfangsspule, da sonst eine direkte Induktionwirkung entsteht. Man könnte natürlich auch die Frequenz des H_1 -Feldes modulieren und das Feld H_0 konstant halten, doch wäre das komplizierter, da dann auch die nachfolgenden abgestimmten Verstärker in der Frequenz geändert werden müßten.

Kernresonanz nach PURCELL (Einspulenordnung). Diese zweite Möglichkeit zum Nachweis der Kernreso-

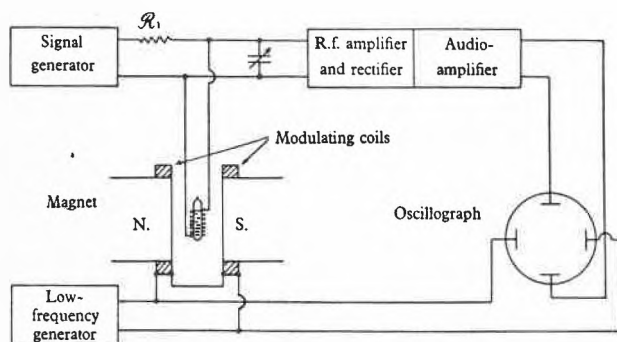


Abb. 18. Schema eines Apparates zur Beobachtung der Kernresonanz nach PURCELL (Einspulenmethode) (F. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, S. 57)

nanz basiert auf der Tatsache, daß bei Resonanz zwischen H_1 -Feld und Larmor-Präzession aus dem Hochfrequenzfeld Energie absorbiert wird, was in einer Spannungsänderung an der Spule bemerkbar wird (Abb. 18). Diese Spannungsänderung beträgt bei wenig günstigen Fällen nur etwa 10^{-5} . Sie wird verstärkt und gleichfalls einem Oszillographen zugeführt. Dabei wird ebenso das H_0 -Feld moduliert und die Modulationsfrequenz auf die x-Platten des Oszillographen gebracht. Stimmt die Larmor-Frequenz mit der Frequenz von H_1 überein, so ergibt sich Resonanz, und auf dem Oszillographen wird das Resonanzsignal aufgezeichnet. PURCELL hat bei dieser Anordnung dem Phänomen den Namen magnetische Kernresonanz gegeben. Einige Resultate, wie sie aus der Einspulenordnung hervorgehen, finden sich in der Abb. 19.

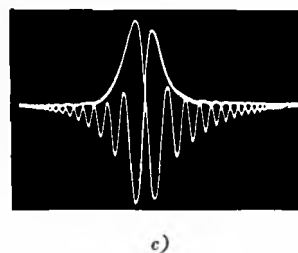
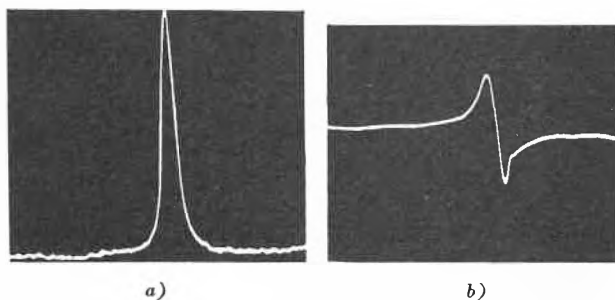


Abb. 19. Kernresonanzkurven, aufgenommen nach der Methode von PURCELL. a) Absorptionskurve für Protonen in einer Lösung von Ferrinitrat. b) Dispersionskurve für den gleichen Fall. c) Kompliziertere Kurve (daß die Kurve gleichsam doppelt erscheint, hängt damit zusammen, daß Hin- und Rücklauf der Kurve aufgenommen wurden) (E. R. ANDREW, *Nuclear Magnetic Resonance*, 1956, S. 37)

Bisher haben wir isolierte Kerne mit ihren Übergängen betrachtet und dann ohne Bedenken diesen Einzelfall auf ein *gesamtes System von Kernen* übertragen. Betrachten wir nun Kerne mit dem Spin $1/2$, so ergeben sich für diese zwei Einstellmöglichkeiten, deren Energieunterschied $2 \cdot \mu \cdot H_0$ beträgt. Legen wir das H_1 -Feld an, so erhalten wir durch Absorption Übergänge nach größerer Energie und durch induzierte Emission solche nach kleinerer Energie. Die Wahrscheinlichkeiten für die beiden Übergänge sind gleich, da die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission vernachlässigbar klein ist. Es entstünden daher gleich viele Absorptions- und Emissionsakte, und es könnte somit kein Induktionseffekt nachgewiesen werden, wenn beide Energiezustände gleich besetzt wären. Da jedoch die Energie der beiden Zustände ein wenig verschieden ist, befinden sich im tieferen Zustand etwas mehr Kerne als im höheren. Es gilt:

$$\frac{N_h}{N_t} = e^{-\frac{2 \cdot \mu \cdot H_0}{k \cdot T_s}}$$

N_h und N_t = Besetzungszahlen im höheren und tieferen Energiezustand,

T_s = Gleichgewichtstemperatur des Spinsystems,

k = Boltzmannsche Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Ws/Grad).

Ist T_s = Zimmertemperatur (290°K), $H = 10^4$ Gauß = $\frac{10^7}{4\pi}$ A/m und handelt es sich um Protonen, so ergibt sich folgender Wert für den obigen Quotienten:

$$\frac{N_h}{N_t} = e^{-\frac{2 \cdot \mu \cdot H_0}{k \cdot T_s}} \approx 1 - \frac{2 \cdot \mu \cdot H_0}{k \cdot T_s} = 1 - 7,0 \cdot 10^{-6}.$$

Dabei ist für $\mu = I \cdot g_I \cdot m_K = \frac{1}{2} \cdot 5,59 \cdot 6,35 \cdot 10^{-33}$ Vs·m eingesetzt worden (vgl. S. 5 und S. 6).

Der Überschuß der Population im tieferen gegenüber dem höheren Niveau ist demnach außerordentlich klein (in unserem Zahlenbeispiel weniger als ein tausendstel Prozent), genügt jedoch wegen der großen Zahl der beteiligten Kerne, um eine makroskopisch zu beobachtende Kerninduktion hervorzurufen.

Damit sollen die theoretischen Überlegungen zur Kerninduktion oder magnetischen Kernresonanz abgeschlossen werden. Diese Erscheinung wurde zunächst als direktester Nachweis des Kernspins und des magnetischen Kernmomentes angeführt. Der hauptsächlichste Grund, warum dieses Phänomen eine so ausführliche Besprechung erfuhr, sind aber die großen Anwendungsmöglichkeiten in der Strukturchemie.

c) Bedeutung der magnetischen Kernresonanz für die Chemie

Wir haben erfahren, daß sich Übergänge in einem Kernsystem ereignen, wenn wir auf dieses System mit einer Radiofrequenz einstrahlen, welche die Bedingung erfüllt:

$$\omega_0 = \gamma \cdot H,$$

$$\gamma = \frac{\text{gyromagnetisches Verhältnis}}{\text{magnetisches Moment des Kernes}} = \frac{\text{Kernspin}}{\text{Kernspin}},$$

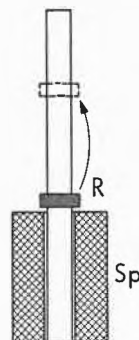
H = magnetische Feldstärke, die am Ort des Kernes wirkt.

Für einen isolierten Kern entspricht H der Feldstärke H_0 , die vom benützten Magneten erzeugt wird. Für einen Kern dagegen, der in einem Atom- oder Molekülverband steckt, wird durch die diamagnetische Wirkung der Elektronenhülle das äußere Feld H_0 geschwächt. Es ist dies eine Induktionswirkung in der Elektronenhülle, durch die das magnetische Feld H_0 am Ort des Kernes verkleinert wird.

Makroskopisch kann diese Induktionswirkung mit einem Aluminiumring, der an die Stelle der Elektronenhülle tritt, vorgeführt werden (Abb. 20). Es resultiert hier eine Abstoßung zwischen Ring R und Feldspule Sp .

Die Abschwächung des Feldes am Ort des Kernes bedingt nun für den abgeschirmten Kern eine etwas kleinere Resonanzfrequenz ω_{abg} gegenüber der Frequenz ω_f des nicht abgeschirmten Kernes:

$$\omega_{abg} = \gamma \cdot (H_0 - \Delta H_0), \quad \omega_f = \gamma \cdot H_0.$$



Die Differenz $\omega_f - \omega_{abg} = \Delta\omega$ wird als *chemical shift* bezeichnet.

Ein sehr schönes Beispiel zur Illustration liefert Äthylalkohol mit einer Methyl-, einer Methylen- und einer Hydroxyl-Gruppe:



Abb. 20. Induktionswirkung in Al-Ring. Abstoßung des Ringes R und der Magnetfeldspule Sp

In allen drei Gruppen sind Protonen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ vorhanden, während ^{12}C und ^{16}O den Spin 0 besitzen. Die Protonen der Methylgruppe sind am stärksten, diejenigen der Hydroxylgruppe am schwächsten abgeschirmt. In der Abb. 21, welche das magnetische Kernresonanzspektrum von Äthylalkohol wiedergibt, erkennt man die drei Resonanzfrequenzen. Strahlt man eine bestimmte Radiofrequenz ω ein und steigert man das Magnetfeld langsam, dann erfahren zuerst die Protonen der Hydroxylgruppe Resonanzübergänge (in der Abb. 21 gehört die Resonanzspitze rechts zu dieser Gruppe), im weiteren folgen die Übergänge in der Methylengruppe und schließlich jene der Methylgruppe mit der stärksten Abschirmung. Diese *Feinstruktur des magnetischen Kernresonanzspektrums* wurde in den Jahren 1950 und 1951 entdeckt. Für den Chemiker ist dabei die

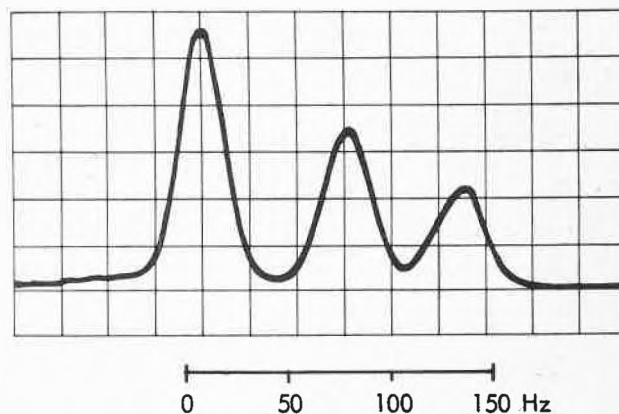


Abb. 21. Chemical shift von Äthylalkohol mit drei Resonanzen: rechts für die OH-Gruppe, in der Mitte für die CH_2 -Gruppe und links für die CH_3 -Gruppe (BLOCH, ARNOLD und ANDERSON, CERN 55-18, 125, Sept. 1955)

Tatsache wichtig, daß die gleichen Kerne in einem Molekül einen verschiedenen *chemical shift* aufweisen, wenn sie von verschiedenen Elektronenkonfigurationen umgeben sind.

In der Abb. 21 zeigen die beiden äußersten Resonanzlinien bei einem Feld H_0 von 7600 Gauß einen Feldstärkenunterschied von 0,03 Gauß. Dies bedeutet den sehr kleinen relativen Unterschied von $0,4 \cdot 10^{-5} H_0$, woraus man erkennt, daß es schon sehr homogene Felder braucht, um Unterschiede im *chemical shift* nachweisen zu können, müssen doch die Feldschwankungen über das Volumen der etwa 1 cm^3 großen Probe beträchtlich kleiner als $10^{-5} H_0$ sein. Sonst erscheint das Resonanzsignal eines bestimmten Kernes als breite Linie, in der Unterschiede wie der *chemical shift* untergehen.

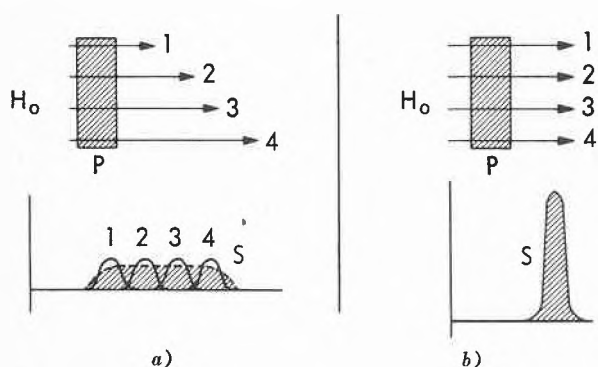


Abb. 22. Einfluß von Inhomogenitäten des Feldes H_0 auf das Signal. P = Probe, S = Signal, H_0 = Magnetfeld

In Abb. 22 ist der Einfluß einer Inhomogenität des Feldes H_0 dargestellt. Die vier waagrecht Pfeile deuten an, daß das Feld nach unten zunimmt (Abb. 22a oben). Hat die Larmor-Frequenz die richtige Größe bei 4 erreicht, dann wird ein entsprechendes Signal entstehen. Wird H_0 verstärkt, dann wird es bei 4 zu hoch sein, dafür entsteht aber ein Signal bei 3, usw. Es wird also eine breite Linie entstehen, wie sie in der Abb. 22a unten durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist. In der Abb. 22b findet sich das entsprechende Signal bei vollkommener Homogenität von H_0 . Dieses Signal ist schmal und hoch, doch ist die zugehörige schraffierte Fläche gleich groß wie im Falle des inhomogenen Feldes.

Es ist oben der zu den beiden äußeren Resonanzlinien der Abb. 21 gehörige Feldunterschied ΔH_0 mit 0,03 Gauß angegeben worden. Daraus kann der entsprechende Frequenzunterschied $\Delta \nu$ abgeleitet werden (vgl. die Berechnung der Larmor-Frequenz für Protonen S. 6):

$$\Delta \nu = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot \Delta H_0}{2\pi} = \frac{g_I \cdot m_K \cdot \Delta H_0}{h} = 127 \text{ Hz.}$$

Es ist noch zu erwähnen, daß $\Delta \nu$ beim *chemical shift* proportional der äußeren Feldstärke H_0 wächst. Dies ist auch ohne weiteres verständlich, da die Induktionwirkung in der Elektronenhülle auch proportional zum äußeren Feld anwächst.

Das Spektrum von Äthylalkohol zeigt noch eine zweite, für den Chemiker wichtige Eigenschaft: Die zu den drei Gruppen gehörenden Induktionssignale weisen verschiedene Flächen auf, die sich wie 3:2:1 verhalten (Abb. 21). Dies rührt daher, daß in der Methylgruppe drei gleichwertige Protonen zum Signal beitragen, in der Methylengruppe dagegen zwei Protonen und in der Hydroxylgruppe nur ein Proton. Die Spektren der magnetischen Kernresonanz sind demnach auch für Probleme der quantitativen Analyse brauchbar und liefern so ein außerordentlich wirksames Hilfsmittel für die chemische Analyse und für die Strukturbestimmung.

Neben der eben besprochenen Art der Feinstruktur, die durch die verschiedene Abschirmung der Kerne bedingt ist, gibt es noch eine zweite Art, die *Spin-Spin-Wechselwirkung*. Auch diese ist in den Jahren 1950 und 1951 aufgefunden worden. Es hat sich gezeigt, daß sie für den Strukturchemiker noch wichtiger ist als die erste Art. Abb. 23 zeigt nochmals das Spektrum von Äthylalkohol, aber mit größerer Auflösung, das heißt mit noch homogenerem Magnetfeld¹. Hier sind die Feldinhomogenitäten über die ganze Probe kleiner als $10^{-6} H_0$. Oben ist das Spektrum für unreinen (nicht extrem reinen), unten dasjenige für reinen Alkohol zu sehen. Rein bedeutet hier, daß in dem Alkohol keine Spuren von H^+ - oder OH^- -Ionen vorkommen, wobei 10^{-5} -normal schon als Verunreinigung zu gelten hat. Betrachten wir nun zunächst das obere Spektrum des unreinen Alkohols,

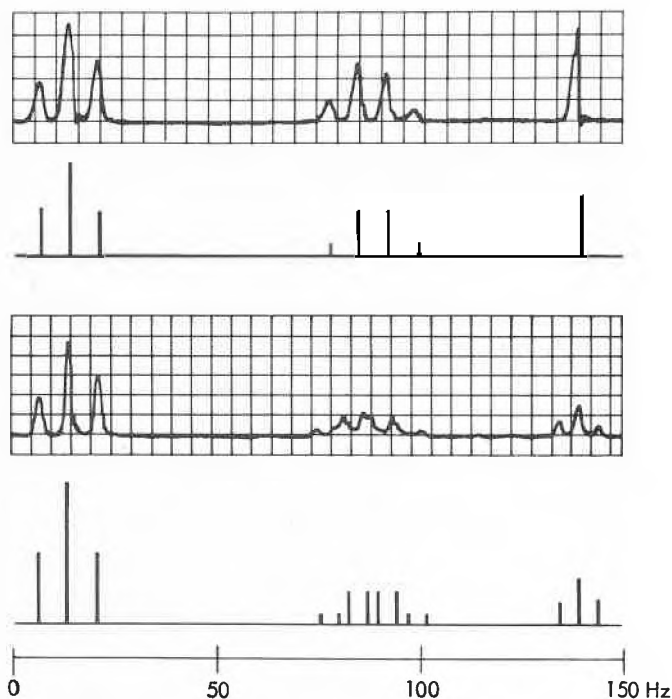


Abb. 23. Spektrum für Äthylalkohol mit Feinstruktur 1. Ordnung. Oben leicht unreiner, unten extrem reiner Alkohol (CERN 55-18, 133, Sept. 1955, und J. T. ARNOLD, *Physic. Rev.* 102 [1956] 144)

¹ JAMES T. ARNOLD, *Physic. Rev.* 102 (1956) 144.

so erkennen wir, daß die drei Linien von vorher eine Struktur aufweisen. Die Linie der Methylgruppe zeigt drei Komponenten, deren Intensitäten sich wie 1:2:1 verhalten, diejenige der Methylengruppe vier Komponenten mit den Intensitäten 1:3:3:1. Einzig die Linie der Hydroxylgruppe ist nicht aufgelöst.

Diese weitere Feinstruktur ist unabhängig vom Felde H_0 und hat somit ihre Ursache nicht in einem Abschirmungseffekt. Dagegen zeigt sich die höchst bedeutsame Eigenschaft, daß diese neue Feinstruktur von Einflüssen der magnetischen Momente der Nachbarmoleküle des die Resonanz verursachenden Kernes abhängt, und ferner, daß in erster Näherung die Zahl der Linien und ihre relativen Intensitäten durch die möglichen Spinnstellungen der Nachbarmoleküle und durch das statistische Gewicht dieser Stellungen bestimmt werden. Wir betrachten im Beispiel des Äthylalkohols zuerst die Wechselwirkung zwischen den beiden Gruppen links mit drei bzw. zwei äquivalenten Protonen. Die Einstellmöglichkeiten für den Spin in der Methylengruppe sind in Abb. 24a ersichtlich. Es gibt die drei Möglichkeiten 1, 0, -1 für den Gesamtspin der beiden Protonen, wobei zum Spin 0 das doppelte Gewicht der beiden anderen Möglichkeiten gehört. Die zufolge dieser verschiedenen Einstellmöglichkeiten entstehenden Zusatzfelder in der CH_3 -Gruppe links verursachen also eine dreifache Aufspaltung, wie sie vorher erwähnt worden ist. Das Besondere für den Chemiker liegt in der Tatsache, daß es die benachbarte Gruppe ist, welche diese zweite Aufspaltung bewirkt. Gehen wir nun umgekehrt zu den Einstellmöglichkeiten der Spins der drei äquivalenten Protonen in der CH_3 -Gruppe über (Abb. 24b), so kommen wir entsprechend auf die vier Möglichkeiten des Gesamtspins von $+\frac{3}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ und $-\frac{3}{2}$, die in der benachbarten CH_2 -Gruppe eine vierfache Aufspaltung im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 ergeben.

Spin	Statistisches Gewicht		Spin	Statistisches Gewicht	
$\uparrow\uparrow$	$+1$	}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$+\frac{3}{2}$	1
$\uparrow\downarrow$	0		$\downarrow\uparrow\uparrow$	$+\frac{1}{2}$	
$\downarrow\uparrow$	0		$\uparrow\downarrow\uparrow$	$+\frac{1}{2}$	3
$\downarrow\downarrow$	-1	}	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$+\frac{1}{2}$	
			$\downarrow\uparrow\downarrow$	$-\frac{1}{2}$	3
			$\downarrow\downarrow\uparrow$	$-\frac{1}{2}$	
			$\uparrow\downarrow\downarrow$	$-\frac{1}{2}$	1
			$\downarrow\downarrow\downarrow$	$-\frac{3}{2}$	

a) Einstellungsmöglichkeiten
in der CH₂-Gruppe

b) CH₃-Gruppe

a) Einstellungsmöglichkeiten in der CH_2 -Gruppe

b) CH_3 -Gruppe

Abb. 24. Zur Spin-Spin-Wechselwirkung im Äthylalkohol

Ebenfalls interessant an diesem Spektrum ist die nicht aufgespaltete Linie der Hydroxylgruppe, die doch ähnlich wie die Gruppe links in drei Komponenten unterteilt sein sollte. Eine naheliegende Erklärung ist im ra-

schen Austausch des Hydroxylprotons mit den H^+ - oder OH^- -Ionen der Umgebung gegeben. Damit mitteln sich die Feldunterschiede heraus, und das Proton befindet sich sozusagen im gemittelten Feld konstanter Größe, so daß eine vollkommene Verschmierung entsteht. Vermöglicht man den Austausch des Hydroxylprotons oder setzt man ihn wenigstens stark herunter, indem man die Reinheit so weit steigert, daß praktisch keine H^+ - oder OH^- -Ionen als Verunreinigung mehr vorkommen, erhält man auch tatsächlich die erwartete dreifache Aufspaltung in der OH-Gruppe (vgl. Abb. 23 unten rechts). Gleichzeitig wird durch die OH-Gruppe jede der vier Komponenten der mittleren Gruppe nochmals in zwei Linien aufgeteilt, wogegen bei der Gruppe links dieser Einfluß nicht feststellbar ist.

Die Verhältnisse, wie sie durch den Reinheitsgrad bestimmt sind, können schön verfolgt werden, indem man die Struktur in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt des Alkohols verfolgt. Abb. 25 zeigt die Resultate für die Methylengruppe bei drei verschiedenen HCl-Zusätzen. Aus solchen Experimenten lassen sich auch die Austauschzeiten bzw. die Austauschfrequenzen direkt ermitteln.

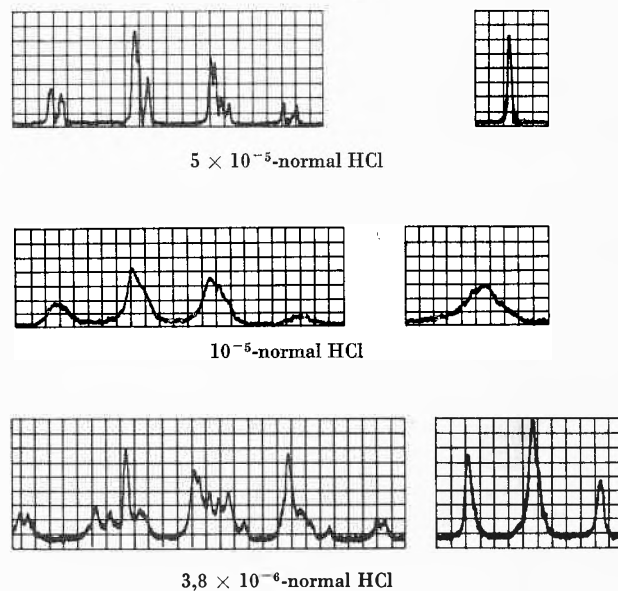


Abb. 25. Spektrum für die Methylen- und Hydroxylgruppe des Äthylalkohols bei verschieden starker Verunreinigung mit Salzsäure. Feinstruktur höherer Ordnung (CERN 55-18, 148, Sept. 1955)

Unsere bisherige Betrachtung der Spin-Spin-Wechselwirkung ist eine erste Annäherung des Problems. In der folgenden Abb. 26 sehen wir das Äthylalkoholspektrum mit der bisher besten Auflösung. Die vorherigen Einzel Linien zeigen weitere Feinstruktur. Die beiden äußeren Komponenten der Methylgruppe zum Beispiel sind nochmals in je drei Linien aufgelöst. Auch diese weitere Feinstruktur läßt sich erklären, wobei aber die Spin-Spin-Wechselwirkung in höherer Ordnung in Betracht gezogen werden muß.

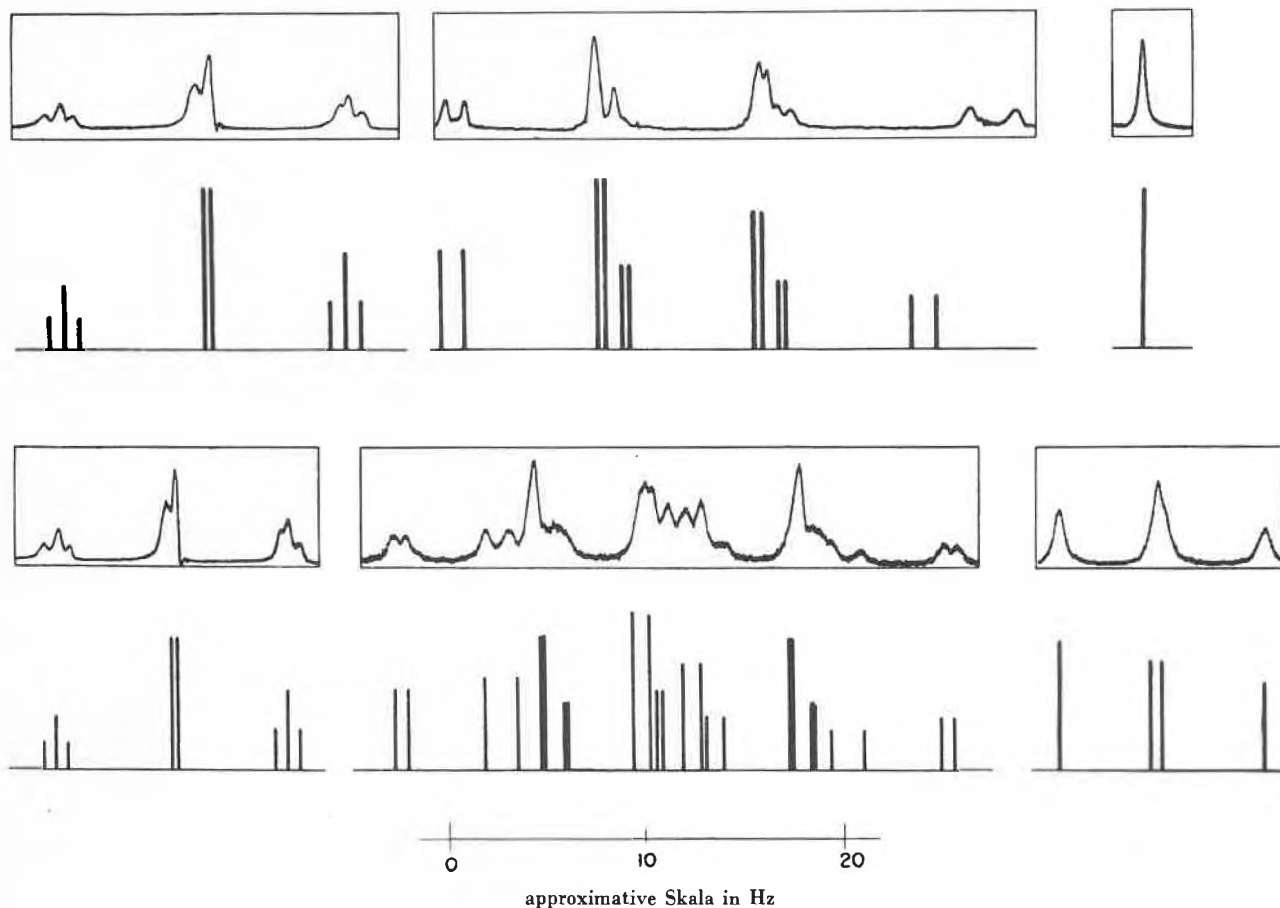


Abb. 26. Spektrum des Äthylalkohols mit hoher Auflösung (CERN 18, 125, Sept. 1955)

Ein Wort zu der Erklärung der Spin-Spin-Wechselwirkung ist noch notwendig. Es handelt sich genau genommen nicht um eine direkte Wechselwirkung zwischen benachbarten Kernen bzw. deren Spins. Wie Rechnungen gezeigt haben, ist diese Wirkung zu klein. Der Vorgang besteht zunächst in einer magnetischen Wechselwirkung des Kernels mit den Elektronenspins der eigenen Elektronenhülle. Diese wirken ihrerseits auf die Elektronenspins der Valenzelektronen, die dann mit dem benachbarten Kern eine weitere Wechselwirkung erzeugen.

In einem Modellversuch läßt sich diese *indirekte Wechselwirkung* vorführen. In Abb. 27a ist zunächst das Verhalten bei direkter Wechselwirkung ersichtlich. Wird

das Magnetchen N-S gedreht, so dreht sich der Kern links mit. Bei der Abb. 27b vermitteln die Valenzelektronen darstellenden Magnetchen die Wechselwirkung, und zwar so langsam, daß das Fortschreiten der Wirkung gut verfolgt werden kann.

Neben dem klassischen Beispiel des Äthylalkohols sollen noch einige *weitere Fälle* erwähnt werden. In Abb. 28 erkennen wir das Spektrum von 1,1,2-Trichloräthan. Wir haben eine Gruppe mit einem Proton (CHCl_2) und eine solche mit zwei Protonen (CH_2Cl).

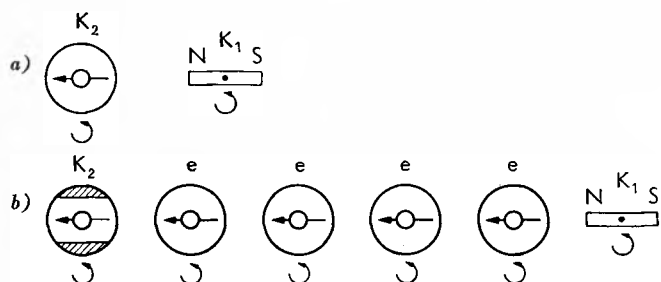
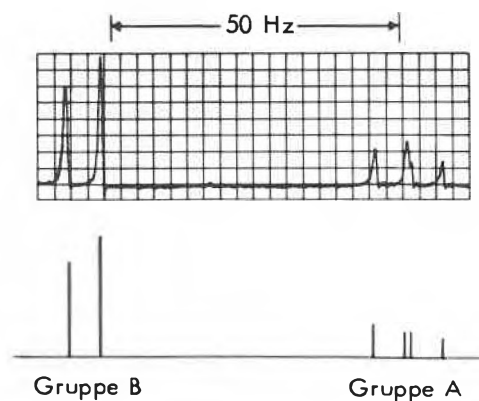
Abb. 27. Zur Spin-Spin-Wechselwirkung. $K_1 = 1$. Kern, $K_2 = 2$. Kern, $e = \text{Elektronen}$ 

Abb. 28. Spektrum von 1,1,2-Trichloräthan mit einem Dublett und einem Quartett (CERN 55-18, 202, Sept. 1955)

Die erste Gruppe führt zu einem Dublett in der zweiten Gruppe und umgekehrt die zweite Gruppe zu einem Triplet in der ersten Gruppe.

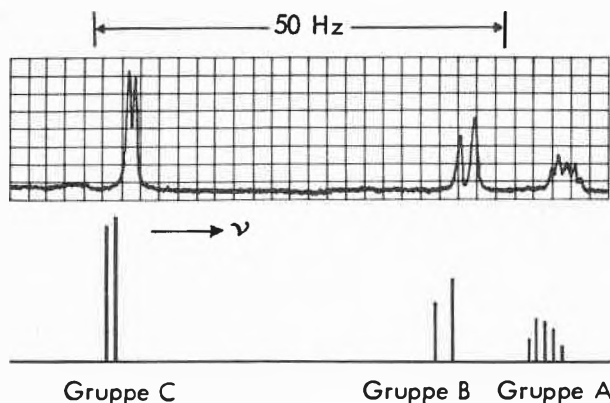
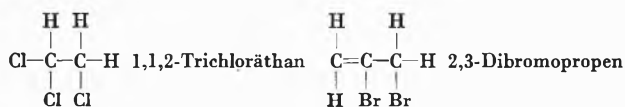


Abb. 29. Spektrum von 2,3-Dibromopropen mit drei Gruppen; darunter die sich aus der Theorie ergebenden Linien (*Physic. Rev.* 102 [1956] 163)

Als weiteres Beispiel ist in Abb. 29 das Feinstrukturspektrum von 2,3-Dibromopropen ersichtlich. Es zeigt das Vorhandensein von drei Protonen, die nicht äquivalent sind. Daß die beiden zu dem doppelt gebundenen Kohlenstoff gehörenden Protonen nicht äquivalent sind, ist darauf zurückzuführen, daß die Doppelbindung die freie Rotation dieser Gruppe verhindert. Die Zuordnung der Linien zu den einzelnen Gruppen ist hier schon nicht mehr so einfach, doch kann zum Beispiel das Proton oben links durch ein Deuteron ersetzt werden. Dann muß die zu diesem Proton gehörende Gruppe verschwinden. Die beiden Protonen links ergeben in der Gruppe rechts ein Dublett, ebenso verursacht das Proton links unten beim Proton links oben ein Dublett, dagegen entsteht aus der Beeinflussung des Protons unten links durch die übrigen drei Protonen ein Quintett (Gruppe A rechts im Spektrum).

Abb. 30 zeigt das Spektrum des Ammonium-Ions $^{14}\text{NH}_4^+$. Da ^{14}N den Spin 1 besitzt, ergibt sich ein Triplet für die Protonenresonanz (3 Resonanzlinien) gemäß den Spineinstellungen 1, 0 und -1 .

Das entsprechende Spektrum für das $^{15}\text{NH}_4^+$ -Ion enthält anstelle des Triplets ein Dublett, da der Spin von ^{15}N $\frac{1}{2}$ ist und so nur die Einstellungen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ ermöglicht (Abb. 31).

Als letztes Beispiel ist in Abb. 32 das Spektrum von flüssigem, wasserfreiem Ammoniak zu sehen. Die Aufspaltung in das Protonentriplett stammt vom Isotop ^{14}N . Die starke Verbreiterung der Linien erklärt sich aus dem Quadrupolmoment (Abweichung des Kernes von der Kugelgestalt) von ^{14}N . Dagegen sind die beiden

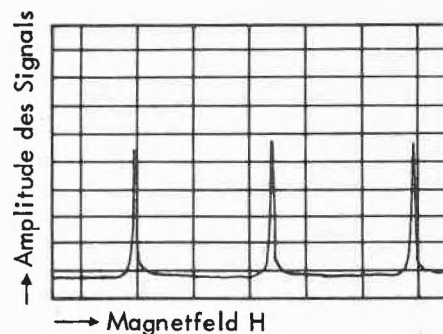


Abb. 30. Spektrum des Ammonium-Ions $^{14}\text{NH}_4^+$. Die drei Signale stellen das Protonen-Triplett dar (nach einer Aufnahme von Professor OGG)

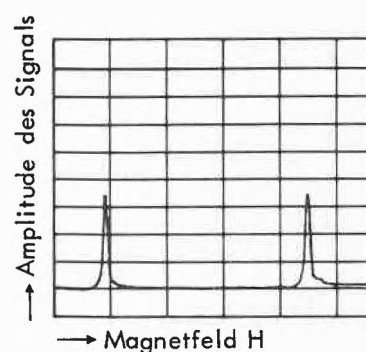


Abb. 31. Spektrum des Ammonium-Ions $^{15}\text{NH}_4^+$. Die beiden Signale stellen das Protonen-Dublett dar (nach einer Aufnahme von Professor OGG)

durch Spin-Spin-Kopplung mit dem ^{15}N -Isotop entstandenen Linien, die sich als nicht sehr ausgeprägte Spitzen auf dem absteigenden Teil der Hauptlinie links und auf dem ansteigenden der Hauptlinie rechts bemerkbar machen, viel weniger breit, da ^{15}N kein Quadrupolmoment besitzt. Der natürliche ^{15}N -Gehalt macht 0,37% aus.

Zusammenfassung: Diese wenigen Beispiele genügen, um die Wirksamkeit der hochauflösenden magnetischen Kernresonanz für Probleme der Strukturchemie und der

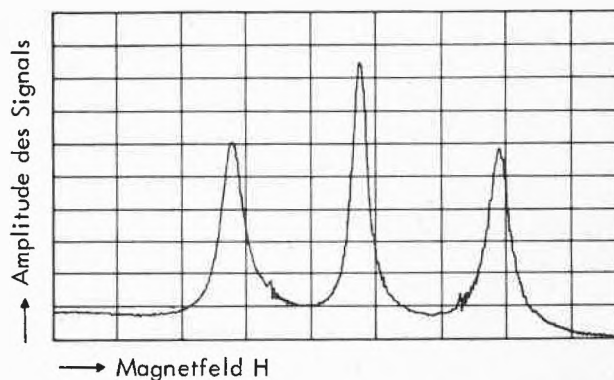


Abb. 32. Protonenspektrum von wasserfreiem, flüssigem NH_3 (nach einer Aufnahme von Professor OGG)

Analyse darzulegen. Das Spezielle, worin sich diese Spektren von denjenigen der Lichtspektroskopie (ultraviolett, sichtbar, ultrarot) unterscheiden, ist die Tatsache, daß nicht nur das Molekül (oder eine Molekül-

gruppe) das Spektrum bestimmt, sondern daß es von seiner Umgebung maßgebend beeinflußt wird, was für die Aufklärung von Strukturproblemen besonders wertvoll ist.