

Symmetrieffekte bei der durch Spinisomere erzeugten Kernspinhyperpolarisation

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Thorsten Jonischkeit

aus
Neuss

Bonn 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis Oktober 2004 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität unter der Betreuung von Prof. Dr. K. Woelk erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn elektronisch publiziert: http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online

1. Referent: Prof. Dr. K. Woelk
2. Referent: Prof. Dr. J. Bargon
Tag der Promotion: 22.11.2004

Man staunt viel zu wenig über die Natur. Es ist doch beispielsweise sehr erstaunlich, dass Katzen, an den Stellen, wo sich die Augen befinden, Löcher im Fell haben.

Nach dem Philosophen und Physiker Georg Christoph Lichtenberg

Der nächsten Generation

Besonders Adina, Milan, David und Daniel

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung

1	<u>PARAWASSERSTOFF UND ORTHODEUTERIUM</u>	9
2	<u>NMR-METHODIK</u>	10

II Theoretischer Teil

3	<u>GRUNDLAGEN</u>	13
3.1	SYMMETRIEKONZEPTE	13
3.2	SPIN	15
3.3	POLARISATION UND HYPERPOLARISATION	17
3.4	TEILCHEN UND WELLEN	20
3.5	INDIVIDUALISIERBARKEIT VON TEILCHEN	21
3.6	QUANTENSTATISTIK	23
4	<u>EIGENSCHAFTEN DER WELLENFUNKTION</u>	26
4.1	VERSCHIEDENE ANTEILE	26
4.1.1	TRANSLATIONSANTEIL	27
4.1.2	KERNSPINANTEIL	28
4.1.3	ROTATIONSANTEIL	36
4.1.4	SCHWINGUNGSANTEIL	39
4.1.5	ELEKTRONISCHER ANTEIL	40
4.1.6	ANTEIL DES KERNZUSTANDS	42
4.2	SYMMETRIE DER MOLEKÜLWELLENFUNKTION	43
5	<u>ENERGETISCHE BETRACHTUNG</u>	45
5.1	KERNSPINZUSTÄNDE	45
5.1.1	WECHSELWIRKUNGEN OHNE B_0 -FELD	46
5.1.2	WECHSELWIRKUNGEN IM B_0 -FELD	47
5.1.3	KERNSPINWECHSELWIRKUNGEN IM VERGLEICH ZU kT	49
5.2	ROTATIONSZUSTÄNDE	49

6	SYMMETRIE UND ENERGIE	51
6.1	NÄHERUNG FÜR DIE ENERGIE	51
6.2	BEISPIELE	52
6.2.1	$^1\text{H}_2$ (UND $^3\text{H}_2$):	54
6.2.2	^1HD (UND ANDERE HETERONUKLEARE ZWEIATOMIGE MOLEKÜLE):	55
6.2.3	$^2\text{H}_2$:	55
6.2.4	$^{16}\text{O}_2$ (UND $^{18}\text{O}_2$):	55
6.2.5	$^{17}\text{O}_2$:	56
6.3	SPINPOLARISATION	57

II Praktischer Teil

7	ALLGEMEINE ASPEKTE	59
7.1	GESAMTREAKTION	60
7.2	HYDRIERUNG	62
7.3	BESETZUNGS- UND SIGNALMUSTER	65
7.3.1	THERMISCHES SIGNALMUSTER EINES AX-SYSTEMS	65
7.3.2	PASADENA	66
7.3.3	ALTADENA	68
7.3.4	SPONTANER HYPERPOLARISATIONSTRANSFER	71
7.3.5	ODIP	72
7.3.6	HYPERPOLARISATION MIT $^{17}\text{O}_2$	77
7.4	SIGNALVERSTÄRKUNG	80
7.4.1	QUALITATIVE BESCHREIBUNG	80
7.4.2	MESSUNG	82
7.4.3	THEORETISCHES MAXIMUM	84
8	PHIP	85
8.1	PHIP MIT THERMISCHEM WASSERSTOFF	86
8.2	PHIP – EINE ANWENDUNG	92
8.2.1	MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR SELEKTIVITÄT	92
8.2.2	LÖSEMITTELABHÄNGIGKEIT DES MECHANISMUS	96

9	<u>ODIP</u>	98
9.1	ODIP UNTER PASADENA-BEDINGUNGEN	99
9.2	ODIP UNTER ALTADENA-BEDINGUNGEN	101
9.2.1	ALTADENA-ODIP	102
9.2.2	HYPERPOLARISATIONSTRANSFERPHÄNOMENE	103
10	<u>ANREICHERUNG DER SPINISOMERE</u>	114
10.1	CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG	114
10.2	ANREICHERUNG DURCH GLEICHGEWICHTSEINSTELLUNG BEI TIEFER TEMPERATUR	115
10.3	MESSUNG DES ANREICHERUNGSGRADES	117
11	<u>RELAXATION UND SYMMETRIE</u>	122
11.1	ALLGEMEINES	122
11.2	EXPERIMENTE	126
11.2.1	HYDRIERUNG VON PHENYLPROPIOLSÄUREETHYLESTER	127
11.2.2	HYDRIERUNG VON PROPIOLSÄUREMETHYLESTER	130
11.2.3	HYDRIERUNG VON ACETYLENDICARBONSÄUREDIMETHYLESTER	134
12	<u>EXPERIMENTELLES</u>	137
12.1	DIE NMR-SPEKTROMETER	137
12.2	DIE LÖSEMITTEL	137
12.3	$^1\text{H}_2$, $^2\text{H}_2$ UND WEITERE STOFFE	138
12.4	DIE ANREICHERUNG	138
12.5	DIE PROBENVORBEREITUNG	138
12.6	REAKTIONSFÜHRUNG	139
12.6.1	EXPERIMENTE UNTER PASADENA-BEDINGUNGEN	139
12.6.2	EXPERIMENTE UNTER ALTADENA-BEDINGUNGEN	139

IV Zusammenfassung und Ausblick

13	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	145
-----------	------------------------------------	------------

I Einleitung

1 Parawasserstoff und Orthodeuterium

Seit 1929 ist bekannt, dass von $^1\text{H}_2$ zwei Formen existieren[1]. Bei der Nomenklatur bedient man sich der griechischen Antonyme *Ortho* (recht, richtig) und *Para* (vorbei, daneben), die in unserer Sprache gelegentlich vorkommen und die den entsprechenden Formen des Heliums[2] entlehnt wurden. In den 1930er Jahren wurde das Konzept auch auf andere symmetrische Moleküle angewendet und die Formen des $^2\text{H}_2$ experimentell untersucht [3],[4]. Die beiden Formen treten jeweils mit unterschiedlichen statistischen Häufigkeiten auf, die häufigere Form wird mit „Ortho“ bezeichnet, die seltenere Form mit „Para“.

Die durch katalytische Umwandlung bei tiefer Temperatur isolierbaren homonuklearen molekularen Spinisomere des Wasserstoffs sind von technischer Bedeutung. Wasserstoff (in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung) ist grundsätzlich als umweltfreundlicher Energiespeicher von Interesse, denn bei der Verbrennung z. B. in einer Brennstoffzelle wird als „Abfall“ lediglich Wasser frei, dessen Entsorgung keinerlei Probleme bereitet. H_2 lässt sich beispielsweise mit einer Stromquelle elektrolytisch erzeugen, verflüssigen und in flüssiger Form transportieren. Da normaler Wasserstoff zu 99,97 % aus $^1\text{H}_2$ besteht (neben 0,03 % HD und 0,000002 % D_2), muss bei der Verflüssigung dessen Ortho-Para-Umwandlung beachtet werden. Die Umwandlungsenthalpie beim Siedepunkt beträgt nämlich 1455 J/mol und ist damit größer als die Siedenthalpie (905 J/mol)[5]. Wenn das thermische Gemisch der beiden Isomere verflüssigt wird, entsteht wegen der auf Dauer unvermeidbaren Ortho-Para-Umwandlung so viel Wärme, dass der Wasserstoff nach einiger Zeit auch bei perfekter Isolierung verdampft. Es ist also sinnvoll, eine Anreicherung von stabileren Parawasserstoff vor der Verflüssigung vorzunehmen. Seit Jahrzehnten beschäftigen sich viele wissenschaftliche Arbeiten daher mit der Ortho-Para-Umwandlung und mit der entsprechenden Messtechnik, um den Prozess zu verfolgen[6];[7].

Als energieärmeres Spinisomer hat Orthodeuterium im Gegensatz zum Parawasserstoff ein magnetisches Moment. Im festen Aggregatzustand bildet ein Kristall aus Orthodeuterium eine regelmäßige Anordnung magnetischer Momente und wirkt so wie ein magnetisches Gitter. Dieses kann mit Teilchen wechselwirken, die ebenfalls ein magnetisches Moment besitzen. Solche Kristalle setzt man daher in der Teilchenphysik ein, um beispielsweise Neutronenstrahlen zu behandeln[8].

2 NMR-Methodik

Die magnetische Kernspinresonanz (NMR) ist Grundlage für eine prinzipiell unempfindliche spektroskopische Methode, dennoch hat sie sich in vielen Bereichen der Analytik etabliert. Der Nobelpreis für Physiologie 2003 zeugt von dem hohen Forschungspotential und von der Aktualität des Themas insbesondere als bildgebende Methode in der Medizin. Schon lange sind Verfahren bekannt, die den normalen, von der Boltzmann-Verteilung bestimmten Besetzungsüberschuss vergrößern und damit die Empfindlichkeit steigern. Vor Beginn des Experimentes (des Hochfrequenzpulses oder der Pulssequenz) muss sich dabei die Besetzung fern des Gleichgewichts in einem hyperpolarisierten Zustand befinden. Nach der Erzeugung dieses Zustands relaxiert das System ins Gleichgewicht. Die Ziele für mögliche Anwendungen sind somit klar vorgegeben:

- Die auf dem Besetzungsüberschuss basierende Signalintensität soll gesteigert werden.
- Die Relaxationszeit des Systems soll verlängert werden, um die nutzbare Polarisation möglichst lange zu erhalten.

Beide Ziele werden im Rahmen dieser Arbeit theoretisch und praktisch behandelt.

Unter den Hyperpolarisationsmethoden der NMR-Spektroskopie ist die Parawasserstoff induzierte Kernspinpolarisation (PHIP) ein Verfahren, welches die größtmögliche Signalverstärkung erlaubt, weil mit vergleichsweise wenig Aufwand ein nahezu vollständiger Besetzungsüberschuss und damit die maximal mögliche Polarisation erreichbar ist. Dieses Phänomen hat sich seit seiner Entdeckung im Jahr 1987[9],[10] zu einem wertvollen Werkzeug für die Katalysatorforschung entwickelt und es gibt Bestrebungen, die auf diese Weise zugängliche Signalverstärkung zur Empfindlichkeitssteigerung in der Magnetresonanztomographie (MRI) zu nutzen, in der weniger potente Hyperpolarisationsmethoden bereits im Einsatz sind. Als Gas in der Lungenbildung hat sich z. B. hyperpolarisiertes ^3He etabliert, die Anwendung von hyperpolarisiertem ^{129}Xe , welches im Blut und anderen Gewebearten löslich ist, ist darüber hinaus für die Bildgebung Gegenstand aktueller Forschung, insbesondere des menschlichen Hirns, zumal es die Blut-Hirn-Schranke passieren kann[11].

Um den Anwendungsbereich zu erweitern, gab und gibt es Bestrebungen, mit der PHIP-Methode die Hyperpolarisation bei anderen Kernen als ^1H zu erzeugen. 1989 konnte der durch Parawasserstoff erzeugte Besetzungsüberschuss von ^1H auf andere Kerne übertragen werden[12]. Da aber jeder Transfer einen Verlust birgt, ist die direkte Erzeugung der Hyperpolarisation mit Spinisomeren von Molekülen der entsprechenden Kerne von Interesse.

Als 1998 erstmals im NMR-Spektrum Hyperpolarisationssignale beobachtet wurden, die mit spinangereichertem Orthodeuterium generiert wurden[13], legte dies die Möglichkeit nahe, dass auch mit weiteren Molekülen, von denen sich Spinisomere anreichern lassen, solche Signale erzeugt werden könnten. Eine umfassende Theorie ist gefordert. Dafür werden im Rahmen dieser Arbeit zunächst allgemeine Ansätze geliefert, die Vorhersagen über Spinisomere machen, die sich dann in angereicherter Form in der NMR-Spektroskopie für die Erzeugung von Hyperpolarisationssignalen nutzen lassen könnten. Auch wenn das vorgestellte quantenmechanische Konzept Zusammenhänge erörtert, die weitgehend bekannt sind, so ist seine konsequente Anwendung auf die allgemeine Erklärung von Kernspinhyperpolarisationsphänomenen neu. Die von vielen Experten lange Zeit für unmöglich gehaltene Kernspinhyperpolarisation mit thermischem Wasserstoff demonstriert dies vortrefflich[14]. Aufgrund ihrer Bedeutung werden auch NMR-fremde Aspekte dabei ausführlich behandelt, denn gerade die Verknüpfung von physikalischen Gesetzen aus verschiedenen naturwissenschaftlichen Bereichen liefert neue Ergebnisse und Erkenntnisse. Letztlich steckt hinter dieser Arbeit nicht nur das anwendungsorientierte Bestreben, Grundlagen für künftige technische Einsätze zu schaffen, sondern auch der Versuch, die Natur besser zu verstehen und das erlangte Verständnis zu vermitteln und weiterzugeben. Diese Intention manifestiert sich in den Ansätzen anschaulicher Interpretationen teilweise rein mathematischer Ergebnisse. Leider sind diese in der Quantenmechanik aber oft nur unzureichend möglich.

Experimente zur Signalverstärkung durch Reaktionen mit $^1\text{H}_2$ und $^2\text{H}_2$ bestätigen im experimentellen Teil getroffene Vorhersagen und bringen weitere Erkenntnisse.

Auch der Transfer von Hyperpolarisation wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Vieles deutet darauf hin, dass es bei der durch Orthodeuterium induzierten Kernspinhyperpolarisation (*Orthodeuterium Induced Polarization*, ODIP) erstmals gelungen ist, Hyperpolarisation auf einen langsamer relaxierenden Kern zu übertragen, die Hyperpolarisation dort zu speichern und schließlich auf den ursprünglichen Kern zurückzutransferieren. Die daraus resultierenden Kenntnisse können für mechanistische Untersuchungen des Polarisationstransfers von Bedeutung sein.

II Theoretischer Teil

3 Grundlagen

Bei Untersuchungen der Materie, aus der unsere Welt besteht, werden immer kleinere Teilchen entdeckt und mit diesen Teilchen deren intrinsische Eigenschaften, die oft in bestimmten Portionen auftreten. Dabei treten mitunter bemerkenswerte Symmetrieprinzipien zu Tage. Es gibt Eigenschaften, die wie die Masse nur als absolute Größen erscheinen und Eigenschaften, denen zwei oder mehr Antipoden zugeordnet werden können und die sich ausgleichen, wenn sich entsprechend viele Teilchen mit entgegengesetzten Eigenschaften an einem Ort aufhalten. Eine elektrische Ladung kann positiv oder negativ sein und ein Feld erzeugen, ebenso wie die Pole eines Magneten, für das allerdings bislang kein Analogon zur Ladung als Quelle des magnetischen Feldes gefunden wurde. Als Beispiel einer Eigenschaft, zu deren Kompensation drei verschieden Gegenstücke notwendig sind, sei die „Farbe“ genannt. Drei „verschiedenfarbige“ Quarks sind nach außen „weiß“, dabei ist ein isolierbares Teilchen stets weiß. Nach dieser intrinsischen Eigenschaft ist die Quantenchromodynamik benannt[15].

3.1 SYMMETRIEKONZEPTE

Symmetrieprinzipien bilden die Grundlage vieler Naturphänomene und anhand von Begriffsdefinitionen wird oftmals die Problematik der Sprache zur Beschreibung von Phänomenen aus Mathematik und Natur augenfällig. In der Symmetrie gibt es immer eine Größe, die unter einer Operation (oder Transformation) erhalten (oder invariant) bleibt. Die allgemeine Gültigkeit dieses anschaulichen Satzes bewies 1918 die Mathematikerin Emmy Noether mit dem nach ihr benannten Theorem[16]. Sie erkannte die Bedeutung der Symmetrie für viele Naturgesetze und verknüpfte die Mathematik mit der Physik. Eine Invarianz unter Translationen bewirkt beispielsweise die Impulserhaltung (Homogenität des Raumes) und eine Invarianz unter Rotationen die Erhaltung des Drehimpulses (Isotropie des Raumes).

Die quantenmechanische Formulierung des Begriffs „Symmetrie“ verlangt, dass unter einer Transformation der Hamilton-Operator eines physikalischen Systems invariant bleibt [17]. Diese abstrakte Formulierung birgt zwar eine allgemeine Anwendbarkeit, ist aber

wenig anschaulich und meistens nicht wirklich notwendig. Eine allgemein verständliche Definition der „Symmetrie“ lautet: „Spiegelbildliche Lage zu einem [Symmetrieelement]. Symmetrische Punkte liegen auf verschiedenen Seiten gleich weit vom [Symmetrieelement] entfernt und lassen sich stets durch [Symmetrieoperationen] miteinander zur Deckung bringen.“[18]

Symmetrieelemente sind beispielsweise Drehachsen, Spiegelebenen und Symmetriezentren, die entsprechenden Operationen Drehung, Ebenenspiegelung und Inversion. In Molekülen hat dies die Zuordnung einzelner Teilchen (Atomkerne und Elektronen) zueinander zur Folge. Wird ein symmetrisches Molekül einer Symmetrieoperation unterzogen, tauschen zwei oder mehr Teilchen ihre Plätze, ohne dass das Molekül sich dabei verändert, diese submolekularen Teilchen sind symmetrieverknüpft. Moleküle derselben Symmetrie besitzen teilweise ähnliche Eigenschaften, man teilt sie zur Vereinfachung in (Punkt-) Gruppen ein. Alle Moleküle haben als Symmetrieelement die Identität. Dieses scheinbar triviale Neutralelement ist für gruppentheoretische Betrachtungen wichtig[19], auf die hier aber nicht näher eingegangen wird. In dieser Arbeit werden die Punktgruppen $D_{\infty h}$ und C_{2v} erwähnt, ihre Symmetrieelemente seien hier beschrieben:

Alle Moleküle der Gruppe C_{2v} besitzen neben einer zweizähligen Drehachse (C_2) zwei Spiegelebenen (σ), deren Schnittgerade die Drehachse ist (vertikale Ebenen, v). Solche Moleküle sind stets gewinkelt, ein Beispiel ist das $^1\text{H}_2\text{O}$, nicht jedoch das ähnliche Molekül ^1HDO (Punktgruppe C_s).

Moleküle der hochsymmetrischen Gruppe $D_{\infty h}$ besitzen neben einer unendlichzähligen Drehachse (C_{∞}) unendlich viele zweizählige Drehachsen (symbolisiert durch die Änderung des Buchstabens C zu D), die senkrecht auf der unendlichzähligen Achse stehen und sich alle in einem Punkt schneiden, unendlich viele vertikale Spiegelebenen, deren Schnittgerade die C_2 -Achse bildet, eine Spiegelebene senkrecht zur Drehachse (horizontale Ebene, h) und ein Inversionszentrum (i). Diese Moleküle sind immer linear, Beispiele sind das Acetylen $^1\text{H}_2^{12}\text{C}_2$ oder alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle, nicht jedoch die ebenfalls linearen Moleküle $^1\text{H}_2^{12}\text{C}^{13}\text{C}$, $^1\text{HD}^{12}\text{C}_2$ oder ^1HD , die zur Gruppe $C_{\infty v}$ gehören.

Ein weitergehendes Konzept ist die Antisymmetrie. Es existieren dieselben Elemente und Operationen wie bei der Symmetrie, aber eine bestimmte Eigenschaft des Systems (des Moleküls) wechselt sein Vorzeichen. So können positive und negative Ladung, Berg und Tal einer Welle oder die z -Komponente von Drehimpulsvektoren miteinander vertauscht werden. Bei dieser Vorzeichenänderung darf sich aber der Betrag der betrachteten Größe nicht ändern.

Als modernes Konzept wurde in den 1970er Jahren die Supersymmetrie eingeführt [20],[21]. Sie hat helikalen Charakter und wird in der Teilchenphysik auf die Transferierung von Bosonen und Fermionen ineinander angewendet. In den letzten Jahren ist die Zahl der Veröffentlichungen mit dem Thema Supersymmetrie rasant gestiegen, denn sie kann viele bislang ungeklärte Phänomene erklären und macht darüber hinaus erstaunliche Vorhersagen[22], sie findet aber im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung.

3.2 SPIN

Elementarteilchen besitzen intrinsische Eigenschaften, die mehr oder weniger fassbar sein können und die mit bestimmten Symmetrieprinzipien verknüpft sein können. Masse und Ladung sind recht anschauliche Beispiele ungerichteter Größen. Der Spin ist eine Teilcheneigenschaft, die eine definierte Richtung im Raum besitzt und je nach Richtung positiv oder negativ sein kann. Aus ihr resultiert ein magnetisches Moment, das proportional zum Spin ist, die Proportionalitätskonstante ist das magnetogyrische Verhältnis γ , dessen Vorzeichen angibt, welche Ausrichtung relativ zu einem äußeren Feld die energetisch günstigste ist. Der Spin wird oft zur Veranschaulichung als Eigendrehimpuls, also als Rotation eines Teilchens um eine Achse durch dessen Schwerpunkt interpretiert, daher der Name. Auch wenn es schwer fällt, kann man Elementarteilchen nicht als starre Kügelchen auffassen und dieses Bild versagt bei der Erklärung des magnetischen Moments von ungeladenen Neutronen oder gar von negativen magnetogyrischen Verhältnissen positiv geladener Kerne, z.B. ^{15}N , ^{17}O oder ^{29}Si . Auch das Auftreten halbzahliger Spins ist mit dieser Vorstellung nicht vereinbar. Nichtsdestotrotz ist der Spin aufgrund einiger Eigenschaften eindeutig als Drehimpuls charakterisierbar:

- Er ist eine Größe, die stets erhalten bleibt (Drehimpulserhaltung).ⁱ
- Er hat die Dimension eines Impulses [Js].
- Sein Quantum ist \hbar und damit um den Faktor 2π geringer als das Quantum von Impulsen geradliniger Bewegungen.
- Er wechselwirkt mit anderen Drehimpulsen wie Molekülrotation oder Bahndrehimpuls.

ⁱ Wenn sich bei Übergängen zwischen zwei Zuständen der Spin ändert, kann der Spin von Photonen, die bei diesem Prozess absorbiert oder emittiert werden, für die Erhaltung dieser Größe sorgen.

Liegt beispielsweise der Bahndrehimpuls eines Teilchens in der gleichen Größenordnung wie der Eigendrehimpuls, sind diese beiden Größen nicht mehr unabhängig voneinander. Die Spins zweier Teilchen koppeln zu einem Gesamtspin. Deshalb besitzen Systeme, die aus mehreren Elementarteilchen bestehen, ebenfalls einen Spin – vorausgesetzt die Spins der Elementarteilchen löschen sich nicht gegenseitig aus. Dementsprechend können Atomkerne, die aus Nukleonen aufgebaut sind, einen Spin haben, so wie sich auch nach gängigen Modellen der Nukleonenspin aus den Spins von Quarks zusammensetzt, ebenso Moleküle, deren Spin sich aus den Spins der Atomkerne und Elektronen zusammensetzt. Es ist sogar möglich, dass die Spins vieler Elektronen über makroskopische Bereiche koppeln, was sich beispielsweise als Ferromagnetismus bemerkbar machen kann.ⁱ

Wenn Elementarteilchen einen Eigendrehimpuls haben (es gibt auch Teilchen mit dem Spin null), ist dieser nicht als Ganzes messbar, sondern nur eine seiner Komponenten, z. B. die Komponente in Richtung eines statischen externen Feldes, konventionell die z -Richtung, die für die Zeeman-Aufspaltung verantwortlich ist. Das für jedes Teilchen charakteristische Quantum des magnetischen Moments, das Magneton, repräsentiert somit nicht den gesamten Drehimpuls, sondern nur dessen Komponente in z -Richtung. Es lässt sich aus Ladung und Masse des Teilchens errechnen. Man hat festgestellt, dass sich bei Prozessen in der Natur diese z -Komponente des Drehimpulses nur um ganzzahlige Vielfache von \hbar ändern kann, wobei \hbar die durch 2π dividierte Planck-Konstante h ist. Der Spin eines Teilchens selbst kann aber auch halbzahlige Vielfache von \hbar annehmen, so dass zwei Sorten von Teilchen existieren, die nicht ineinander überführt werden könnenⁱⁱ und für die unterschiedliche Gesetze gelten. Bei Teilchen mit einem Spin, dessen z -Komponente ganzzahligen Vielfachen von \hbar entspricht, oder kurz Teilchen mit ganzzahligem Spin, also $2n \cdot \frac{1}{2}$ ($= 0, 1, 2, \dots$), spricht man von Bosonen. Dies sind z. B. Photonen, Elektronenpaare, sämtliche Atomkerne mit gerader Massenzahl oder ganze H_2 -Moleküle. Teilchen mit halbzahligem Spin, also $\hbar \cdot (2n + 1) \cdot \frac{1}{2}$ ($= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$), nennt man Fermionen. Wenn sich deren Spin wie gefordert um einen ganzzahligen Betrag ändert, bleibt der Gesamtbetrag halbzahlig. Beispiele sind Elektronen, Neutronen, ^3He -Atome oder sämtliche Atomkerne mit ungerader Massenzahl. Der Spin von Atomkernen ist für die NMR-Spektroskopie von besonderer Bedeutung, allen Kernen voran der des Protons (als Kern des Protiums ^1H), als

ⁱ Ursächlich sind allerdings nicht magnetische Wechselwirkungen, sondern Austauschwechselwirkungen.

ⁱⁱ Durch Supersymmetriepoperatoren ist dies rechnerisch möglich, dieses Konzept ist allerdings bislang nicht experimentell bestätigt.

exotische Vertreter seien die Kerne ^{73}Ge als Fermion (Spin $\frac{1}{2}$) und ^{176}Lu als Boson (Spin 7) genannt. Kerne mit jeweils gerader Anzahl von Protonen und Neutronen werden gg-Kerne genannt, sie haben stets den Spin null, uu-Kerne sind ebenfalls Bosonen, allerdings mit einem Spin ≥ 1 , gu-Kerne und ug-Kerne sind Fermionen, den Betrag des Spins kann man aus Symmetriebetrachtungen des Kerns folgern[23].

Der Spin von Elektronen (und anderen Leptonen, also Teilchen, die nicht der starken Wechselwirkung unterliegen) ist weitgehend verstanden, Vorhersagen nach dem Modell der Quantenelektrodynamik stimmen mit Versuchsergebnissen exzellent überein. Analog beschreibt man den Spin von Nukleonen (und anderen Hadronen, also Teilchen, die der starken Wechselwirkung unterliegen) mit der Quantenchromodynamik[15]. Nach wie vor ist aber über den Spin von Elementarteilchen vieles unbekannt, in der jüngeren Vergangenheit wird sogar von einer „Spinkrise“ gesprochen[24]. Beim Proton ist der Gesamtspin nämlich größer als die Summe seiner Teile: Obwohl bekannt ist, dass ein Proton aus drei Quarks aufgebaut ist, kommt die Summe der drei Spins der Quarks nur für weniger als ein Viertel des gesamten Protonenspins auf[25]. Die fehlenden Spinkomponenten könnten von Gluonen getragen werden, die als Vermittler der starken Wechselwirkung die drei Quarks im Nukleon zusammenhalten. Auch ein Bahndrehimpuls der drei Quarks im Nukleon (oder in anderen Baryonen, also „schweren“ Teilchen, die aus drei Quarks aufgebaut sind) wird als Ursache für den großen Gesamtspin diskutiert[26].

3.3 POLARISATION UND HYPERPOLARISATION

N_α sei die Zahl der Teilchen im energieärmeren und N_β im energiereicheren Zustand. Das Besetzungsverhältnis in einem System aus zwei Zuständen ist dann N_α/N_β . Als Polarisation P bezeichnet man dagegen die Überbesetzung des energieärmeren Zustandes gegenüber dem Energiereicheren:

$$P = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \quad (1)$$

Dem organischen Chemiker ist diese Formel von der analogen Berechnung eines Enantiomerenüberschusses vertraut. In diesem Fall sind N_α und N_β die Stoffmengen der beiden Enantiomere, der Überschuss gibt dort ebenfalls nicht das Verhältnis der Stoffmengen an, sondern den tatsächlichen Überschuss des einen Enantiomers einer chiralen Verbindungen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist P durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt (thermische Polarisation P_{th}):

$$P_{th} = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \right)_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E_{ns}}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{ns}}{kT}}} \quad (2)$$

ΔE_{ns} ist die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Kernspinzuständen, k die Boltzmann-Konstante und T die thermodynamische Temperatur. In der NMR-Spektroskopie kommt diese Energiedifferenz durch die Zeeman-Wechselwirkung zustande:

$$\Delta E_{ns} = \gamma \hbar B_0 \quad (3)$$

γ ist das magnetogyrische Verhältnis und B_0 die Flussdichte des statischen Magnetfeldes.

Die Gleichgewichtspolarisation ist hier eine Funktion des Magnetfeldes und der Temperatur. Ist neben dem B_0 -Feld die Polarisation vorgegeben, kann man daraus umgekehrt eine „Spintemperatur“ errechnen, die im Gleichgewicht der thermodynamischen Temperatur entspricht. Es ist durchaus möglich, ein höheres Energieniveau gegenüber einem niedrigeren überzubesetzen. In der NMR-Spektroskopie ist dies beispielsweise durch einen 180° -Puls möglich, in optischen Systemen ist der Laser ein prominentes Beispiel für eine invertierte Besetzung. In diesem Falle ist die Polarisation negativ und man ordnet dem Zustand in Spinsystemen eine negative Spintemperatur zu. Ist der Betrag der Polarisation größer als P_{th} , spricht man unabhängig vom Vorzeichen von „Hyperpolarisation“ P_{Hyper} .

$$|P| > P_{th} \Leftrightarrow P > P_{th} \vee P < -P_{th} \Leftrightarrow P = P_{Hyper} \quad (4)$$

In einem System aus mehr als zwei Energieniveaus kann es nun Populationsmuster geben, die sich nicht mehr durch das eindimensionale Modell der Spintemperatur beschreiben lassen, in diesem Falle spricht man im Allgemeinen von „Ausrichtung“. Da die Begriffe teilweise nicht eindeutig definiert sind und schon gar nicht einheitlich verwendet werden, wird im Folgenden auf solche sprachlichen Feinheiten verzichtet. Jeder Besetzungsüberschuss, der ein gegenüber der Boltzmann-Verteilung überhöhtes Besetzungsverhältnis zwischen zwei Niveaus im Gesamtsystem birgt, wird unabhängig von der Spintemperatur mit der Vokabel „Hyperpolarisation“ bezeichnet. Man kann einen Verstärkungsfaktor η formulieren, der das Verhältnis der Beträge vom hyperpolarisierten zum thermischen Signal angibt und der bei Hyperpolarisationssignalen immer größer ist als eins:

$$\eta = \frac{|P|}{P_{th}} \quad (5)$$

Die Hauptursache für die geringe Empfindlichkeit der NMR-Methoden ist die kleine Energiedifferenz zwischen den einzelnen Energieniveaus und der daraus resultierende geringe Gleichgewichtsbesetzungsüberschuss bei den technisch realisierbaren Magnetfeldern mit der erforderlichen Homogenität. In der „normalen“ NMR-Spektroskopie sowie in der MR-Bildgebung werden die Kernspins durch hochfrequente Radiowellenpulse der entsprechenden Larmor-Frequenz angeregt. Auf diese Weise sind aber zwischen zwei Zuständen nur Kernspinpolarisationen erreichbar, die zwischen P_{th} und $-P_{th}$ liegen, letzteres wäre eine Besetzungsinversion, die durch 180°-Puls realisierbar ist. Mit dem größten magnetogyrischen Verhältnis hat von allen nichtradioaktiven Kernen das Protium (1H) bei gegebenem Magnetfeld und bei gegebener Temperatur die größte Gleichgewichtspolarisation und liefert daher die größte Signalintensität. Bei unempfindlichen Kernen kann eine Empfindlichkeitssteigerung durch den Kern-Overhauser-Effekt erreicht werden, limitierend ist dann das Besetzungsverhältnis des „empfindlichen“ Kerns.¹ Prinzipiell ist eine niedrigere Spintemperatur zur Verstärkung der Polarisation auch durch tatsächliche Temperaturabsenkung erreichbar, aber in der medizinischen Bildgebung ist die Körpertemperatur das Maß der Dinge. Auch der Signalverstärkung durch Erhöhung der Magnetfeldstärke sind technische Grenzen gesetzt, außerdem birgt eine Erhöhung des Magnetfeldes experimentelle Probleme. Dennoch wird in der NMR-Bildgebung 3He eingesetzt, das bei tiefer Temperatur und hoher Feldstärke hyperpolarisiert wurde[27].

In den 1960er Jahren wurde mit optischem Spinaustauschpumpen 3He hyperpolarisiert [28], 20 Jahre später konnte die Methode auf ^{129}Xe erweitert werden[11]. Mit zirkular polarisiertem Laserlicht wird dabei die D1-Linie von Rubidiumdampf angeregt und der Spin des Valenzelektrons der Rubidiumatome polarisiert. Die Polarisation der Elektronenhülle wird durch Rubidium-Xenon-Stöße auf den Kernspin des natürlichen Isotops ^{129}Xe übertragen.

Als völlig anderes Konzept kann die Kernspin-Hyperpolarisation auf chemischem Wege erzeugt werden. 1967 wurde dies erstmals mit Reaktionen erreicht, in denen gepaarte Radikale auftreten[29]. Dieses Phänomen ist unter dem Namen CIDNP (*Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*) bekannt[30]. Zwanzig Jahre später konnten durch Reaktionen mit para-angereichertem Wasserstoff ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Der Effekt wurde ein Jahr zuvor vorhergesagt[31] und von unterschiedlichen Arbeitsgruppen „*Parahydrogen Induced Polarization*“ (PHIP)[10] oder „*Parahydrogen and Synthesis Allow*

¹ Beim „normalen“ Overhauser-Effekt ist die deutlich stärkere Spinpolarisation der Elektronen maßgeblich, die allerdings normalerweise in sehr geringer Konzentration vorliegen.

Dramatically Enhanced Nuclear Alignment“ (PASADENA)[9] genannt. Allgemein benutzt man heutzutage das erste Akronym als Oberbegriff. Unter PASADENA versteht man die Hyperpolarisation, die durch *in situ*-Hydrierungen (chemische Reaktion im Magnetfeld) induziert wird, im Gegensatz zu der Hyperpolarisation bei adiabatischem Transfer ins Magnetfeld *nach* der Hydrierung, die man ALTADENA nennt (*Adiabatic Longitudinal Transport After Dissociation Engenders Net Alignment*)[32].

3.4 TEILCHEN UND WELLEN

Nach allgemeiner Definition ist eine Welle eine räumlich und zeitlich periodische Veränderung einer physikalischen Größe, bei einer Schwingung ändert sich diese Größe nur in der Zeit, bei einer stehenden Welle im Raum. Atomkerne, insbesondere die des Wasserstoffs, haben – wie Elektronen – Eigenschaften stehender Wellen. Die Vorstellung der Welle-Teilchen-Äquivalenz basiert auf den nach ihren Entdeckern benannten Beziehungen von Werner Heisenberg, Louis de Broglie und Erwin Schrödinger. Die Wellenfunktion Ψ (als Funktion der Ortskoordinaten und der Zeit) stellt die Lösung der Schrödinger-Gleichung dar. Eine physikalische Bedeutung von Ψ , also eine Antwort auf die Frage, welche physikalische Größe sich räumlich periodisch derart ändert, lieferte Max Born. Er interpretierte das Quadrat der Wellenfunktion (genauer: das Produkt $\Psi \cdot \Psi^*$, wenn Ψ komplex ist) als Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Aufenthaltsort des Teilchens ist also im Einklang mit der Unschärferelation nicht beliebig genau bestimmbar. Das Wellenmodell für Teilchen bewährte sich zunächst bei der Erklärung der Beugung von Elektronen, mittlerweile sind solche Beugungsphänomene aber auch von großen Molekülen bekannt[33].

Die Schrödinger-Gleichung hat meist mehrere Lösungen. Wenn ein einzelnes Teilchen durch nur eine Funktion beschrieben werden kann,ⁱ nennt man diese orthogonal. Mathematisch formuliert man die Orthogonalitätsbedingung für zwei Funktionen Ψ_n und Ψ_m so:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \cdot \Psi_m \, dx dy dz = 0 \quad \text{für } n \neq m \quad (6)$$

Dabei ist Ψ_n^* die konjugiert komplexe Funktion zu Ψ_n . Man nennt dies das Überlappungsintegral der beiden Wellenfunktionen. Ist $n = m$, so wird die Funktion vor der Integra-

ⁱ Oft kann man aufgrund der Unschärferelation nicht genau sagen, in welchem Zustand sich ein Teilchen befindet. Man beschreibt es dann durch die Superposition mehrerer orthogonaler Funktionen (s. u.).

tion über den Raum mit ihrer eigenen konjugiert komplexen multipliziert, was bei reellen Funktionen einer Quadrierung entspricht. Dann ist das Integral nicht null, sondern repräsentiert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens. Da sich das Teilchen irgendwo im Raum befindet, wird das Integral auf eins normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \cdot \Psi_n dx dy dz = 1 \quad (7)$$

Sind verschiedene Funktionen orthonormiert (also orthogonal zueinander und normiert), benutzt man meist die Dirac-Schreibweise. Der Funktion Ψ selbst wird das „ket“-Symbol $|\Psi\rangle$ zugeordnet, der konjugiert komplexen Ψ^* das „bra“-Symbol $\langle\Psi|$. Das bedeutet, dass Ψ als Funktion einen Eigenzustand (oder einfach „Zustand“) mit zugehörigem Energieeigenwert beschreibt, in dem sich das Teilchen reell befinden kann. Bra und ket können durch einen Operator \hat{O} verknüpft sein. Aufgrund der physikalischen Bedeutung insbesondere bei der Beschreibung von Zuständen durch Funktionen wird diese Schreibweise auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Die Wellenfunktionen Ψ einzelner Elektronen in Atomen und Molekülen hängen von den verschiedenen Quantenzahlen ab, sie werden Orbitale¹ genannt[34]. Das Vorzeichen von Ψ kann positiv oder negativ sein, die Quadrierung ergibt jedoch stets die (natürlich positive) Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ähnliche Wellenfunktionen erhält man, wenn man die Schrödinger-Gleichung für Atomkerne löst. Da die de-Broglie-Wellenlänge umgekehrt proportional zum Impuls damit auch zur Masse ist und da Atomkerne im Vergleich zu Elektronen eine sehr viel größere Masse haben, ist deren Wellenlänge kleiner und Ψ stärker gekrümmt, was sich in einer schärferen Aufenthaltswahrscheinlichkeit offenbart. Dennoch gelten dieselben Symmetrieregeln. Entscheidend für die Anwendbarkeit bestimmter Gesetze ist zum einen der Spin, zum anderen die Frage, ob sich einzelne Teilchen in einem Kollektiv physikalisch unterscheiden lassen.

3.5 INDIVIDUALISIERBARKEIT VON TEILCHEN

Wenn sich Teilchen in einem System nicht individualisieren oder unterscheiden lassen (auch hier wird wie in Kapitel 3.3 auf sprachliche Nuancen der Begriffe verzichtet), bedeutet dies, dass ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jedem Ort gleich ist. Formuliert man

dies quantenmechanisch, heißt das, dass das Quadrat ihrer Wellenfunktion überall übereinstimmt oder dass sich Ψ^2 des Gesamtsystems (des Moleküls) nicht verändert, wenn man die betreffenden Bestandteile (Kerne und/oder Elektronen) vertauscht. Mathematisch lässt sich das für ein System aus zwei Teilchen so formulieren:

$$|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2 \quad (8 \text{ a})$$

$$\Rightarrow |\Psi(x_1, x_2)| = \pm |\Psi(x_2, x_1)| \quad (8 \text{ b})$$

Dabei sind x_1 und x_2 die Gesamtheit der räumlichen Koordinaten (also auch der Spinkoordinaten) des ersten und des zweiten Teilchens. Diese sind voneinander unabhängig.

Mit Ψ beschreibt man nun nicht mehr die einzelnen Bestandteile, sondern nur noch das Gesamtsystem. Diese so exakt formulierbare Ununterscheidbarkeit hängt unmittelbar mit einer definierten Symmetrie von Ψ zusammen. Es muss nämlich (mindestens) eine Symmetrioperation geben, welche die symmetrieverknüpften Einzelbestandteile in dem System vertauscht, ohne dass sich das Molekül, bzw. Ψ^2 des Moleküls bei der Operation verändert. Die Symmetrie in einem System bezieht sich also immer auf eine Vertauschung von Teilchen. Die Vertauschung ist eine Operation, die durch einen Operator ausgedrückt wird. Der allgemeine Vertauschungsoperator ist \hat{P} , er kann bei bestimmten Symmetrieelementen durch entsprechende Symmetrieeoperatoren ersetzt werden.

Wenn nach dieser Operation Ψ sein Vorzeichen gewechselt hat, ist die Funktion antisymmetrisch, ansonsten symmetrisch bezüglich der Vertauschung. Anhand dieser Symmetrieprinzipien kann man Vorhersagen über die Besetzung von Zuständen treffen. Für Bosonen sind bezüglich einer Permutation symmetrische, für Fermionensysteme antisymmetrische Wellenfunktionen vorgeschrieben. Folglich wechselt die Wellenfunktion eines Systems aus Fermionen im Gegensatz zu einem Bosonensystem ihr Vorzeichen, wenn man die Teilchen vertauscht, diese Vorschrift ist als „Pauli-Prinzip“ bekannt.

$$\text{Fermionen: } \Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (9 \text{ a})$$

$$\text{Bosonen: } \Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1) \quad (9 \text{ b})$$

Die Vorzeichen selbst sind aber nicht physikalisch messbar, man kann nur relative Vorzeichen in einem System bestimmen, indem man die Zahl der Knoten ermittelt, die zwischen zwei Punkten im Koordinatensystem liegen. An den Knoten haben die Teilchen des

ⁱ Zweielektronenwellenfunktionen nennt man Geminale[34].

Systems die Aufenthaltswahrscheinlichkeit null, was auf einen Vorzeichenwechsel schließen lässt.

Symmetrie bezüglich Teilchenvertauschung gibt es nicht nur im System von zwei Teilchen. Im Ammoniakmolekül werden aufgrund der vorhandenen C_3 -Achse durch eine Rotation um $\frac{2}{3}\pi$ die drei Wasserstoffatome zyklisch vertauscht. Makroskopische Folgen kann man beispielsweise im Rotationsspektrum beobachten[35]. In einem idealen Gas aus identischen Molekeln sind aufgrund der Translationssymmetrie sehr viele Teilchen ununterscheidbar (s. Kapitel 4.1.1).

Ψ^2 repräsentiert nach Integration über den Raum eine Wahrscheinlichkeit und wird deshalb auf den Wert eins normiert. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit ist Ψ^2 auch bei antisymmetrischem Ψ immer symmetrisch, der Betrag von Ψ muss also im Gegensatz zum Vorzeichen bei dieser Operation an jedem Ort unverändert bleiben. Beide Kerne haben somit an einem Punkt mit definierten Ortskoordinaten dieselbe Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Hätten die Teilchen ein unterschiedliches Ψ^2 , wären sie unterscheidbar, was die Anwendbarkeit von Symmetrieprinzipien (insbesondere des Pauli-Prinzips) ebenso aufheben würde wie etwa der Fall, dass ein Zweiteilchensystem zwei verschiedene Teilchen (z. B. ein Fermion und ein Boson im Molekül HD) enthält.

3.6 QUANTENSTATISTIK

Besteht ein Quantensystem aus mehreren Teilchen, wird sein Zustand durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben, die dann von mehreren Orts- und Spinvariablen abhängt und für die ihrerseits wiederum bestimmte (Eigen-)Zustände möglich sind. Um diese Gesamtwellenfunktion aus den Wellenfunktionen isolierter Teilchen zu errechnen, werden deren Wellenfunktionen miteinander multipliziert[36].ⁱ Die daraus erhaltenen Funktionen stellen

ⁱ Eine Wellenfunktion lässt sich durch einen Tensor darstellen, der aus den Vektoren der möglichen Zustände zusammengesetzt ist. Beim Tensorprodukt gilt das Kommutativgesetz nicht, in der Produktfunktion ist daher die Reihenfolge der multiplizierten Funktionen wichtig. Dementsprechend unterscheiden sich z. B. die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$. Um den Konfigurationsraum, bzw. den Hilbertraum des Gesamtsystems zu ermitteln, mit denen ein Zustand, bzw. ein Prozess charakterisiert wird, wird von den Räumen der Teilsysteme das Tensorprodukt gebildet. Von den (nicht unbedingt kommutierenden) Hamilton-Operatoren der Teilsysteme wird einfach die Summe gebildet. Im Fall von Wechselwirkungen wird ein zusätzlicher Operator eingeführt.

die Produktbasis dar, oft repräsentieren sie die Zustände des Systems. Manchmal verletzen die einfachen Produkte physikalische Gesetzmäßigkeiten, dann führt die Linearkombination der Terme aus der Produktbasis zu den Zuständen (s. Kapitel 4.1.2.2).

Die Gesamtfunktion eines Moleküls wird mit Ψ bezeichnet, die Funktion der Atome als Molekülbestandteile in dieser Arbeit mit Ψ_{Atom} . Stellt man für das Gesamtsystem die Schrödinger-Gleichung auf, so sind die Gesamtfunktionen wie beim einzelnen Teilchen deren Lösung und man kommt mit demselben Formalismus zu den möglichen Zuständen $|\Psi\rangle$.

Für die Besetzung dieser Zustände gibt es drei wichtige Statistiken. Um deren Anwendbarkeit zu prüfen, müssen zum einen zwei wichtige Randbedingungen beachtet werden: Die Gesamtenergie und die Teilchenzahl sind konstant. Zum anderen müssen Spin- und Symmetrieeigenschaften ermittelt werden. Sind in einem System die Teilchen unterscheidbar, wie in einem Kristall mit lokalisierten Molekeln, gilt unabhängig vom Spin die Maxwell-Boltzmann-Statistik. Für Systeme aus ununterscheidbaren Teilchen unterscheidet man zwei Fälle. Entweder ein und derselbe Zustand darf von mehr als einem Teilchen besetzt sein, was bei Bosonen der Fall ist, dann gilt die Bose-Einstein-Statistik oder die Besetzung eines Zustands durch zwei gleiche Teilchen ist verboten. Letzteres ist bei Fermionen der Fall, dieser Erfahrungssatz ist als „Pauli-Verbot“ bekannt, er resultiert unmittelbar aus dem Pauli-Prinzip (s. o.) und hier gelten die Regeln der Fermi-Dirac-Statistik.

Als anschaulicher Vergleich sei für den Wurf zweier Würfel (Teilchenzahl zwei), die Anzahl der Möglichkeiten (oder Zustände) ermittelt, eine sechs zu würfeln (sechs als Pandon einer fixen Energie). Sind die Würfel unterscheidbar (haben sie beispielsweise eine andere Farbe), folgen aus der Maxwell-Boltzmann-Statistik fünf Möglichkeiten (5/1, 4/2, 3/3, 2/4, 1/5). Bei ununterscheidbaren Teilchen fallen die Zustände 5/1 und 1/5 sowie 4/2 und 2/4 zusammen, es bleiben nach den Regeln der Bose-Einstein-Statistik drei Möglichkeiten. Im Falle der Fermi-Dirac-Statistik verbleiben wegen des Verbotes des Zustandes 3/3 zwei Besetzungsmöglichkeiten.

Diese Statistiken folgen aus der Überlegung, dass die Besetzung unter den jeweiligen Randbedingungen die Wahrscheinlichste ist, analog der größten Wahrscheinlichkeit der Zahl sieben (oder im Durchschnitt 3,5) bei einem Wurf mit zwei Würfeln. Für eine große Zahl von Teilchen (Würfeln) in einem System ist ferner die Wahrscheinlichkeit einer signifikanten Abweichung vom Mittelwert 3,5 von dieser Besetzung umso geringer, je mehr Würfel geworfen werden. Dass die Statistiken für Teilchen mit bestimmten Eigenschaften gelten, ist ein reiner Erfahrungssatz; wie bei den Hauptsätzen der Thermodynamik wurden bislang keine Abweichungen von diesen Regeln gefunden.

Die Zahl der bei einer bestimmten Temperatur thermisch zugänglichen Zustände wird durch die statistische Thermodynamik in Form der „Zustandssumme“ angegeben, sie hängt in erster Linie von dem Verhältnis der Gesamtenergie des Teilchensystems zu kT ab. Für ein System aus ununterscheidbaren Kernen und Elektronen innerhalb eines Moleküls gibt es nur eine begrenzte Anzahl an möglichen Zuständen. In einem System aus ununterscheidbaren Molekeln in einem Gas hingegen ist die Temperatur meist so hoch, dass die Zahl der Zustände sehr viel größer ist als die Zahl der Teilchen. Dann werden nicht bevorzugt die niedrigsten Energieniveaus besetzt und jedes Teilchen hat quasi seinen eigenen Zustand. Man kann zeigen, dass unter diesen Bedingungen die beiden Statistiken für ununterscheidbare Teilchen in die Maxwell-Boltzmann-Statistik übergehen[37].

Daraus folgt, dass sich ein ideales Gas normalerweise nach Boltzmann verteilt, obwohl es aus prinzipiell ununterscheidbaren Teilchen besteht und man deshalb normalerweise eine der anderen beiden Statistiken anwenden müsste. Denn unter „normalen“ Bedingungen (Temperaturen oberhalb 20 K, Drücke unter 10 bar, makroskopisches Volumen) ist die Zahl der Translationsfreiheitsgrade (die Translationszustandssumme) sehr groß und der Energieunterschied zwischen den Niveaus so gering, dass erstens fast nur angeregte Zustände besetzt sind und dass zweitens unabhängig vom Spin des Moleküls jeder besetzte Zustand nur einfach besetzt ist. Man kann die Translationszustände daher als Kontinuum auffassen.

4 Eigenschaften der Wellenfunktion

Oberhalb des absoluten Nullpunktes der Temperatur (also immer in der Realität) sind Moleküle in Bewegung. Eine Bewegung ist die Änderung eines Aufenthaltsortes mit der Zeit, die durch die *zeitabhängige* Schrödinger-Gleichung mit der Wellenfunktion Ψ beschrieben werden kann. Sie ist daher eine Funktion von den drei Raumkoordinaten und der Zeit, aus der sich schließlich durch Normierung, Quadrierung und Integration die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens für ein definiertes Volumen und ein definiertes Zeitintervall berechnen lässt.

4.1 VERSCHIEDENE ANTEILE

Um das Molekül und seine verschiedenen Bewegungsformen genauer zu beschreiben, kann man Ψ aufteilen in Teile für Translation (ψ_{trans}) und Rotation (ψ_{rot}), bei denen sich das ganze Molekül bewegt, für Kernspin (ψ_{ns}), Schwingung (ψ_{vib}) und Kernzustand (ψ_{nuc}), die sich auf zeitliche Veränderungen der Kernkoordinaten beziehen, und für die Bewegung von Elektronen (ψ_{el}). Diese Anteile erhalten in dieser Arbeit den kleinen Buchstaben ψ , die Gesamtfunktion den Großbuchstaben Ψ . Weil ihre Wellenlängen sich um Größenordnungen unterscheiden, kann man die Teile als voneinander unabhängig betrachten, ihr Produkt bildet im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die Gesamtwellenfunktion Ψ :

$$\Psi = \psi_{\text{trans}} \cdot \psi_{\text{ns}} \cdot \psi_{\text{rot}} \cdot \psi_{\text{vib}} \cdot \psi_{\text{el}} \cdot \psi_{\text{nuc}} \quad (10)$$

Wenn in einem System Symmetrieelemente existieren, werden dadurch zwei (oder mehr) Teilchen ununterscheidbar. Die entsprechenden Vertauschungsoperationen müssen dann auf das ganze System (Molekül) angewendet werden, wobei alle Systembestandteile berücksichtigt werden müssen. Eine bestimmte Bewegung kann zur Vertauschungsoperation zweier ununterscheidbarer Kerne werden, sie hat dann unter Umständen Einfluss auf das gesamte Molekül und daher auch auf die anderen Anteile (Elektronen und andere Kerne).

Die verschiedenen Anteile sind ebenfalls Wellenfunktionen desselben Moleküls, ihr Quadrat muss im Symmetriefall daher wiederum vertauschungsinvariant sein und bei Integration über den gesamten Raum auf den Betrag eins normiert werden. In symmetrischen Systemen können und müssen sie selbst entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein, unsymmetrische Wellenfunktionen sind nicht erlaubt, weil sie zu ebenfalls unsymmetrischen Gesamtfunktionen führen würden.

4.1.1 Translationsanteil

Obwohl ψ_{trans} in vielen Lehrbüchern bei der Einführung der Wellenfunktion explizit behandelt wird („Teilchen im Kasten“), wird dieser Anteil in der Literatur bei der Beschreibung physikalischer Zusammenhänge oft vernachlässigt[38].ⁱ

Dass diese Vernachlässigung unzulässig ist, wird klar, wenn man ein (ideales) Gas aus vielen Molekeln betrachtet, die ihrerseits Fermionen oder Bosonen sind. Hier sind die Teilchen ununterscheidbar, sie verteilen sich aber auf sehr viele Zustände unterschiedlicher Energie. Dadurch wird die prinzipiell gequantelte Translationsenergie quasikontinuierlich und man darf deshalb für ein System aus Molekeln, die ein (ideales) Gas darstellen, nur bei Beachtung von ψ_{trans} die Maxwell-Boltzmann-Statistik anwenden (vgl. Kapitel 3.6 und 5).

Bei der Translation handelt es sich um eine Verschiebung des Schwerpunktes des Molekels. Dieser wird bei einer intramolekularen Vertauschung von Teilchen in einem Molekül nicht verändert. Deshalb bleibt die Translationswellenfunktion mit dieser Vertauschung ebenfalls invariant, sie ist stets symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der im System gebundenen Teilchen (Elektronen und Kerne). Bei intramolekularen Symmetrioperationen (Vertauschungen) gehen sowohl ψ_{trans}^2 als auch ψ_{trans} in sich selbst über.

Bei tiefen Temperaturen werden auch in einem Gas bevorzugt energiearme Translationsniveaus besetzt. Wenn es sich bei den Molekeln um Fermionen handelt, hat das zur Folge, dass die Teilchen um die Niveaus konkurrieren. In diesem Falle kann die Maxwell-Boltzmann-Statistik nicht mehr als Näherung verwendet werden. Bei extrem niedrigen Temperaturen kann die Wellenlänge der Molekel (die de-Broglie-Wellenlänge) sogar so groß werden wie der intermolekulare Abstand. Das Teilchensystem wird dann zu einer kohärenten Materiewelle und „kondensiert“ in einem Quantenzustand, der sich für Fermionen und Bosonen signifikant unterscheidet. Fermionengase in einem solchen Zustand neigen wie Elektronen in einem Supraleiter zur Paarbildung und haben einen größeren Raumbedarf als Bosonengase, in denen dieselben (Translations-)Zustände besetzt sein dürfen [39],[40],[41].

ⁱ Es ist hier nicht sinnvoll, zum Beleg eine oder mehrere der zahlreichen Veröffentlichungen aufzuführen, in denen dieser Teil *nicht* erwähnt wird, als Zitat daher ein Lehrbuch.

4.1.2 Kernspinanteil

Der Spin als Drehimpuls ist ein Vektor, dessen Betrag gequantelt ist:

$$|\vec{S}| = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (11)$$

Dabei ist I die für ein Teilchen spezifische Kernspinquantenzahl, die halbzahlige und ganzzahlige Werte annehmen kann. In einem statischen Magnetfeld B_0 kann der Drehimpulsvektor $(2I + 1)$ Orientierungen zur Feldrichtung einnehmen, die sich in ihrer magnetischen Quantenzahl m_I unterscheiden. m_I kann Werte zwischen $+I$ und $-I$ annehmen, diese Werte lassen sich durch die Clebsch-Gordan-Reihe ermitteln. Quantenmechanisch formuliert charakterisieren diese möglichen Werte die Eigenzustände (oder auch einfach „Zustände“ $|\psi_{ns}\rangle$) als Lösungen der Schrödinger-Gleichung ψ_{ns} . Die Spinfunktion α entspricht dabei der Quantenzahl $m_I = +I$, β steht für $m_I = (+I - 1)$, γ für $m_I = (+I - 2)$, usw. Wenn m_I einen bestimmten Wert annimmt, kann man damit das Spinsystem bezüglich Ausrichtung zur z -Achse vollständig beschreiben, sofern das Vorzeichen des magnetogyrischen Verhältnisses bekannt ist. Normalerweise benutzt man die Dirac-Schreibweise.

4.1.2.1 Kernspin eines Moleküls

Die Kernspinwellenfunktion ψ_{ns} eines Moleküls mit der Kernspinquantenzahl I setzt sich aus den Spinfunktionen der Bestandteile (der Atomkerne jeweils mit der Einzelspinquantenzahl I_{Atom}) zusammen. Die Spins müssen also zunächst „kombiniert“ werden. Für eine mathematische Behandlung werden dazu deren Wellenfunktionstensoren multipliziert (Tensorprodukt). Man drückt die Spinvertauschung wie die Gesamtvertauschung durch den Vertauschungsoperator \hat{P} aus, der nicht die Kerne als ganzes vertauscht, sondern nur deren Spins. Die Vertauschungsoperation kann man sich im Kernspinfall dann so vorstellen, dass die im Molekül kombinierten Spins gleichzeitig so „umklappen“, dass jeder Kern nachher den Spin des anderen hat. Für Spinsymmetrien ist demnach auch nur ein Übereinstimmen der Quantenzahl I notwendig, die Kerne können sich durchaus unterscheiden.ⁱ

Aus der Kombination der Einzelkernspins resultieren verschiedene Möglichkeiten für Konstellationen, die zu Zuständen definierter Symmetrie führen. Für die Kombination von

ⁱ Im Deuteriumkern sind beispielsweise zwei verschiedene Nukleonen zu einem spinsymmetrischen System verknüpft.

Atomen mit gleichgerichteten Spins, also Kerne mit gleicher Quantenzahl m_I , ist die Symmetrie eindeutig, bei Spinvertauschung ändert sich das Vorzeichen nicht und ψ_{ns} ist symmetrisch. Für $I_{\text{Atom}} = 0$ (z. B. Sauerstoff in $^{16}\text{O}_2$ oder C^{16}O_2) resultiert als einzige mögliche Kombination $I = 0$. Beide Einzelspins sind immer gleich (nämlich null), für diesen Spezialfall existieren keine antisymmetrischen ψ_{ns} . Für $I_{\text{Atom}} = \frac{1}{2}$ (beispielsweise Protonen) ergeben sich für die Atome die Ausrichtungsmöglichkeiten $m_I = +\frac{1}{2}$ und $m_I = -\frac{1}{2}$, die sich nur im Vorzeichen unterscheiden und zu den Zuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ führen. Diese so formulierten Zustände bilden die Basis im Spinraum, den man oft durch eine Matrix beschreibt. Dementsprechend führen die Produkte der Wellenfunktionen zur Produktbasis. Wenn beide Kerne parallel zueinander orientiert sind (und im Magnetfeld entweder beide parallel oder beide antiparallel zu diesem), führt eine solche Multiplikation der Wellenfunktionen zu den möglichen Zuständen $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$, ψ_{ns} ist dann ebenfalls symmetrisch. Gleiches gilt bei $I_{\text{Atom}} > \frac{1}{2}$, wenn sich im Molekül beide symmetrieverknüpften Atome des Moleküls im selben Spinzustand befinden (Zustände $|\gamma\gamma\rangle$, $|\delta\delta\rangle$, usw.).

Schwieriger wird die Betrachtung, wenn sich die Richtungsquantenzahlen der Einzelspins unterscheiden. Wenn deren Beträge gleich sind und sie sich nur im Vorzeichen unterscheiden, führt die Ununterscheidbarkeit dazu, dass es keine Möglichkeit geben darf, einem Kern ein Vorzeichen zuzuordnen, was beispielsweise bei Zweiprotonensystemen (z. B. in H_2 oder H_2O) der Fall wäre, wenn man die Zustände im Magnetfeld einfach mit $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ bezeichnen würde. Wenn sich sogar die Beträge unterscheiden, was in Molekülen mit $I > \frac{1}{2}$ möglich ist (z. B. bei den hypothetischen Zuständen $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, $|\beta\gamma\rangle$ und $|\gamma\beta\rangle$ im D_2), ist zusätzlich (zur scheinbaren Individualisierbarkeit) die Gesamtfunktion nach einfacher Kombination weder symmetrisch noch antisymmetrisch, sondern unsymmetrisch, verletzt also in jedem Falle das Pauli-Prinzip. Man hilft sich in beiden Fällen mit einem mathematischen Verfahren, das auch bei der Berechnung der Elektronenorbitale verwendet wird und das Wellenfunktionen liefert, die mit den physikalischen Ergebnissen vereinbar sind.

4.1.2.2 Linearkombinationen

Zwei Produktfunktionen werden linear kombiniert, also einmal zueinander addiert und einmal voneinander subtrahiert. Grundlage dieses Verfahrens bildet das Superpositionsprinzip, das in der Mathematik schon lange vor dieser Anwendung bekannt war. Die kom-

binieren Funktionen sind demnach nämlich ebenfalls Lösungen der Gleichung, die Zahl der möglichen Lösungen bleibt dabei gleich. Damit auch nach dem Quadrieren die Aufenthaltswahrscheinlichkeit die gleiche ist, muss anschließend mit dem Faktor $1/\sqrt{2}$ normiert werden, denn im Fall zweier Protonen ist die Wahrscheinlichkeit, im gesamten Raum ein Proton zu finden (also Ψ_{Atom}^2) gleich zwei. Für die Kombination zweier Spinfunktionen mit den Einzelfunktionen α und β ergibt sich aus den einfachen Produktzuständen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$:

$$|\psi_{ns}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad (12 \text{ a})$$

als symmetrische Funktion, bei deren Spinvertauschung das Vorzeichen unverändert bleibt, und als antisymmetrische Funktion:

$$|\psi_{ns}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \quad (12 \text{ b})$$

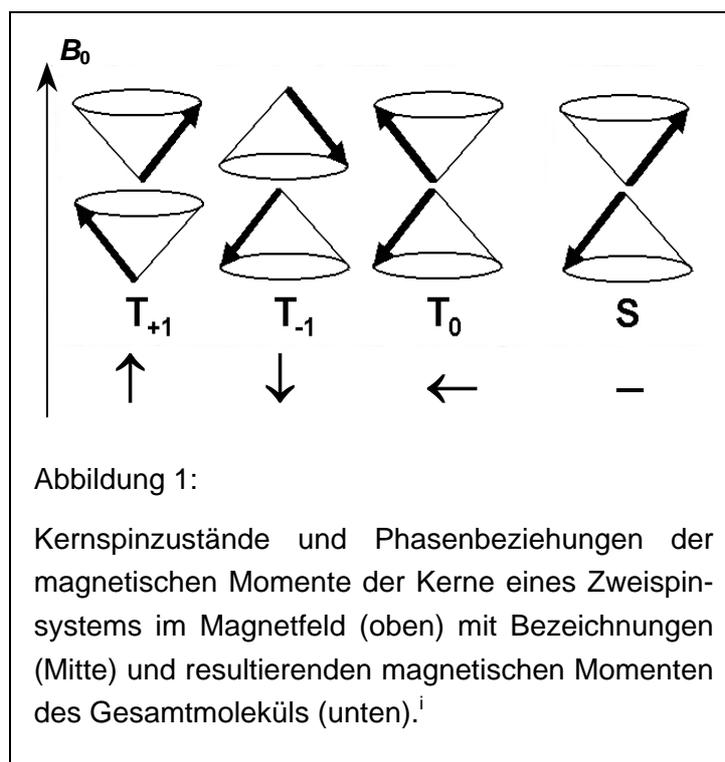
Es ist zu erwähnen, dass bei der Subtraktion prinzipiell nicht von Belang ist, welche der beiden einfach kombinierten Funktionen man von der anderen abzieht. Das Ergebnis unterscheidet sich zwar zunächst im Vorzeichen, aber es sind ja nur relative Vorzeichen messbar, durch eine Quadrierung, die schließlich zu einer physikalisch messbaren Größe führt, verschwindet der Unterschied. Man könnte mit demselben physikalischen Ergebnis anstatt der Gleichung (12 b) auch schreiben:

$$|\psi_{ns}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\rangle) \quad (12 \text{ c})$$

Die Funktionen $|\alpha\alpha\rangle$, $1/\sqrt{2}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ und $|\beta\beta\rangle$ sind symmetrisch, haben parallelen Spin und daher den Gesamtspin $2 \cdot 1/2 = 1$ sowie die Spinmultiplizität $(2S + 1) = 3$, die deren Entartung entspricht. Man bezeichnet diese als Triplettzustände und ordnet ihnen die Zustandssymbole $|T_+\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$ zu. Der antisymmetrische Zustand $1/\sqrt{2}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ mit dem Gesamtspin null ist der Singulettzustand $|S\rangle$.

Es erscheint weiterhin erstaunlich, dass aus der Kombination einer α - und einer β -Funktion neben der erwarteten antisymmetrischen eine symmetrische Gesamtfunktion resultiert. Ein Molekül in diesem Zustand besitzt wie ein Molekül der anderen beiden symmetrischen Zustände ein magnetisches Moment. Im Falle von $I_{\text{Atom}} = 1/2$ kann man sich das mit einer Phasenkorrelation erklären, was eine anschauliche Interpretation dieses zunächst rein mathematischen Ergebnisses liefert (s. Abbildung 1).

Dieses Verfahren wird bei der Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch auf die Spinfunktion zweier ununterscheidbarer Elektronen angewendet, die ebenfalls den Spin $\frac{1}{2}$ besitzen. Zwei Elektronen befinden sich in demselben Geminal, das dem Einelektronenorbital sehr ähnelt. Daher ist die Bahnfunktion invariant (also symmetrisch) bezüglich Elektronenvertauschung. Dies trifft auch zu, wenn sie in anderer Hinsicht antisymmetrisch ist (wie p- oder f-Orbitale). Aufgrund dieser Überlegung muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein, diese Bedingung wird vom Singulettzustand erfüllt.



Vergleicht man die Kernspinwellenfunktion mit der Elektronenbahnfunktion, zeigt sich ebenfalls eine gewisse Analogie. Bei Erhöhung der entsprechenden Quantenzahl gelangt man vom symmetrischenⁱⁱ s-Orbital zum p-Orbital. Dieses hat eine antisymmetrische und dreifach entartete Bahnfunktion, analog der Symmetrienumkehr und der Entartung der Spinfunktion zweier Kerne im symmetrischen Molekül. Eine weitere Erhöhung entspricht dem Quintettzustand, bzw. den d-Orbitalen, usw.

Für die Kombination zweier ununterscheidbarer Kerne mit $I_{\text{Atom}} = 1$ (z. B. D_2) werden die nicht als Zustand erlaubten Funktionen der Produktbasis ebenfalls durch Linearkombinationen ersetzt. Im Magnetfeld existieren für einen Deuteriumkern die Einzelkernzustände $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$, die entsprechenden Normierungsfaktoren ergeben sich entsprechend aus

ⁱ Diese Abbildung ist eigentlich nicht ganz korrekt. Sie suggeriert die gleichzeitige Bestimmbarkeit aller drei Raumkomponenten des Spinvektors, was in keinem Fall möglich ist. Nichtsdestotrotz erklärt sie die Vertauschungssymmetrie und das fehlende magnetische Moment von Parawasserstoff sowie dessen daraus resultierende NMR-Inaktivität.

ⁱⁱ Die Symmetrie bezieht sich hier nicht auf die Vertauschung von Teilchen, sondern auf eine Inversion durch das Symmetriezentrum, das sich im Atomkern befindet.

Anzahl und Gewichtung der Kombinationen. Daraus resultieren insgesamt neun Zustände, neben dem Singulettzustand und den drei Triplettzuständen fünf Quintettzustände. Es gibt oft mehrere Möglichkeiten, die Produktfunktionen so linear zu kombinieren, dass sie den oben genannten Anforderungen genügen. Die einfachste Möglichkeit führt analog zum Spin- $\frac{1}{2}$ -Fall zu folgenden Zuständen[42]:

$$|S\rangle = |\beta\beta\rangle \quad (13 \text{ a})$$

$$|T_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \quad (13 \text{ b})$$

$$|T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\gamma\rangle - |\gamma\alpha\rangle) \quad (13 \text{ c})$$

$$|T_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\gamma\rangle - |\gamma\beta\rangle) \quad (13 \text{ d})$$

$$|Q_{2+}\rangle = |\alpha\alpha\rangle \quad (13 \text{ e})$$

$$|Q_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad (13 \text{ f})$$

$$|Q_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\gamma\rangle + |\gamma\alpha\rangle) \quad (13 \text{ g})$$

$$|Q_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\gamma\rangle + |\gamma\beta\rangle) \quad (13 \text{ h})$$

$$|Q_{2-}\rangle = |\gamma\gamma\rangle \quad (13 \text{ i})$$

Obwohl die Ununterscheidbarkeit durch diese Formulierung gewährleistet ist, birgt auch sie Unstimmigkeiten; nichtsdestotrotz beschreibt auch sie schon manche Phänomene richtig und wird in der Literatur oft angewendet[42],[48]. Die zum Singulettzustand $|\beta\beta\rangle$ formulierte Funktion $\beta\beta$ hat Quintetteigenschaften, da sie – wie im $\alpha\beta$ -Fall beim ${}^1\text{H}_2$ – eine parallele relative Orientierung ermöglicht, woraus ein magnetisches Moment resultiert, das genauso groß ist wie das der Zustände $|Q_{2+}\rangle$ und $|Q_{2-}\rangle$, Singulettzustände haben aber kein magnetisches Moment, sie sind stets (Kern-)diamagnetisch.

Ferner ist es zwar möglich zu sagen, dass die Wellenfunktion symmetrisch und der Molekülspin bezüglich der z -Achse null ist, aber nicht, ob sich beide Kerne im β -Zustand befinden oder einer im α - und einer im γ -Zustand. Aus beiden resultiert dieselbe z -Komponente des Molekülspins, weil die Summe der Einzelkernquantenzahlen m_l gleich ist. Diese

Summe nennt man F_z -Quantenzahl. Sie entspricht der z -Komponente des Molekülspins und wird durch einen Index am Zustandssymbol angegeben. Bei F_z -Quantenzahlen von +1 oder -1 lässt man die eins oft weg, bei Singulettzuständen auch die null, denn diese haben immer die F_z -Quantenzahl 0.

Der Zustand $|\alpha\gamma\rangle - |\gamma\alpha\rangle$ besitzt zwar ebenfalls den Molekülspin null, ist aber antisymmetrisch und deshalb eindeutig als Triplettzustand zu bezeichnen. Daher kombiniert man die beiden ununterscheidbaren Funktionen $|\beta\beta\rangle$ und $(|\alpha\gamma\rangle + |\gamma\alpha\rangle)$ erneut linear und erhält dadurch wieder gleichwertige Lösungen, die mit allen bisherigen Beobachtungen vereinbar sind. Nach Normierung ergibt sich[11],[43]:

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\alpha\gamma\rangle + |\gamma\alpha\rangle - |\beta\beta\rangle) \quad (13 \text{ j})$$

$$|Q_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\alpha\gamma\rangle + |\gamma\alpha\rangle + 2|\beta\beta\rangle) \quad (13 \text{ k})$$

Für $I_{\text{Atom}} > 1$ erhält man durch derartige Linearkombinationen Zustände mit entsprechenden Multiplizitäten, die aus entsprechend vielen Funktionen der Produktbasis zusammengesetzt sind. Anschauliche Interpretationen dieser Ergebnisse wie im Falle der Kombination zweier Kerne mit $I_{\text{Atom}} = \frac{1}{2}$ (s. Abbildung 1) sind für solche Kerne (zumindest in dieser Form) nur noch schwer möglich, aber Messungen des magnetischen Moments des Moleküls und des statistischen Verhältnisses von symmetrischen zu antisymmetrischen Spinfunktionen (s. u.) zeugen von der Leistungsfähigkeit des vorgestellten mathematischen Modells.

4.1.2.3 Statistisches Verhältnis

Der Energieunterschied zwischen den Kernspinenergieniveaus ist so klein, dass unter normalen Bedingungen nach der Boltzmann-Verteilung prinzipiell alle Zustände annähernd gleich besetzt sind. Die statistische Betrachtung ergibt aber stets ein definiertes Verhältnis von symmetrischen zu antisymmetrischen Spinfunktionen. Dieses Verhältnis ist makroskopisch anhand des Gleichgewichtsverhältnisses der Spinisomere bei hoher Temperatur beobachtbar, es lässt sich wie folgt berechnen:

Ein Kern mit dem Spin I_{Atom} kann $(2I_{\text{Atom}} + 1)$ Zustände besetzen. Jeden dieser Zustände kann man mit einem von ebenfalls $(2I_{\text{Atom}} + 1)$ Zuständen des zweiten Atoms kombinieren, es ergeben sich $(2I_{\text{Atom}} + 1)^2$ Möglichkeiten. Für die $(2I_{\text{Atom}} + 1)$ Fälle, bei denen die

Einzelkerne denselben Einzelzustand besetzen, sind die Funktionen eindeutig symmetrisch bezüglich des Austausches der Spinkoordinaten. Wenn sie unterschiedliche Zustände besetzen, bildet man aus den verbleibenden $((2I_{\text{Atom}} + 1)^2 - (2I_{\text{Atom}} + 1))$ Zuständen wie oben beschrieben durch Linearkombinationen eine gleiche Anzahl von symmetrischen und antisymmetrischen Funktionen, also jeweils $\frac{1}{2} \cdot ((2I_{\text{Atom}} + 1)^2 - (2I_{\text{Atom}} + 1))$

Die Summen der symmetrischen und der antisymmetrischen Spinfunktionen sind:

$$\begin{aligned} \sum(\text{antisymmetrische Zustände}) &= \frac{1}{2} \cdot ((2I_{\text{Atom}} + 1)^2 - (2I_{\text{Atom}} + 1)) \\ &= (2I_{\text{Atom}} + 1) \cdot I_{\text{Atom}} \end{aligned} \quad (14 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \sum(\text{symmetrische Zustände}) &= \frac{1}{2} \cdot ((2I_{\text{Atom}} + 1)^2 - (2I_{\text{Atom}} + 1)) + (2I_{\text{Atom}} + 1) \\ &= \frac{1}{2} \cdot ((2I_{\text{Atom}} + 1)^2 + (2I_{\text{Atom}} + 1)) \\ &= (2I_{\text{Atom}} + 1)(I_{\text{Atom}} + 1) \end{aligned} \quad (14 \text{ b})$$

Entsprechend erhält man folgendes Spinzustandsverhältnis, das im Folgenden mit κ bezeichnet wird:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\sum(\text{symmetrische Zustände})}{\sum(\text{antisymmetrische Zustände})} = \frac{(2I_{\text{Atom}} + 1) \cdot (I_{\text{Atom}} + 1)}{(2I_{\text{Atom}} + 1) \cdot I_{\text{Atom}}} \\ &= \frac{(I_{\text{Atom}} + 1)}{I_{\text{Atom}}} \end{aligned} \quad (15)$$

Da der Zähler des Bruches immer größer ist als der Nenner, gibt es stets mehr symmetrische als antisymmetrische Zustände und κ ist immer größer als eins. Aus den Einzelkernzuständen für $I_{\text{Atom}} = \frac{1}{2}$ (z. B. $^1\text{H}_2$) resultieren beispielsweise insgesamt eine antisymmetrische Kombination mit dem Gesamtspin $I = 0$ und drei symmetrische Möglichkeiten, κ ist drei. Für D_2 sind neben dem Singulettzustand auch die Quintettzustände symmetrisch, die Triplettzustände sind hier antisymmetrisch, κ ist zwei. Für $^{17}\text{O}_2$ (Singulett-, Triplett-, Quintett-, Septett-, Nonett- und Undecettzustände mit alternierender Symmetrie) ist $\kappa = \frac{7}{5}$ und für $^{16}\text{O}_2$ ist $\kappa = \infty$.

Die Zustände gleicher Multiplizität sind ohne äußeres Magnetfeld entartet, deren Entartung wird in einem Magnetfeld jedoch aufgehoben. Zustände unterschiedlicher Multiplizität unterscheiden sich in ihrer Energie. Die geringste Multiplizität ist stets eins (beide Kerne Spin null oder beide antiparallel mit gleichem Betrag), der Singulettzustand entspricht dem Grundzustand. Für höhere Spinzustände (ununterscheidbare Teilchen mit $I_{\text{Atom}} > \frac{1}{2}$) kommt man durch diese Vorgehensweise zu insgesamt $(2I_{\text{Atom}} + 1)$ verschiedenen Gesamtmultiplizitäten. In einem System aus zwei ununterscheidbaren Bosonen mit $I_{\text{Atom}} = 1$ (z. B. D_2O oder das Deuteriummolekül) existieren im Magnetfeld die Einzelkernzustände

$|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ und $|\gamma\rangle$. Die kombinierten Funktionen $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$ und $|\gamma\gamma\rangle$ sind erlaubt und eindeutig symmetrisch bezüglich Vertauschung. Die anderen sechs Kombinationen $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, $|\alpha\gamma\rangle$, $|\gamma\alpha\rangle$, $|\beta\gamma\rangle$ und $|\gamma\beta\rangle$ widersprechen wie erwähnt quantenmechanischen Erfahrungsregeln und man erhält durch Linearkombinationen dieser Tensorprodukte (als hypothetische Zustände) gleich viele symmetrische und antisymmetrische Funktionen (s. o.).

4.1.2.4 Ortho- und Para-Spinisomere

Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Kernspinsymmetrie sind nicht ohne weiteres möglich, weil sich dann gleichzeitig die Symmetrie eines anderen Wellenfunktionsanteils ändern müsste, wie vom Pauli-Prinzip gefordert. Das ist sehr unwahrscheinlich, es gilt das „Interkombinationsverbot“. Daher spricht man von „Spinisomeren“, die sich voneinander trennen lassen und die unter „normalen“ Bedingungen nur sehr langsam in die jeweils andere Form übergehen, die Halbwertszeiten betragen mitunter etliche Jahre[44]. Die statistisch häufigeren Systeme mit symmetrischen Gesamtspinwellenfunktionen nennt man „Ortho“, solche mit antisymmetrischen Funktionen „Para“. Meist liegen Gemische aus beiden Formen vor, lediglich bei $I_{\text{Atom}} = I = 0$ gibt es diese symmetriebedingte Isomerie nicht, es existiert nur die Orthoform mit symmetrischer Kernspinwellenfunktion.

Im Gegensatz zu Fermionensystemen sind bei Bosonensystemen die Singulettzustände ($I = 0$) und die anderen Spinfunktionen mit gerader Gesamtspinquantenzahl (also $|Q\rangle$ -Zustände, bei Bosonen mit $I < 1$ auch Nonett, usw.) symmetrisch, die $|T\rangle$ -Zustände (bei Kernen mit höherem Spin auch Septett-, Undecettzustände, usw.) sind antisymmetrisch. Das erscheint zunächst überraschend, aber man kann sich dies folgendermaßen erklären:

Die Symmetrie wird nicht durch den (ohne Magnetfeld) energieärmsten Spinzustand, also den Zustand mit der geringsten Spinmultiplizität ($|S\rangle$ -Zustand) vorgegeben, sondern durch den Zustand mit maximalem Gesamtspin (und maximalem magnetischen Moment), also beim $^1\text{H}_2$ -Molekül der $|T\rangle$ -Zustand, beim D_2 der $|Q\rangle$ -Zustand, usw. Wie unmittelbar einsichtig ist, besteht dieser aus zwei parallel orientierten Kernen und hat deshalb eine vertauschungsinvariante und folglich symmetrische Kernspinwellenfunktion. Aus der Tatsache, dass die Symmetrie für alle Zustände derselben Multiplizität gleich ist und außerdem mit der Gesamtspinquantenzahl alterniert, folgen die Symmetrien der anderen Zustände und daraus auch die Tatsache, dass sich die Symmetrie der (energieärmsten) $|S\rangle$ -Zustände von

Fermionen- und Bosonensystemen unterscheidet. Der Spingrundzustand (S) ist also bei Fermionensystemen (z. B. $^1\text{H}_2$) im Gegensatz zu Bosonensystemen (z. B. D_2) antisymmetrisch. Daraus ergibt sich auch die Tatsache, dass die Orthoform stärker paramagnetisch ist (vgl. Kapitel 5.1.1).

Die Singulettfunktion ist zwar unabhängig vom Vorzeichen des magnetogyrischen Verhältnisses die energieärmere Spinfunktion, welche Form letztendlich aber insgesamt (also wenn man nicht nur den Spin betrachtet) energieärmer ist und sich durch Gleichgewichtseinstellung bei tiefer Temperatur anreichern lässt, kann man aber noch nicht voraussagen, da die Symmetrien und Energien der anderen Anteile beachtet werden müssen. Aber man kann die Anzahl der möglichen symmetrischen und aller antisymmetrischen Zustände berechnen (s. o.). Summiert man alle Ortho- und Parazustände, ergibt sich das Ortho/Para-Verhältnis κ , das sich im Hochtemperaturgleichgewicht einstellt. Im Spezialfall $I_{\text{Atom}} = 0$ (z. B. $^{16}\text{O}_2$ oder C^{16}O_2) gibt es – wie bereits erwähnt – sogar nur die Orthoform.

4.1.3 Rotationsanteil

Im Falle der Molekülrotation symmetrischer Moleküle bekommt die gekünstelt anmutende Vertauschungsoperation eine anschauliche physikalische Bedeutung: Bei ganzzahligen Drehungen (Rotation um $2n \cdot \pi$) geht in jedem Molekül – also auch in einem unsymmetrischen – jedes Atom in sich selbst über. Wenn das Molekül als Symmetrieelement eine C_2 -Achse besitzt, geht das Molekül bereits bei einer 180° -Drehung um diese Achse in sich selbst über (und bei allen anderen halbzahligen Drehungen, bei Rotationen um $(2n + 1) \cdot \pi$), die gegenüberliegenden identischen Atome tauschen auf diese Weise also die Plätze (s. Abbildung 2). Den Operator für diese Drehung nennt man einfach \hat{C}_2 .

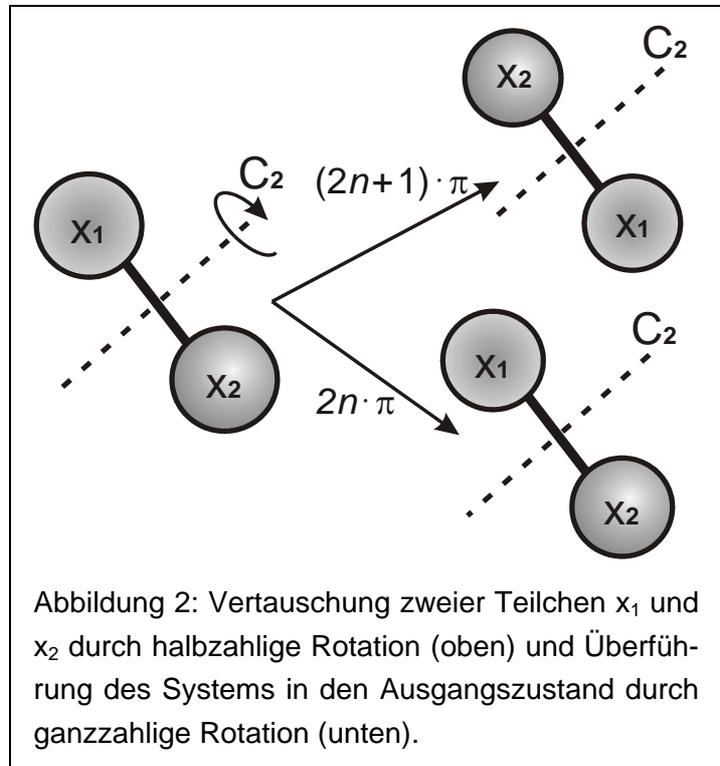
Die Rotation eines Moleküls wird durch den gequantelten Drehimpuls \vec{L} bedingt. Der Betrag dieses Vektors ist dem des Spinvektors analog:

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (16)$$

Dabei ist J die Rotationsquantenzahl, die im Gegensatz zur Spinquantenzahl I nur ganzzahlige Werte annehmen kann. Bei $J = 0$ rotiert das Molekül nicht. Bei Molekülen mit C_2 -Achse entspricht $J = 1$ einer 180° -Drehung um diese Achse, $J = 2$ einer Drehung um 2π , usw. Drehungen um $(2n + 1) \cdot \pi$ führen somit zu ungeraden Rotationsquantenzahlen ($J = 1,$

3, 5, ...), ganzzahlige Drehungen haben gerade Rotationsquantenzahlen ($J = 0, 2, 4, \dots$). Die Vertauschung durch die Drehung \hat{C}_2 wird damit zu $(-1)^J$.

Beschreibt man die Molekülrotation durch eine Wellenfunktion, ergeben sinnvolle Lösungenⁱ mit steigender Rotationsquantenzahl abwechselnd symmetrische und antisymmetrische Wellen, ähnliche wie bei den Wellenfunktionen der Bahndrehimpulse der Elektronen, deren Lösungen zu den „Orbitalen“ führen. Letztere sind ebenfalls Lösungen gequantelter Drehimpulsgleichungen, die Symmetrie und die Entartung, bzw. die Orientierung im Raum ist analog. Die Bahnmomente der Elektronen entsprechen bei der Molekülrotation den Bahnmomenten der Kerne. Der Unterschied liegt in der Separation der Bewegungen relativ zum Schwerpunkt bei der Beschreibung der Kernbewegung. Wenn man Zentrifugaldehnungen vernachlässigt, bleiben bei Molekülrotationen die Abstände der Kerne voneinander und vom Molekülschwerpunkt unverändert (zeitlich veränderliche Kernabstände werden durch den Schwingungsanteil beschrieben, s. u.), man erhält im Kugelkoordinatensystem eine Wellenfunktion von lediglich zwei Ortsveränderlichen, den beiden Winkeln, die den „Längengrad“ und den „Breitengrad“ angeben. ψ_{rot}^2 ergibt wieder die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne. Bei ψ_{rot} ist die Radialkomponente fix, die Kerne befinden sich auf einer Kugelschale um den Molekülschwerpunkt, bei angeregten Zuständen ($J > 0$) gibt es Knotenlinien auf dieser Kugelschale, auf denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet.



Wenn man Zentrifugaldehnungen vernachlässigt, bleiben bei Molekülrotationen die Abstände der Kerne voneinander und vom Molekülschwerpunkt unverändert (zeitlich veränderliche Kernabstände werden durch den Schwingungsanteil beschrieben, s. u.), man erhält im Kugelkoordinatensystem eine Wellenfunktion von lediglich zwei Ortsveränderlichen, den beiden Winkeln, die den „Längengrad“ und den „Breitengrad“ angeben. ψ_{rot}^2 ergibt wieder die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne. Bei ψ_{rot} ist die Radialkomponente fix, die Kerne befinden sich auf einer Kugelschale um den Molekülschwerpunkt, bei angeregten Zuständen ($J > 0$) gibt es Knotenlinien auf dieser Kugelschale, auf denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet.

Bei antisymmetrischen Lösungen hat ψ_{rot} auf beiden Seiten ein unterschiedliches Vorzeichen, aber denselben Betrag. Daher hat das Molekül sowohl vor als auch nach dieser

ⁱ geschlossene Wellenzüge, bzw. über den gesamten Bereich stetig differenzierbare Funktionen

Operation dasselbe ψ_{rot}^2 , also auch dasselbe Ψ^2 . Dies ist aber gerade gleichbedeutend mit der Symmetrie und mit der Folge, dass zwei symmetrieverknüpfte Atome auf beiden Seiten vor und nach der physikalischen Vertauschung dieselbe Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen und damit ununterscheidbar sind.

Die Vertauschungsoperation kann man ausdrücken als:

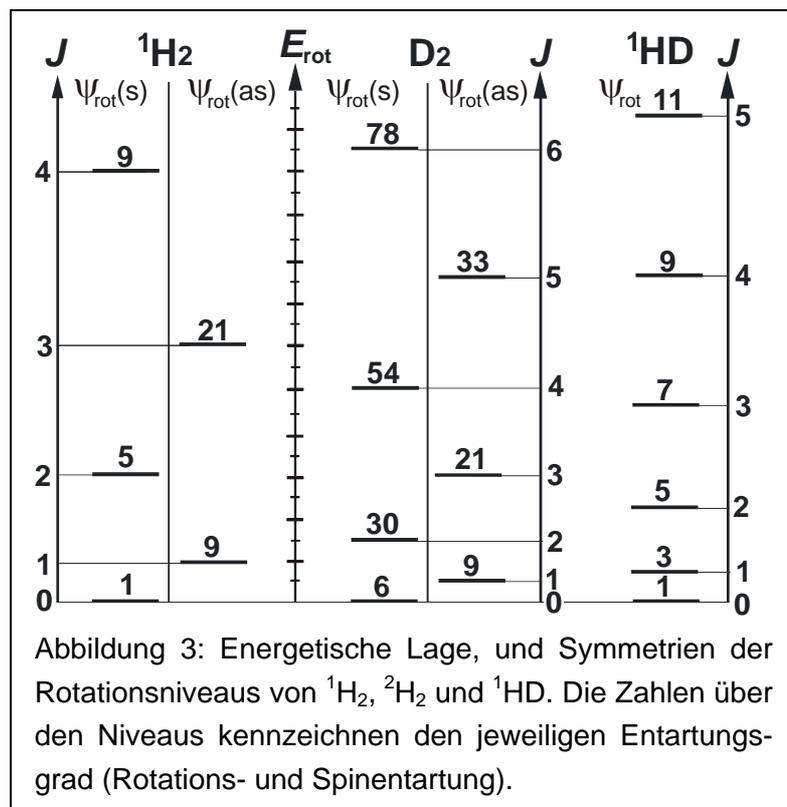
$$\hat{C}_2 \psi_{\text{rot}} = (2n + 1) \cdot \pi \cdot \psi_{\text{rot}} = (-1)^J \psi_{\text{rot}} \quad (17)$$

Eine Rotation des ganzen Moleküls hat nicht nur Einfluss auf die Kerne, sondern auch auf die Elektronen (bzw. deren Orientierung), also auf ψ_{el} . Um bei einer Vertauschung der Kerne durch Rotation (bei ungeraden Rotationsquantenzahlen) das gesamte Molekül wieder in seinen ursprünglichen Zustand zu bringen, müssen die Elektronen im Molekülkoordinatensystem rückvertauscht werden. Die entsprechenden Symmetrieoperationen werden bei der Behandlung von ψ_{el} erläutert (s. u.).

Bei symmetrischen Molekülen hat das Vorhandensein einer C_2 -Achse Auswirkungen auf die Besetzung der Rotationsniveaus. Da bei Molekülen mit einer Symmetrie niedriger als $D_{\infty h}$ die symmetriebedingten Regeln (beispielsweise für Freiheitsgrade und Übergangswahrscheinlichkeiten) kompliziert sind, werden im Folgenden nur symmetrische lineare Moleküle (wie H_2 , N_2 , CO_2 oder C_2H_2) diskutiert (s. Kapitel 3.1). Qualitativ kommt man für gewinkelte Moleküle wie 1H_2O , D_2O oder auch isotopenreines Maleinsäureanhydrid (Punktgruppe C_{2v}) aber zu ähnlichen Ergebnissen. Dennoch gibt es entgegen der Aussage einiger Arbeiten die aus der C_2 -Achse resultierende Ortho-Para-Isomerie mit ihren physikalischen Konsequenzen auch bei Molekülen, die nicht der Gruppe $D_{\infty h}$ angehören. Die Isomerie von Wasser oder gar von NH_2 als Ammoniakzerfallsprodukt ist beispielsweise in der Astronomie von Bedeutung[45].

Bei Raumtemperatur und darüber sind stets in signifikantem Maße sowohl der rotatorische Grundzustand als auch angeregte Zustände besetzt (s. Kapitel 5). Da bei C_2 -symmetrischen Molekülen weiterhin die Symmetrie mit J alterniert, ist normalerweise energetisch die Besetzung symmetrischer und antisymmetrischer Zustände nebeneinander erlaubt. Genau wie beim Spin hat man nach der Quantentheorie des Drehimpulses $(2J + 1)$ Möglichkeiten, eine bestimmte Komponente des Drehimpulses bezüglich einer vorgegebenen Raumrichtung auszurichten. Die $(2J + 1)$ -fache Entartung entspricht der Besetzungsmultiplizität der Energieniveaus. Diese Entartung führt dazu, dass angeregte Zustände stärker besetzt sein können als der Grundzustand und man muss bei der Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeiten mittels Boltzmann-Statistik den Entartungsgrad miteinbeziehen.

Wegen $E \sim \bar{L}^2$ nimmt die Energie dieser Drehungen in den einzelnen J -Schritten nicht gleichmäßig zu, benachbarte Niveaus haben also nicht alle denselben Abstand voneinander, sondern neben der Energie selbst werden auch die Energieschritte mit schnellerer Rotation immer größer. Dadurch kommt man zu den wachsenden Abständen der Rotationsniveaus (s. Abbildung 3) und daraus folgt auch, dass man im Rotationsspektrum mehrere Linien sieht. Allerdings wächst der Abstand gleichmäßig, die Linien haben im Spektrum denselben Abstand, wenn man Zentrifugaldehnung außer Acht lässt.



Im Rahmen der statistischen Thermodynamik kommt man als Ergebnis dieser Überlegungen zu der Symmetriezahl, die bei der Berechnung der Rotationszustandssumme berücksichtigt werden muss. Für homonukleare zweiatomige Moleküle lautet sie demnach zwei, folglich halbiert sich die Rotations- und damit auch die Gesamtzustandssumme für das jeweilige Isomer.

4.1.4 Schwingungsanteil

In homonuklearen zweiatomigen Molekülen sind nur symmetrische Schwingungen möglich. Wie bei der Translation bleibt daher für die Schwingung bei Teilchenvertauschung die Wellenfunktion ψ_{vib} invariant, weil sie nur von den relativen, internen Koordinaten der Atome abhängt und diese wurden nicht verändert, ψ_{vib} ist somit stets symmetrisch bezüglich der Kernvertauschung. Außerdem ist unter normalen Bedingungen nur der Grundzustand besetzt, denn Schwingungsanregungen liegen meist im IR-Bereich, dort ist $h\nu = \Delta E$

$\gg kT$. Bei angeregten Schwingungen mehratomiger Moleküle darf ψ_{vib} jedoch nicht mehr ignoriert werden. Beim CO_2 kann die asymmetrischeⁱ Streckschwingung beispielsweise zu der Besetzung von Zuständen mit ungeradzahligem Rotationsquantenzahl führen (vgl. Kapitel 4.2 und 6.2.4). Das liegt daran, dass durch diese Schwingung die Symmetrie gebrochen wird, so dass die Symmetrien von Rotations- und Kernspinwellenfunktion unabhängig voneinander sind, weil die entsprechenden Kerne nicht mehr ununterscheidbar sind. Aber auch in homonuklearen zweiatomigen Molekülen kann eine Schwingungsanregung zu zusätzlichen Linien im Rotationsspektrum führen[46], man kann die Schwingung also nicht pauschal ignorieren, hier aber als symmetrisch voraussetzen.

4.1.5 Elektronischer Anteil

Eine Betrachtung der Wellenfunktion des ganzen Moleküls und ihrer Symmetrie beinhaltet natürlich auch die Elektronen. ψ_{el} ist die Wellenfunktionen, die zum Molekülorbital führt, dem „Aufenthaltsraum“ der Elektronen. Die Bewegung der im Molekül gebundenen Elektronen hat zwei Ursachen: Eigendrehimpuls und Bahnmoment. Diese sind nicht voneinander unabhängig und können deshalb auch nicht separiert werden, ihre Bewegungen werden in der komplizierten Funktion ψ_{el} zusammengefasst. Für deren Symmetrie sind somit zwei Elemente maßgeblich, die sich mit den Termsymbolen ausdrücken lassen: Eine Spiegelebene σ_{el} , die durch die Kernverbindungsachse verläuft und eine Inversion i_{el} durch das Symmetriezentrum. Für die Symmetrie von ψ_{el} ist dann entscheidend, ob das Molekül bezüglich der beiden Symmetrieeoperationen symmetrisch oder antisymmetrisch ist.

Bei Raumtemperatur und darunter sind wie bei ψ_{vib} in den meisten Fällen jeweils nur die Grundzustände besetzt, daher ist für diese Fälle das Termsymbol des Grundzustandes von Bedeutung. Wie bei der Schwingung muss bei signifikanter Besetzung angeregter Zustände aber selbstverständlich auch deren Symmetrie beachtet werden. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Magnetresonanzspektroskopie elektronisch angeregter Zustände, allerdings sind aufgrund von Lebensdauer und Empfindlichkeit meist nur ESR-Untersuchungen möglich. Ferner müssen dabei wiederum die Symmetrien der anderen Anteile der Gesamtwellenfunktion beachtet werden, was zur elektronenspektroskopischen Unterscheidung von

ⁱ Asymmetrische oder unsymmetrische Schwingungen werden sogar in renommierten Lehrbüchern oft fälschlicherweise als antisymmetrisch bezeichnet[19] Die Bedingungen für Antisymmetrie sind jedoch nicht erfüllt (s. Kapitel 3.1).

Spinisomeren führt, insbesondere die des $^1\text{H}_2$ wurden eingehend untersucht[47].ⁱ Als Beispiele homonuklearer zweiatomiger Moleküle werden die elektronischen Wellenfunktionen und ihre Symmetrien besetzter Zustände von H_2 und O_2 beschrieben:

Der erste angeregte Zustand führt bei Wasserstoff bereits zur Dissoziation, bei Sauerstoff ist er metastabil und symmetrisch. Die Elektronen sind dort gepaart, was zu einem diamagnetischen elektronischen Singulettzustand führt, der 92 kJ/mol energiereicher ist als der paramagnetische Tripletgrundzustand.ⁱⁱ Aufgrund des „Spinverbots“ ist die Lebensdauer verhältnismäßig lang, im Gas erfolgt die Relaxation durch Elektronenaustausch ohne Spinumkehr zweier $^1\text{O}_2$ -Moleküleⁱⁱⁱ zu zwei $^3\text{O}_2$ -Molekülen, wobei Licht der Wellenlänge 633 nm frei wird. Da dies die doppelte Anregungsfrequenz ist, läge der Übergang eines Einzelmoleküls somit noch im IR-Bereich ($2 \cdot 10^{14}$ Hz), was für ein elektronisch angeregtes Niveau einer vergleichsweise niedrigen Energie entspricht. Bei 298 K befindet sich im thermischen Gleichgewicht nach Boltzmann dennoch nur eines von 10^{15} Molekülen im ersten angeregten Zustand, daher genügt die Betrachtung des Grundzustands.

Alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen wie isotopenreines H_2 oder N_2 besitzen das Termsymbol $^1\Sigma_g^+$. Man kann daraus ableiten, dass sich die elektronische Wellenfunktion des Moleküls symmetrisch bezüglich der Inversion (g) und der Spiegelung (+) verhält. Mit den Vertauschungsoperatoren $\hat{\sigma}$ für die Spiegelung und \hat{i} für die Inversion ergibt sich:

$$\hat{\sigma} \hat{i} \psi_{el} = \psi_{el} \quad (18 \text{ a})$$

Sauerstoff hat nicht abgeschlossene Schalen, sein Grundzustandstermsymbol lautet $^3\Sigma_g^-$. Folglich ist es symmetrisch bezüglich der Spiegelebene, aber antisymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums. Insgesamt führt also eine Elektronenvertauschung zu einem Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion:

$$\hat{\sigma} \hat{i} \psi_{el} = -\psi_{el} \quad (18 \text{ b})$$

Beim Diwasserstoff ist der elektronische Grundzustand symmetrisch, beim Disauerstoff antisymmetrisch, was weitreichende Konsequenzen auch auf die Kernspinsymmetrie hat.

ⁱ Bei der Literaturangabe handelt es sich um eine Zusammenfassung zahlreicher Veröffentlichungen.

ⁱⁱ Die Multiplizitäten beziehen sich hier auf die Elektronen und nicht auf die Kerne.

ⁱⁱⁱ Die hochgestellte Zahl bedeutet hier nicht Isotopenmasse, sondern Multiplizität des Elektronenspins.

4.1.6 Anteil des Kernzustands

Der Quantenzustand der Atomkerne, bzw. seine beschreibende Wellenfunktion, setzt sich aus den Zuständen der einzelnen Nukleonen zusammen und ist beispielsweise für die Mößbauer-Spektroskopie von Bedeutung. Eigendreh- und Bahndrehimpulse der Nukleonen koppeln zum Gesamtspin des Kernzustandes. Dieser und die kombinierten Kernspinzustände im Molekül wurden bereits mit ψ_{ns} beschrieben (s. o.). Die Symmetrie der Wellenfunktion des Einzelkerns wird im Allgemeinen bezüglich Spiegelung am Kernmittelpunkt angegeben. Für Deuterium gibt es beispielsweise neben dem stabilen Zustand mit parallel ausgerichteten Nukleonenspins (Gesamtspin eins)ⁱ einen angeregten Zustand, bei dem die Spins der beiden Nukleonen antiparallel ausgerichtet sind, woraus ein Gesamtspin null resultiert; die Analogie zum $^1\text{H}_2$ -Molekülspin ist offensichtlich. Die Parawasserstoff-analoge antiparallele Orientierung der Nukleonenspins im Deuteron ist etwa 10^{11} kJ/mol energiereicher, die Lebensdauer liegt weit unterhalb der NMR-Zeitskala.

Bis auf wenige Ausnahmen (z. B. die NMR-aktiven Kerne ^{100}Ag und ^{201}Pb) sind aber angeregte Kernzustände derart instabil, dass sie mittels NMR-Spektroskopie nicht detektierbar sind. Für ein Molekül ist aber ohnehin lediglich entscheidend, ob sich die beiden symmetrieverknüpften Kerne im selben Zustand befinden, dann ist die Wellenfunktion des Moleküls symmetrisch bezüglich Vertauschung der Kerne, oder nicht, dann ist sie asymmetrisch (nicht antisymmetrisch) wie eine asymmetrische Schwingung. Aufgrund der Instabilität angeregter Zustände kann man aber stets davon ausgehen, dass sich Kerne im Grundzustand befinden und dieser Anteil der Wellenfunktion des Moleküls symmetrisch ist. In dem meisten (wenn nicht in allen) Abhandlungen über die Molekülsymmetrie wird dieser Teil wie der Translationsanteil stillschweigend vernachlässigt, was aufgrund der Gesamtstatistik der Moleküle nicht zulässig ist (s. o.). Daher wird dieser Anteil hier zumindest erwähnt und seine Symmetrie in Betracht gezogen.

ⁱ Obwohl sich Proton und Neutron unterscheiden, sind ihre Spins ununterscheidbar. Deshalb ergibt sich eine analoge Singulett-/Triplettsymmetrie

4.2 SYMMETRIE DER MOLEKÜLWELLENFUNKTION

Die Gesamtsymmetrie von Ψ ergibt sich als Produkt der Symmetrien der einzelnen Anteile. Dabei bedeutet antisymmetrisch das Vorzeichen „minus“ und symmetrisch „plus“. Entscheidend ist letztendlich nur, wie viele Anteile antisymmetrisch sind. Wenn eine ungerade Anzahl einzelner Anteile antisymmetrisch ist, ist auch Ψ antisymmetrisch, wie für ein Fermionensystem gefordert. In einem Bosonensystem muss eine gerade Anzahl einzelner Anteile negativ sein. Die Symmetrien der intramolekularen Anteile kann man unter Verwendung der oben eingeführten Operatoren mathematisch zusammenfassen:

$$\hat{P}\Psi(D_{\infty h}) = (\hat{\sigma} \hat{i} \psi_{el}) \cdot (\hat{C}_2 \psi_{rot}) \cdot (\hat{P} \psi_{ns}) \cdot \psi_{trans} \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{nuc} \quad (19 \text{ a})$$

Setzt man in dieser Gleichung die Anteile ψ_{trans} , ψ_{vib} und ψ_{nuc} als symmetrisch voraus, was einer Multiplikation mit eins gleichkommt, so erhält man:

$$\hat{P}\Psi(D_{\infty h}) = (\hat{\sigma} \hat{i} \psi_{el}) \cdot (\hat{C}_2 \psi_{rot}) \cdot (\hat{P} \psi_{ns}) \quad (19 \text{ b})$$

Im Normalfall (unter Normalbedingungen) sind nur die Symmetrien der besetzten Zustände von ψ_{ns} und ψ_{rot} sowie die Symmetrie des Grundzustands der Elektronenfunktion maßgebend für die Gesamtsymmetrie, alle anderen Anteile sind symmetrisch. Wenn also die Gesamtsymmetrie vorgegeben ist, kann man mit Kenntnis der Symmetrie des elektronischen Grundzustands nun eindeutig auf die Symmetriekorrelation von Kernspin- und Rotationszuständen schließen, ob die Symmetrien von ψ_{ns} und ψ_{rot} also gleich sind oder ob sie sich unterscheiden, bzw. ob $\psi_{ns} \cdot \psi_{rot}$, welches noch mit der Symmetrie von ψ_{el} multipliziert wird, symmetrisch oder antisymmetrisch ist. Die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion kann man aus dem Termsymbol ersehen, sie ist für H_2 symmetrisch und für O_2 antisymmetrisch. Damit erhält man:

$$H_2: \hat{P}\Psi(^1H_2) = (\hat{C}_2 \psi_{rot}) \cdot (\hat{P} \psi_{ns}) \quad (20 \text{ a})$$

$$O_2: \hat{P}\Psi(^1H_2) = -(\hat{C}_2 \psi_{rot}) \cdot (\hat{P} \psi_{ns}) \quad (20 \text{ b})$$

Wenn der elektronische Grundzustand symmetrisch ist, ist bei Fermionensystemen das Parakernspinisomer mit geraden Rotationsquantenzahlen verknüpft, bei Bosonensystemen das Orthoisomer. Dies ist bei den verschiedenen homonuklearen Diwasserstoffmolekülen der Fall. Ist der elektronische Grundzustand antisymmetrisch, ist es genau umgekehrt, wie beim Disauerstoff. Deshalb kann für $^{17}O_2$ die durchaus überraschende Vorhersage getroffen werden, dass in diesem Fermionensystem die Symmetrien von ψ_{ns} und ψ_{rot} gleich sind und

die Orthoform die energieärmere ist.ⁱ Dies ist allemal von theoretischem Nutzen. Mit diesem Hintergrund kann man beispielsweise Anreicherungsverfahren von Spinisomeren planen und Vorhersagen über das Signalmuster von NMR-Signalen bei Reaktionen mit spinpolarisierten Molekülen treffen. Für Reaktionen mit spinpolarisiertem normalem Parawasserstoff ist dies die Grundlage der PHIP-Methode, mit kernspinangereichertem Orthodeuterium die des ODIP-Verfahrens. Beide setzen eine paarweise Übertragung von entsprechend spinangereichertem Wasserstoff als Spezialfall der Hydrierung voraus.ⁱⁱ Auch Reaktionen mit Sauerstoffpaaren sind in der Chemie weit verbreitet. Peroxidierungen mit $^{17}\text{O}_2$ in kernspinangereichertem Zustand als Ausgangssubstanz und Folgereaktionen könnten unmittelbar nach der chemischen Reaktion Kernspinhyperpolarisation zeigen und daher eine neue analoge Methode darstellen, um einerseits die Reaktionsmechanismen zu untersuchen und andererseits die Theorie zu überprüfen. Dass O_2 aufgrund der ungepaarten Elektronen stark paramagnetisch ist und im Magnetfeld aufgrund dessen verschiedene Übergänge möglich sind, kann man sich entweder als zusätzliche Informationsquelle zunutze machen oder umgehen, indem man die Versuche unter ALTADENA-Bedingungen durchführt (Überführung der Probe ins Hochfeld *nach* der Hydrierreaktion im Erdmagnetfeld oder im Nullfeld)[32], so dass im Magnetfeld nur noch wenig molekularer Sauerstoff vorhanden ist.

In $^{16}\text{O}_2$ und in C^{16}O_2 sowie in $^{18}\text{O}_2$ und in C^{18}O_2 besitzen die symmetrieverknüpften Kerne keinen Kernspin, ψ_{ns} ist symmetrisch und die Symmetrie von ψ_{rot} ist fix. Man kann anhand der Symmetrie von ψ_{el} eindeutig auf die Symmetrie von ψ_{rot} schließen. Die elektronischen Wellenfunktionen der Grundzustände sind in CO_2 symmetrisch, in O_2 antisymmetrisch, was zur Folge hat, dass in CO_2 lediglich Rotationszustände mit gerader Quantenzahl besetzt sind und in O_2 Rotationszustände mit ungerader Quantenzahl und dass bei gleicher Temperatur in $^{16}\text{O}_2$ nur halb so viele Rotationsübergänge besetzt sind wie in $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ und in C^{16}O_2 halb so viele wie in $\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ oder auch in N_2O [35] Dies lässt sich anhand der Lage und der Abstände der Linien im Raman-Spektrum beobachten.

ⁱ Hier wird der energetischen Betrachtung schon vorgegriffen.

ⁱⁱ Parawasserstoff kann unter bestimmten Umständen Kernspinhyperpolarisation auch bei einem Transfer erzeugen, der nicht paarweise erfolgt.

5 Energetische Betrachtung

Bislang wurde ein einzelnes Molekül als System aus Fermionen oder Bosonen betrachtet, die nach der entsprechenden Statistik auf die Energieniveaus verteilt wurden (s. Kapitel 3.6). Für eine makroskopische Menge eines Gases dieser Moleküle ist die Gesamtenergie im Gleichgewicht durch die Temperatur vorgegeben, sie verteilt sich auf die verschiedenen Freiheitsgrade. Bei der Translation ist $\Delta E \ll kT$, außerdem gibt es viel mehr Zustände als Teilchen. Deshalb verteilen sich die Teilchen quasikontinuierlich so auf die Zustände, dass jedes Teilchen ein Niveau besetzt. Wie erläutert geht die anzuwendende Statistik daher in die Boltzmann-Verteilung über, die wegen der großen Translationszustandssumme auf die anderen Freiheitsgrade angewendet werden darf:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (21)$$

$\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ ist das Besetzungsverhältnis zwischen zwei benachbarten Energieniveaus mit dem Abstand ΔE , aus der die thermische Polarisierung berechnet werden kann, die zur Intensität eines Übergangs proportional ist (s. Gleichung (3)). Ist dieser Abstand sehr viel größer als kT , so wird der Exponentialterm in der Verteilung und damit auch das Besetzungsverhältnis sehr klein und es ist fast ausschließlich der energieärmere Zustand besetzt. Daher sind unter normalen Bedingungen bei den Freiheitsgraden Kernanregung, elektronische und vibratorische Anregung im Allgemeinen annähernd ausschließlich die Grundzustände besetzt, weil die Energie nicht ausreicht, angeregte Zustände signifikant zu bevölkern. Die Energie verteilt sich damit neben der Translation, die ja als Energiekontinuum aufgefasst werden kann, nur auf die in ihrer Zahl begrenzten Kernspin- und Rotationszustände.

5.1 KERNSPINZUSTÄNDE

Man unterscheidet Wechselwirkungen zwischen den Spins („Kopplungen“), bei denen das magnetische Moment des einen Kerns einen energetischen Einfluss auf die Orientierung des anderen Kerns hat und die näherungsweise unabhängig von einem äußeren Feld sind, von den Zeeman-Wechselwirkungen, deren Stärke der Flussdichte eines externen Magnetfeldes proportional ist. Insgesamt gibt es $(2I_{\text{Atom}} + 1)^2$ Kernspinzustände, die bei Abwesenheit eines Magnetfeldes teilweise entartet sind, weil unterschiedliche Orientierungen im Raum nur bei Anwesenheit eines Magnetfeldes eine unterschiedliche Energie

besitzen. Ohne Magnetfeld unterscheiden sich nur die $(2I_{\text{Atom}} + 1)$ Zustände unterschiedlicher relativer Orientierung. Die genannten Wechselwirkungen können getrennt beschrieben werden.

5.1.1 Wechselwirkungen ohne B_0 -Feld

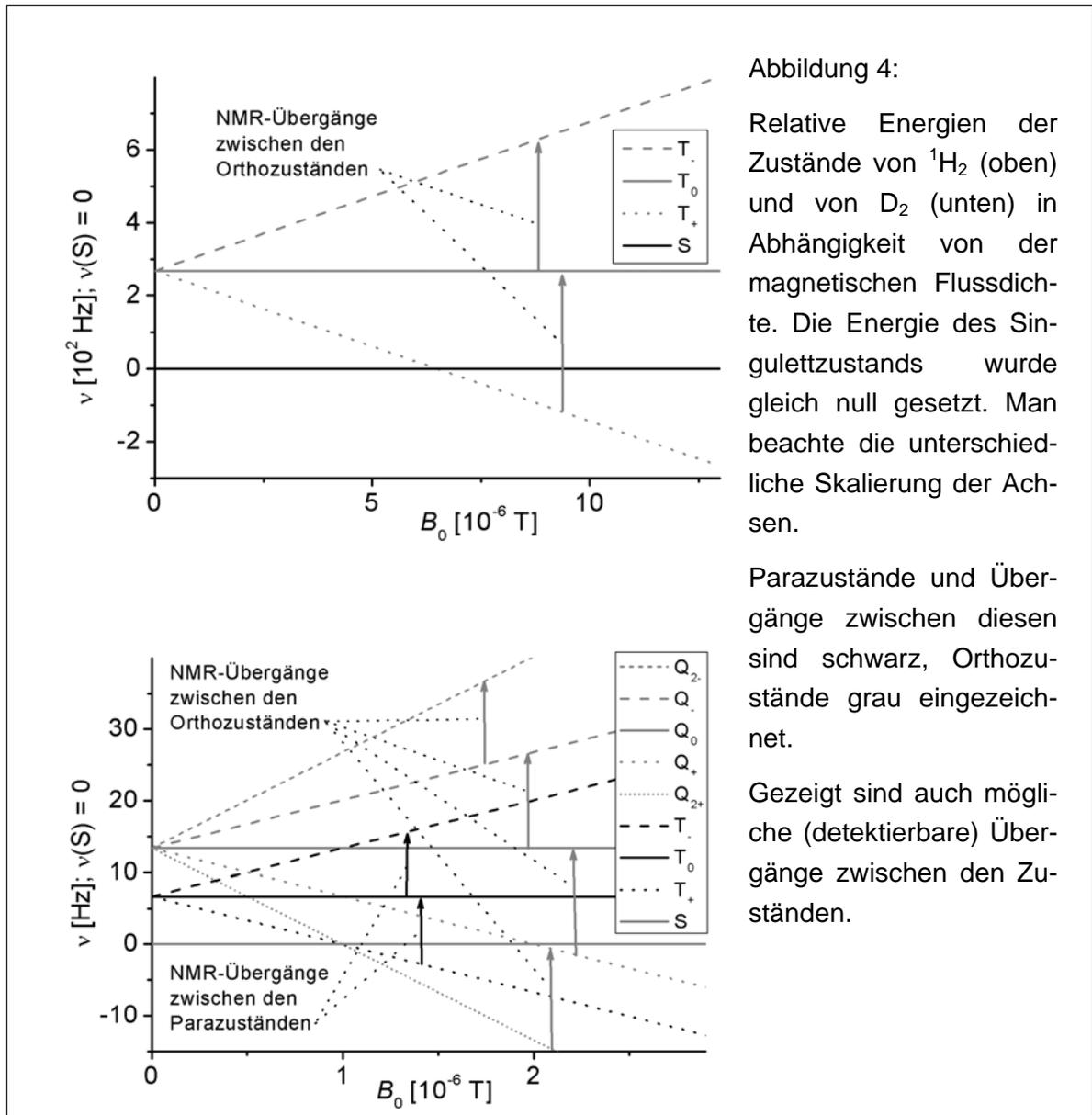
In einem Molekül mit zwei symmetrieverknüpften Kernen ist bei Abwesenheit eines Magnetfeldes die Zahl der möglichen Kernspinzustände unterschiedlicher Energie $(2I_{\text{Atom}} + 1)$. Der Abstand zwischen den nicht entarteten Niveaus entspricht dabei der Kopplungskonstante, die man in einem System aus Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ auch als Spinpaarungsenergie interpretieren kann. Ist die Kopplungskonstante positiv, so ist die antiparallele Ausrichtung der Kernspins (ψ_{ns} antisymmetrisch) energetisch günstiger, demgemäß ist eine antiparallele relative Orientierung zweier Stabmagnete günstig.¹ Es gibt verschiedene Kopplungsmechanismen, im Allgemeinen überwiegen die skalaren Kopplungen, die über Bindungselektronenpaare vermittelt werden und die man mit dem Symbol ${}^n J_{X,Y}$ bezeichnet.

Dabei ist n die Zahl der Elektronenpaare, über die die Wechselwirkung vermittelt wird, X und Y sind die Kerne. ${}^1 J$ -Kopplungskonstanten sind stets positiv und liegen im Bereich von 10^1 bis 10^2 Hz. Bei molekularem Protium ist ${}^1 J_{\text{H,H}}$ beispielsweise + 276 Hz, was einer Energiedifferenz von $\Delta E = h\nu = 10^{-10}$ kJ/mol entspricht, um die Parawasserstoff (Singulettzustand) günstiger ist als Orthowasserstoff (Tripletzustände). Dass man diese Kopplung jedoch im normalen NMR-Spektrum nicht sieht, liegt an der magnetischen Äquivalenz der beiden Kerne (vgl. Kapitel 11). Das magnetogyrische Verhältnis des D_2 ist mit $4,11 \cdot 10^7$ Hz/T um den Faktor 6,42 geringer als das des ${}^1\text{H}_2$. Da zwei Deuteronen an der Kopplung beteiligt sind, ist die Kopplungskonstante um den Faktor $(6,42)^2 = 41,2$ kleiner, sie beträgt ${}^1 J_{\text{D,D}} = +6,7$ Hz.

¹ Das Bild der antiparallelen Stabmagnete birgt Probleme bei der Erklärung für Systeme mit Spin $> \frac{1}{2}$ (vgl. Kapitel 4.1.2.2).

5.1.2 Wechselwirkungen im B_0 -Feld

Legt man ein statisches Magnetfeld an, spalten die entarteten Energieniveaus in energetisch unterscheidbare Kern-Zeeman-Niveaus auf, ΔE ist proportional zu der Flussdichte B_0 des Feldes und zum magnetogyrischen Verhältnis γ (s. Gleichung (3) und Abbildung 4).



Für Protium ist $\gamma = +2,675 \cdot 10^8 \text{ Hz/T}$, was beim $^1\text{H}_2$ zu einer feldabhängigen Absenkung des $|T_+\rangle$ -Zustands und zu einer entsprechenden Erhöhung des $|T_-\rangle$ -Zustands führt, während der $|T_0\rangle$ -Zustand und der $|S\rangle$ -Zustand energetisch unverändert bleiben. Da die Ab-

senkung und die Erhöhung denselben Betrag haben, besitzen die beiden möglichen Einquantenübergänge bei Symmetrieerhaltung ($|T_+\rangle \rightarrow |T_0\rangle$ und $|T_0\rangle \rightarrow |T_-\rangle$) dieselbe Frequenz und man sieht von Orthowasserstoff eine Linie im NMR-Spektrum, Parawasserstoff ist hingegen NMR-inaktiv. Ab einer Feldstärke von $6,5 \cdot 10^{-6}$ T ist der $|T_+\rangle$ -Zustand energieärmer als der Singulettzustand. Das ist etwa $\frac{1}{8}$ der Stärke des Erdmagnetfeldes in unseren geografischen Breiten (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ T), damit ist dieser Zustand – magnetisch betrachtet – der Grundzustand. Die Zeeman-Wechselwirkungⁱ ist also auch bei schwachen Feldern größer als die Spin-Spin-Kopplung, damit gibt es im Energieniveaudiagramm verschiedene *Gruppen* von Energieniveaus. Innerhalb dieser Gruppen haben alle Systeme dieselbe F_z -Quantenzahl. Konkret wird dies in Kapitel 7.3 behandelt.

Aufgrund des magnetogyrischen Verhältnisses des Deuteriums ist dessen Feldabhängigkeit der Lage der Energieniveaus um den Faktor 6,42 geringer als bei $^1\text{H}_2$ (s. Abbildung 4). Weil aber die Kopplungskonstante um einen weiteren Faktor 6,42 kleiner ist (s. o.), kreuzen sich der $|S\rangle$ - und der $|T_+\rangle$ -Zustand bereits bei $1 \cdot 10^{-6}$ T (etwa $\frac{1}{25}$ des Erdmagnetfeldes). Aufgrund der Feldabhängigkeit der Energie der Quintettzustände kreuzt der $|Q_{2+}\rangle$ -Zustand den $|S\rangle$ - und den $|T_+\rangle$ -Zustand in demselben Punkt, ab dieser Flussdichte ist er der energieärmste; der magnetische Grundzustand ist damit ebenfalls ein Orthozustand. Da sowohl die Ortho- als auch die Paradeuteriumzustände im Magnetfeld aufspalten, sind von $^2\text{H}_2$ beide Spinisomere (und aller anderen symmetrischen Systeme mit $I > \frac{1}{2}$) NMR-aktiv. Aufgrund des Isomerenverhältnisses und aufgrund unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten, ist die Linie des Orthoisomers jedoch intensiver[48]. Dennoch haben alle Übergänge beider Isomere dieselbe Frequenz und man sieht nur eine Linie. Nichtsdestoweniger kann man Ortho- von Paradeuterium NMR-spektroskopisch unterscheiden. Dies gelingt aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeiten[43] oder mit einer Pulssequenz, die als Doppelquantenfilter wirkt[49]. Auch anisotrope Kopplungen in Flüssigkristallen können Spinisomere unterscheidbar machen[50].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde überwiegend bei 4,7 T gearbeitet, der Abstand der Energieniveaus liegt für Protonen bei etwa 10^{-4} kJ/mol, was einer Übergangsfrequenz von $2 \cdot 10^8$ Hz entspricht, für Deuteronen ist die Energiedifferenz und die Übergangsfrequenz dementsprechend um den Faktor 6,42 geringer.

ⁱ Gemeint ist nicht der ebenfalls feldabhängige Einfluss der chemischen Verschiebung.

5.1.3 Kernspinwechselwirkungen im Vergleich zu kT

Bei 298 K ist $N_A kT = 2,3$ kJ/mol und damit um vier Größenordnungen größer als die Abstände der Kernspinenergieniveaus der Protonen im Magnetfeld und um weitere sechs Größenordnungen gegenüber der Spinpaarungsenergie. Bei Deuteronen ist der Unterschied um eine weitere Größenordnung größer. In den derzeit leistungsfähigsten Geräten herrscht ein Feld, das zur fünffachen Flussdichte des im Rahmen der Arbeit verwendeten Magneten führt. Der Unterschied ist weniger als eine Größenordnung, deshalb führen die hier gemachten Näherungen qualitativ zum selben Ergebnis. Nach der Boltzmann-Verteilung sind die vorhandenen Energieniveaus annähernd gleich besetzt und die Zustandssumme ist temperaturunabhängig. Die Gleichgewichtspolarisation P_{th} (s. Gleichungen (2) und (3)) hat für Protonen bei 298 K und 4,7 T den Wert $1,6 \cdot 10^{-5}$ und für Deuteronen $2,5 \cdot 10^{-6}$.

5.2 ROTATIONSZUSTÄNDE

Die rotatorische Energie ist durch die Faktoren Masse der Atomkerne und deren Abstand vom Molekülschwerpunkt bestimmt, die zur Rotationskonstante B zusammengefasst werden (die wiederum mit der magnetischen Flussdichte nur den Buchstaben gemein hat). Im Gegensatz zu den Kernspinzuständen ist die Anzahl der Rotationszustände nicht begrenzt, die Zustandssumme hängt hier von der Temperatur ab. Angeregte Zustände sind $(2J + 1)$ -fach entartet (s. Kapitel 4.1.3). Die Rotationsenergie ist wie in der klassischen Physik proportional zum Quadrat des Drehmoments \vec{L} , die Abstände zwischen den Niveaus kann man für einen starren Rotator einfach berechnen. Diese Berechnung kann bei symmetrischen Molekülen weiter vereinfacht werden, wenn die Molekülsymmetrie mit einbezogen wird. In allen Molekülen der Symmetrie $D_{\infty h}$ ist dieser Abstand:

$$\Delta E ((J - 1) \rightarrow J) = 2\pi c B \vec{L}^2 = hcBJ(J + 1) \quad (22)$$

Man erkennt, dass mit steigender Rotationsquantenzahl J der Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus zunimmt (s. auch Abbildung 3). Aus der Größe der beiden Naturkonstanten h (Plancksches Wirkungsquantum) und c (Vakuumlichtgeschwindigkeit) und der Stoffkonstanten B kann man nun die Beträge von ΔE errechnen.

Für die möglichen Diwasserstoffmoleküle der stabilen Isotope sowie für $^{16}\text{O}_2$ und $^{17}\text{O}_2$ sind in Tabelle 1 die Rotationskonstanten und die Übergangsfrequenzen für (teilweise hypothetische) Übergänge zwischen den beiden untersten Rotationsniveaus angegeben,

außerdem die Frequenzen für die energieärmsten erlaubten Übergänge.ⁱ Die Angabe einer Frequenz wurde gewählt, weil in der Spektroskopie im Allgemeinen Frequenzen angegeben, bzw. ermittelt werden. Bei der Ermittlung der Polarisation wird die Energiedifferenz benötigt, sie wird mit kT verglichen. Daher sind hier beide Größen angegeben. Anhand der Werte in der Tabelle wird deutlich, dass die Energie der Rotationsanregung in derselben Größenordnung wie kT bei Raumtemperatur liegt. Durch eine Veränderung von T kann man deshalb die Rotationspolarisation signifikant verändern.

Molekül	¹ H ₂	² H ₂	HD	¹⁶ O ₂	¹⁷ O ₂
Rotationskonstante B [m ⁻¹] ⁱ	6086 ⁱⁱ	3045 ⁱⁱ	4564 ⁱⁱ	145 ⁱⁱ	136 ^{iv}
ΔE ($(J=0) \rightarrow (J=1)$) [kJ · mol ⁻¹] ($/[\cdot 10^{12}$ Hz])	1,46 (/3,65)	0,73 (/1,83)	1,09 (/2,74)	0,035 (/0,087)	0,033 (/0,082)
ΔE ($(J=0) \rightarrow (J=2)$) [kJ · mol ⁻¹] ($/[\cdot 10^{12}$ Hz])	4,37 (/10,95) (/10,65 ⁱⁱⁱ)	2,18 (/5,48)	3,28 (/8,21)	0,173 (/0,433)	0,098 (/0,245)

Tabelle 1:

Rotationskonstanten und Rotationsenergieniveaudifferenzen zweiatomiger Moleküle.

Hellgraue Unterlegung: Die Übergänge sind verboten oder das Niveau ($J=1$) existiert nicht, die Werte sind rein hypothetisch.

Dunkelgraue Unterlegung: Die Energiedifferenz und die Frequenz entsprechen dem Übergang ($J=1$) \rightarrow ($J=3$). Die nicht gekennzeichneten Werte wurden berechnet. Die Werte in Klammern sind Frequenzen, die Werte darüber Energien.

ⁱ Obwohl es üblich ist, die Rotationskonstanten in [cm⁻¹] anzugeben, wird hier die SI-Einheit verwendet.

ⁱⁱ Quelle: [51].

ⁱⁱⁱ Wert gemessen, Quelle: [46].

^{iv} Berechnet aus den Werten für B anderer Isotope mit Korrekturfaktor für die Atommasse.

ⁱ In homonuklearen zweiatomigen Molekülen entsprechen je nach Symmetrie die Übergänge ($J=0$) \rightarrow ($J=2$) oder ($J=1$) \rightarrow ($J=3$) den energieärmsten, die erlaubt sind. Die Übergänge ($J=0$) \rightarrow ($J=1$) und ($J=1$) \rightarrow ($J=1$) sind verboten, weil sich dort die Symmetrie ändern würde.

6 Symmetrie und Energie

6.1 NÄHERUNG FÜR DIE ENERGIE

Beim Vergleich der Rotations- mit der Spinpaarungsenergie fällt auf, dass sich die betrachteten Energieniveaudifferenzen um zehn Größenordnungen unterscheiden. Auch die Zeeman-Wechselwirkungen bei NMR-üblichen Flussdichten liegen vier Größenordnungen unter den Rotationsniveaudifferenzen. Wenn in symmetrischen Molekülen die prinzipiell annähernd gleichbesetzten Kernspinniveaus nun strikt mit den Rotationsniveaus verknüpft sind, kann man den Energieunterschied zweier Spinisomere sowohl mit als auch ohne Magnetfeld in guter Näherung auf die Rotationsenergie reduzieren und die um Größenordnungen kleineren Kernspinwechselwirkungen vernachlässigen. Für $^1\text{H}_2$ sind die Verhältnisse in Abbildung 5 gezeigt. Der Name der Spinisomere (Ortho oder Para) leitet sich zwar von der Kernspinquantelung ab, die auch für das Hochtemperaturverhältnis ursächlich ist, aber der energetische Unterschied basiert auf der Rotationsenergie. Die untersten Rotationsniveaus mit ihren Rotations- und Kernspinentartungen der stabilen Diwasserstoffmoleküle sind in Abbildung 3 veranschaulicht.

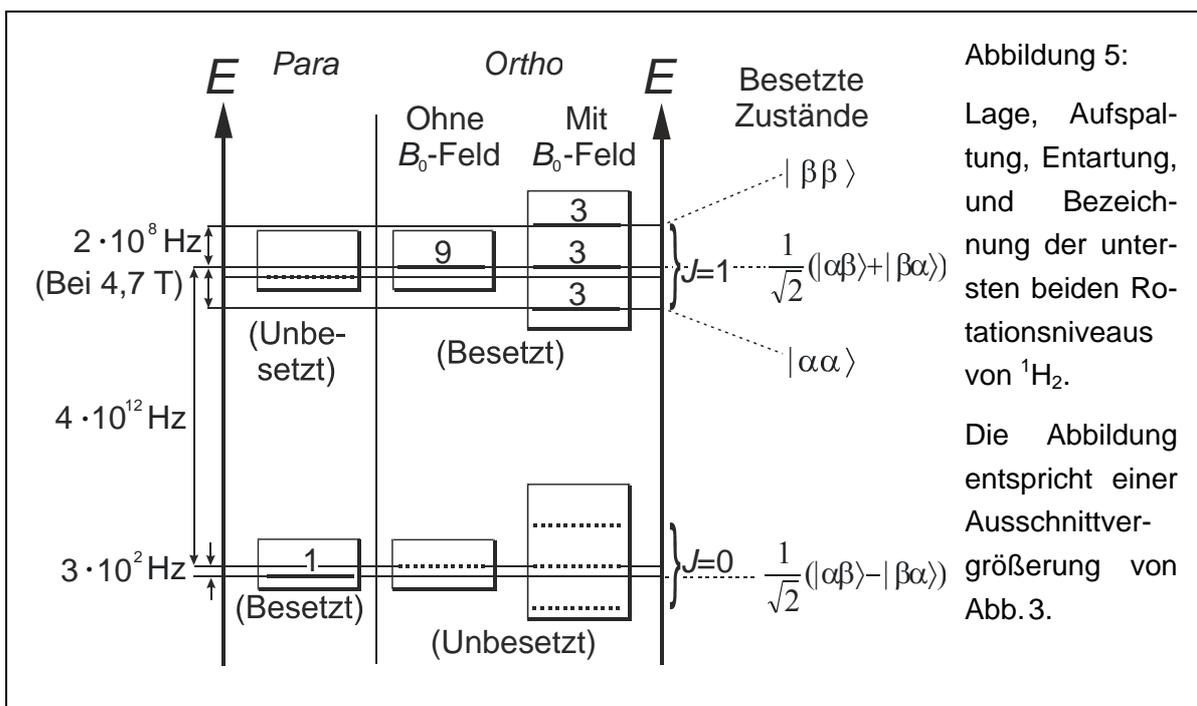


Abbildung 5: Lage, Aufspaltung, Entartung, und Bezeichnung der untersten beiden Rotationsniveaus von $^1\text{H}_2$. Die Abbildung entspricht einer Ausschnittvergrößerung von Abb. 3.

Um die Besetzung und den energetischen Abstand der Rotationsenergieniveaus experimentell zu ermitteln, eignet sich Mikrowellenspektroskopie. Aus den Auswahlregeln ergibt sich, dass Moleküle für normale Rotationsspektren ein Dipolmoment besitzen müssen. Diese Voraussetzung ist für Moleküle mit der Symmetrie $D_{\infty h}$ im vibratorischen Grundzustand nicht gegeben, Ausnahme ist das magnetische Dipolmoment paramagnetischer Moleküle wie O_2 , was zu speziellen Auswahlregeln führt, die hier aber nicht behandelt werden. Diese linearen Moleküle sind aber (im Gegensatz zu sphärischen Molekülen wie CH_4) anisotrop polarisierbar, was eine Voraussetzung für Raman-Aktivität ist, deshalb eignet sich für deren Analyse die Rotations-Raman-Spektroskopie. Die Auswahlregel besagt in diesem Falle, dass sich die Rotationsquantenzahl beim Übergang um den Betrag 2 ändern muss ($\Delta J = \pm 2$). Daraus wird ersichtlich, dass sich die Symmetrie von ψ_{rot} dabei nicht ändert und deshalb auch nicht die Symmetrie der anderen Anteile, es findet also bei der Raman-Anregung symmetrischer Moleküle keine Ortho-Para-Isomerisierung statt.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zur Besetzung des jeweiligen Zustands. Die Stokes-Linien spiegeln deshalb die Besetzung wider, da im Gegensatz zu den Anti-Stokes-Linien Übergänge aus dem Zustand $J = 0$ erlaubt sind, der immer besetzt ist.

6.2 BEISPIELE

Jeweils für die zweiatomigen Moleküle der beiden stabilen Wasserstoffisotope (1H_2 , 2H_2 und HD) und für zwei homonukleare Sauerstoffmoleküle (Isotope der Masse 16 und 17) ist in Abbildung 6 unter Beachtung von Rotations- und Spinentartung die Besetzung der untersten Rotationsenergieniveaus bei 298 K gezeigt. Die Simulationen basieren auf den bekannten Symmetrien der verschiedenen Anteile der Wellenfunktion, auf den in Tabelle 1 angegebenen Rotationskonstanten und auf der Boltzmann-Verteilung für die Besetzung der Molekülrotationsniveaus. Sie entsprechen auch den Stokes-Linien simulierter Rotations-Raman-Spektren. Der Wert für die jeweilige Besetzung ergibt sich daraus, dass sie für $J = 0$ gleich eins gesetzt wird. Durch diese Normierung erhält man die Rotationszustandssumme, wenn man über alle J summiert. Man erkennt, dass sich diese für die verschiedenen Moleküle erheblich unterscheidet.

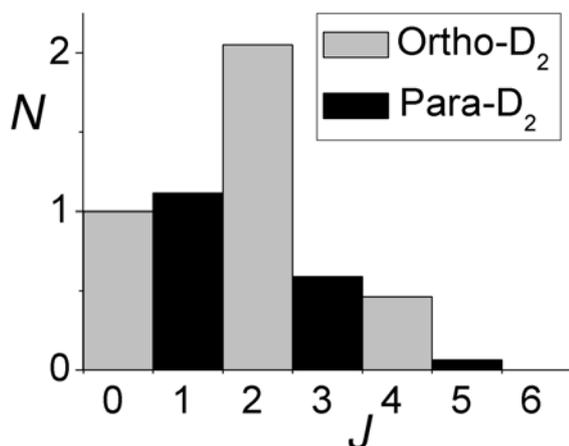
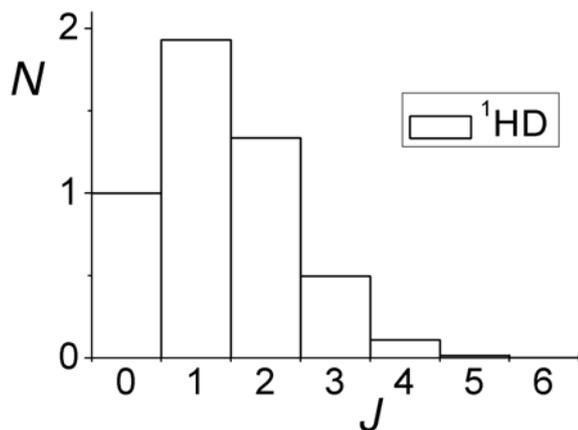
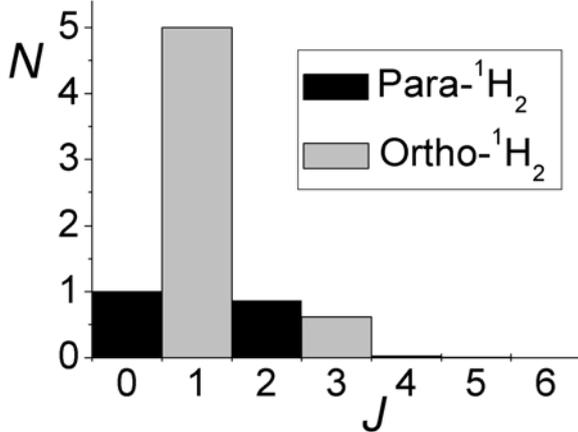


Abbildung 6:

Relative Besetzung der untersten sieben Rotationsniveaus ($J=0$ bis $J=6$) der Wasserstoffmoleküle der stabilen Isotope bei 298 K nach der Boltzmann-Verteilung.

Die Besetzungszahl des Niveaus $J=0$ ist auf eins normiert. Die Zustände des Paraisomers sind schwarz, die des Orthoisomers grau.

Oben: $^1\text{H}_2$: Gerade J gehören zum Paraisomer.

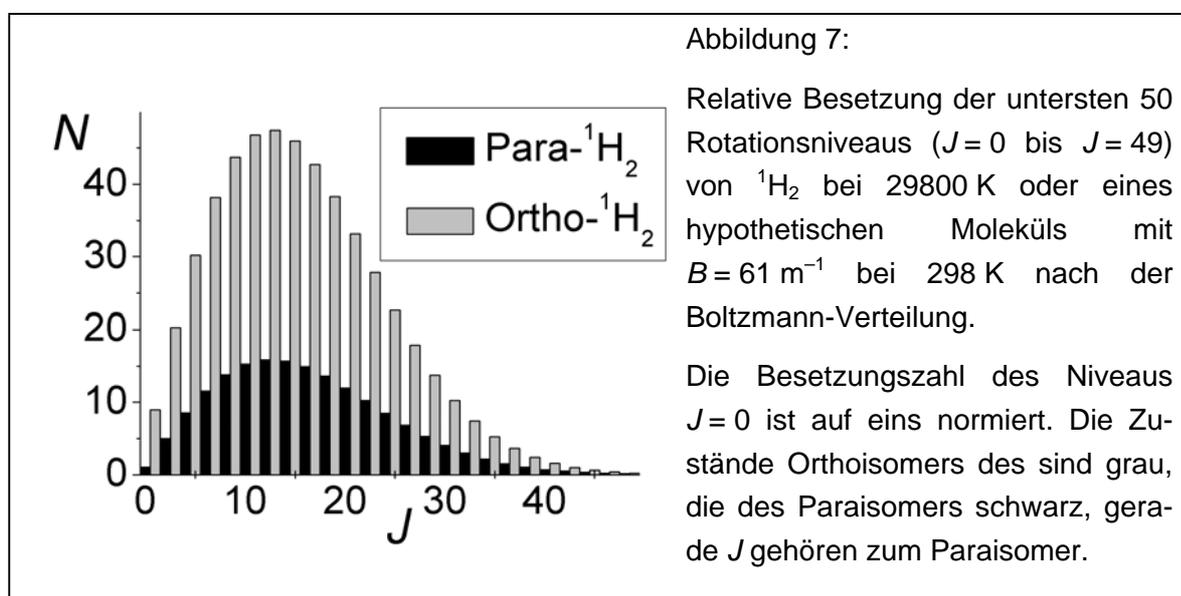
Mitte: $^1\text{H}^1\text{H}$: Es gibt keine Spinisomerie, die Balken für die Zustände sind transparent.

Unten: $^2\text{H}_2$: Gerade J gehören zum Orthoisomer.

6.2.1 $^1\text{H}_2$ (und $^3\text{H}_2$):

Man erkennt ein Gemisch der beiden Spinisomere. Das eine Isomer besetzt die geraden Rotationsquantenzahlen, das andere die Ungeraden. Im vorliegenden Fermionensystem ergibt sich für alle geraden J ein antisymmetrischer Kernspinanteil. Der energieärmste Zustand ist durch $J = 0$ charakterisiert, weil die Energie des Systems durch die Rotation bestimmt wird. Deshalb – und nicht wegen des Kernspinzustands – ist normaler Parawasserstoff energieärmer. Das Ortho-/Para-Verhältnis bei $I_{\text{Atom}} = \frac{1}{2}$ ist 3 : 1. Dieses Verhältnis wird bei höheren Temperaturen erreicht, wenn angeregte Zustände beider Isomeren signifikant besetzt sind; es entspricht κ aus Gleichung (15). Abbildung 6 zeigt eine Simulation für normalen Wasserstoff bei 29800 K,¹ in der die beiden überlagerten Liniensysteme unverkennbar sind. Die Simulation bei 298 K wird durch das experimentelle Raman-Spektrum von H_2 verifiziert[46].

Ein Tritiumatom hat wie ein Protiumatom den Kernspin $I_{\text{Atom}} = \frac{1}{2}$, aber die dreifache Masse. Die Simulation für $^3\text{H}_2$ bei 298 K ergäbe daher dasselbe Bild wie $^1\text{H}_2$ bei der dreifachen Temperatur (894 K), das heißt mit einer stärkeren Besetzung angeregter Zustände und einer höheren Rotationszustandssumme.



¹ Wasserstoff liegt bei dieser Temperatur zwar nur noch zu einem kleinen Teil in molekularer Form vor, aber ein hypothetisches Molekül derselben Symmetrie mit der Rotationskonstante $B = 61\text{ m}^{-1}$ anstatt 61 cm^{-1} ergibt bei 298 K dasselbe Bild. Diese Verhältnisse wurden gewählt, weil in einem bekannten Lehrbuch[19] ein solches Bild für $^1\text{H}_2$ präsentiert wird, was lange Zeit für Verwirrung sorgte[52].

6.2.2 ^1HD (und andere heteronukleare zweiatomige Moleküle):

HD besitzt keine C_2 -Symmetrieachse, um die das Molekül zur Rotation angeregt werden kann.¹ Daher gibt es keine Rotationsbewegung, die die Kerne so vertauscht, dass das Molekül dabei in sich selbst übergeht, folglich existiert auch keine symmetriebedingte Isomerie. Außerdem haben die beiden Kerne einen unterschiedlichen Spin, sie sind also in ihrer Kernspinwellenfunktion unterscheidbar, bei Vertauschung \hat{P} geht ψ_{nuc} und damit auch Ψ nicht in sich selbst über. Daher ist für ^1HD weder die Fermi-Dirac- noch die Bose-Einstein-Statistik anwendbar. Rotation und Kernspin sind deshalb auch nicht durch Symmetrie gekoppelt, bzw. die Besetzung der Rotationszustände ist nicht durch Kernspinentartungen modifiziert, die Besetzung gerader und ungerader Rotationsquantenzahlen ist gleich wahrscheinlich.

Für die heteronuklearen Moleküle ^1HT , DT , $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ gelten analoge Überlegungen. Aufgrund der unterschiedlichen Rotationskonstanten ergeben sich jedoch andere Boltzmann-Verteilungen, bzw. die Simulation gilt für eine andere Temperatur.

6.2.3 $^2\text{H}_2$:

Bei $^2\text{H}_2 = \text{D}_2$ ist die statistisch häufigere Orthoform die energieärmere, weil es ein Bosonensystem ist ($I_{\text{Atom}} = 1$); κ ist zwei. Aufgrund der größeren Masse ist die Rotationskonstante und die energetische Differenz zwischen zwei Rotationsenergieniveaus kleiner als bei $^1\text{H}_2$ (vgl. Abbildung 3) und angeregte Zustände sind stärker besetzt.

6.2.4 $^{16}\text{O}_2$ (und $^{18}\text{O}_2$):

^{16}O und ^{18}O sind gg-Kerne, wegen $I_{\text{Atom}} = 0$ ist ψ_{ns} stets symmetrisch, im Molekül existiert daher nur das Orthoisomer. Wegen der antisymmetrischen elektronischen Grundzustandswellenfunktion ist der symmetrische Kernspinzustand aber mit antisymmetrischen

¹ Die Molekülachse selbst ist zwar eine C_∞ -Achse, die eine C_2 -Achse impliziert, aber erstens hat das Molekül bei Rotation um diese Achse (fast) kein Trägheitsmoment, daher kann man eine solche Rotation nicht anregen, zweitens vertauscht eine solche Rotation keine Teilchen, deren Schwerpunkte dafür abseits der Achse liegen müssten, was wiederum ein Trägheitsmoment verursachen würde.

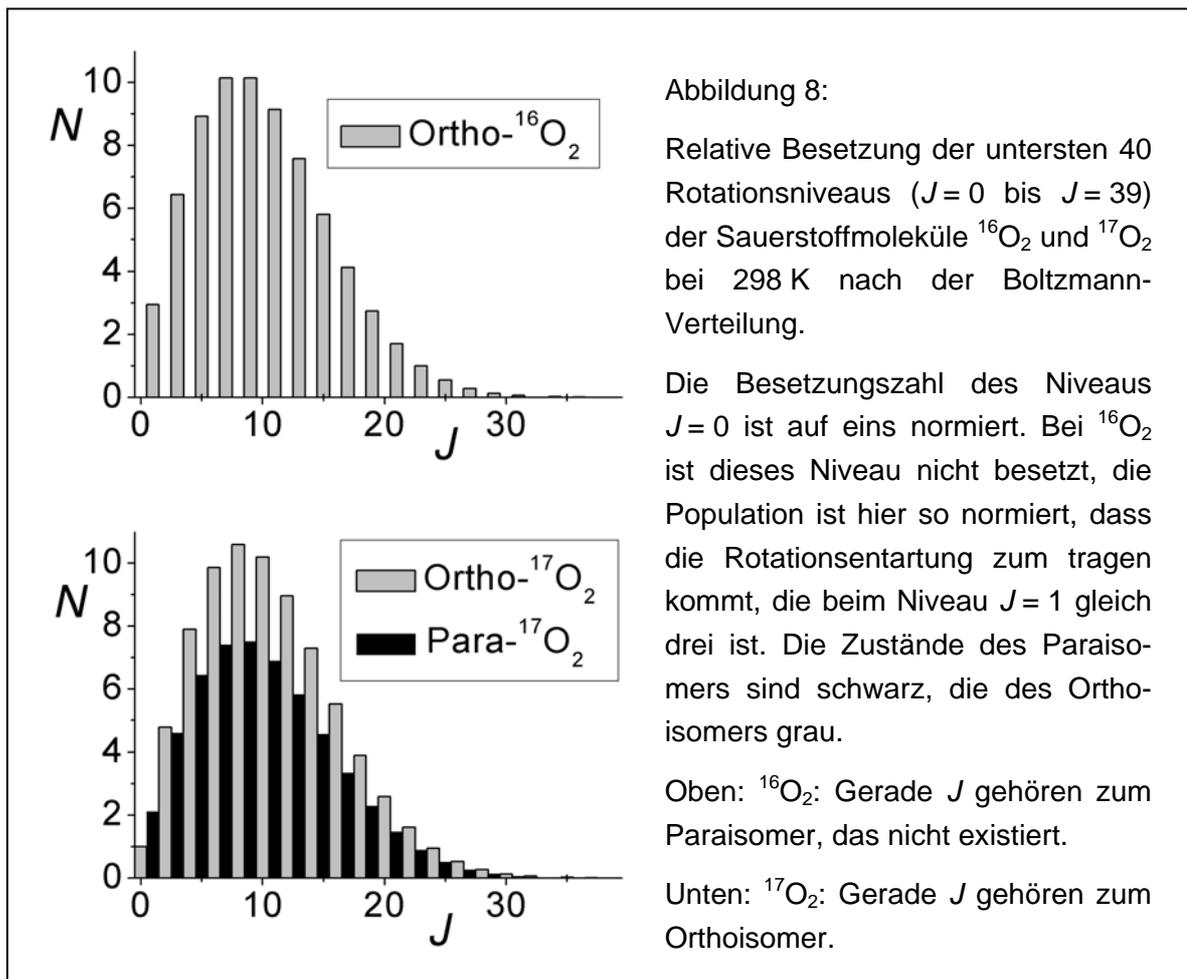
Rotationszuständen verknüpft und Zustände mit gerader Rotationsquantenzahl sind nicht erlaubt. Die beiden Moleküle $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ unterscheiden sich in ihrer Masse, daher sind beim $^{18}\text{O}_2$ bei gegebener Temperatur angeregte Zustände etwas stärker besetzt. $^{16}\text{O}_2$ bei 298 K ergibt dasselbe Bild wie $^{18}\text{O}_2$ bei 265 K und $^{18}\text{O}_2$ bei 298 K dasselbe wie $^{16}\text{O}_2$ bei 335 K. Da das Niveau $J = 0$ nicht besetzt ist, hat das unterste bevölkerte Niveau eine Besetzungszahl von etwa drei, was der Rotationsentartung entspricht. Der Wert für die Zustandssumme bleibt dadurch korrekt.

Auch diese Simulation wird durch das experimentelle Raman-Spektrum bestätigt[53]. Im Vergleich mit dem Spektrum von C^{16}O_2 fällt auf, dass bei letzterem nur gerade J besetzt sind. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenwellenfunktion ergibt sich quasi das komplementäre Spektrum.

6.2.5 $^{17}\text{O}_2$:

Wegen $I_{\text{Atom}} = \frac{5}{2}$ hat $^{17}\text{O}_2$ für κ den Wert $\frac{7}{5}$, aufgrund der Antisymmetrie von ψ_{el} ist das Besetzungsmuster der Rotationszustände im Vergleich zu $^1\text{H}_2$ vertauscht und analog zum Bosonensystem D_2 , das statistisch häufigere Orthoisomer besetzt in diesem Fermionensystem Zustände mit geraden Rotationsquantenzahlen.

Bislang wurde von $^{17}\text{O}_2$ kein Rotations-Raman-Spektrum veröffentlicht.



6.3 SPINPOLARISATION

In den Diagrammen in Abbildung 6 und Abbildung 8 ergibt die Summe der Besetzungszahlen der geradzahigen Rotationsniveaus homonuklearer Moleküle die Rotationszustandssumme des Spinisomers mit symmetrischer Rotationswellenfunktion, die Summe der ungeradzahigen den Anteil mit antisymmetrischer Rotationswellenfunktion. Damit kann der Anteil der Spinisomere errechnet werden. Für Systeme, in denen gerade J zum Para-isomer führen, ergibt sich:

$$\frac{N_{ortho}}{N_{para}} = \frac{\kappa \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\Delta E_J}{kT}}}{\sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\Delta E_J}{kT}}} \quad (23 \text{ a})$$

Dabei ist κ das Verhältnis der Spinentartungen, die nach Gleichung (15) zu errechnen ist. Wenn gerade J zum Orthoisomer führen, gilt folgende Gleichung:

$$\frac{N_{ortho}}{N_{para}} = \frac{\kappa \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\Delta E_J}{kT}}}{\sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\Delta E_J}{kT}}} \quad (23 \text{ b})$$

Aus diesem Isomerenverhältnis kann man ferner den Isomerenüberschuss errechnen. Er entspricht der Polarisation aus Gleichung (1), mit dem Unterschied, dass hier die Besetzungen mehrerer Zustände addiert werden und das statistisch gewichtete Verhältnis der Summen gebildet wird. Für einen Überschuss des Paraisomers gilt:

$$P_{para} = \frac{N_{para} - \frac{1}{\kappa} N_{ortho}}{N_{ortho} + N_{para}} \quad (24 \text{ a})$$

Liegt das Orthoisomer im Überschuss vor, gilt:

$$P_{ortho} = \frac{N_{ortho} - \kappa N_{para}}{N_{ortho} + N_{para}} \quad (24 \text{ b})$$

Diese Gleichungen gelten unabhängig davon, welches das energieärmere Isomer ist. Es ist lediglich zu beachten, welches Isomer im Überschuss vorliegt, ob $\frac{N_{ortho}}{N_{para}}$ also größer oder kleiner ist als κ .

III Praktischer Teil:

PHIP- und ODIP-

NMR-Spektroskopie

7 Allgemeine Aspekte

Der Überschuss an Parawasserstoff, bzw. Orthodeuterium entspricht einer Überbesetzung antisymmetrischer $^1\text{H}_2$ -, bzw. symmetrischer $^2\text{H}_2$ -Kernspinniveaus. Eine Voraussetzung für diesen Zusammenhang ist die Ununterscheidbarkeit der beiden Kerne. Wenn man die Symmetrie derart bricht, dass man die Kerne, bzw. deren Spins unterscheiden kann, fällt die Symmetriebedingung, dass die Besetzungen der Rotations- und Kernspinzustände voneinander abhängig sind, weg. Man sieht dann im NMR-Spektrum anstatt des einzelnen Signals des H_2 -Moleküls, bzw. des fehlenden Signals beim Parawasserstoff, die beiden Kerne als getrennte Signale im Allgemeinen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung, sie sind NMR-spektroskopisch unterscheidbar. Ein solcher Symmetriebruch kann durch Anlagerung an eine Oberfläche oder an einen Komplex in der Probenlösung oder durch eine chemische Reaktion hervorgerufen werden. Nach einem plötzlichen Symmetriebruch sind zunächst noch diejenigen Kernspinzustände überbesetzt, die sich einem Zustand definierter Symmetrie des H_2 -Moleküls zuordnen lassen. Erst mit der entsprechenden Relaxationszeit stellt sich allmählich die Boltzmann-Verteilung ein.

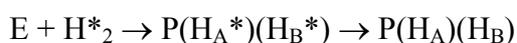
Eine schnelle, homogenkatalysierte Hydrierung, bei der kernspinangereicherter Diwasserstoff paarweise an eine asymmetrisch substituierte Doppel- oder Dreifachbindung addiert wird, stellt einen plötzlichen Symmetriebruch dar und ist Grundlage der PHIP- und der ODIP-Methode. Da unmittelbar nach dem Symmetriebruch der Betrag des Besetzungsverhältnisses zweier benachbarter Energieniveaus größer ist als im Gleichgewicht, befindet man sich nach der in Kapitel 3.3 gegebenen Definition in einem hyperpolarisierten Zustand. Ist ein energieärmeres Niveau gegenüber einem energiereicheren überbesetzt, lässt sich eine Verstärkung der Absorption beobachten, im umgekehrten Fall eine Emission. Im Allgemeinen werden Emissions- und verstärkte Absorptionslinien in einem Spektrum beob-

achtet, denn die übertragene Information beinhaltet keine Nettomagnetisierung,ⁱ sondern eine relative Orientierung der beiden ursprünglich symmetrieverknüpften Kerne zueinander. Das führt zu den charakteristischen Signalmustern, die in der PHIP- und in der ODIP-Spektroskopie beobachtbar sind.

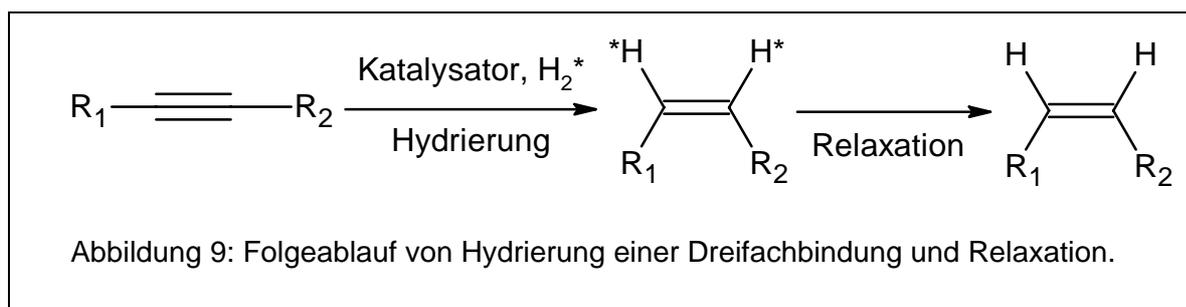
Diese Art der NMR-Spektroskopie liefert somit zwei grundsätzliche Informationen: Die Signalverstärkung und das Signalmuster. Beide werden in der PHIP-NMR-Spektroskopie standardmäßig genutzt.

7.1 GESAMTREAKTION

In einem PHIP- oder ODIP-Experiment kann man die gesamte Reaktion als Folgereaktion aus chemischer Reaktion eines Substrats mit der spinpolarisierten Komponente und Relaxation betrachten. Die spinpolarisierte Komponente ist in der PHIP- und in der ODIP-Spektroskopie ein Diwasserstoffmolekül $^1\text{H}_2$ oder $^2\text{H}_2$. Die Spin- und die Hyperpolarisierung entsprechen einer Markierung und werden durch das Symbol „*“ gekennzeichnet.



E ist das Edukt, $\text{P}(\text{H}_\text{A}^*)(\text{H}_\text{B}^*)$ ⁱⁱ ist das hyperpolarisierte Produkt und stellt das Intermediat der Folgereaktion dar, dessen Signale mit Verstärkung detektiert werden. Für die Hydrierung einer Dreifachbindung ist die Reaktionsfolge in Abbildung 9 verdeutlicht.



ⁱ Genau genommen unterscheidet sich auch die Nettomagnetisierung der Spinisomere, denn aus der relativen Orientierung ergibt sich ein unterschiedliches magnetisches Moment des Moleküls, das bereits im Erdmagnetfeld aufgrund der Zeeman-Wechselwirkungen polarisiert ist. Dieser Überschuss entspricht aber keiner Hyperpolarisation, sondern der entsprechenden thermischen Polarisation.

ⁱⁱ Die Indices A und B symbolisieren die energetisch unterscheidbaren Protonen.

Normalerweise enthält die Reaktionslösung einen großen Überschuss an Substrat und kann wie die Katalysatorkonzentration als konstant betrachtet werden. Dadurch ist die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich von der Konzentration des Wasserstoffs $[H_2]$ abhängig, die Reaktion ist pseudoerster Ordnung. Der zeitliche Verlauf der Konzentration $[P(H_A^*)(H_B^*)]$ dieses Intermediats ergibt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilschritte:

$$\frac{d[P(H_A^*)(H_B^*)]}{dt} = k_1[H_2] - k_2[P(H_A^*)(H_B^*)] \quad (25)$$

Dabei ist k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung und k_2 die der Relaxation, die der inversen Relaxationszeit $1/T$ der Hyperpolarisation entspricht. Elementarprozesse des Katalysezyklus werden hier nicht berücksichtigt.ⁱ Löst man diese Differentialgleichung, so ergibt sich:

$$[P(H_A^*)(H_B^*)](t) = \frac{[H_2^*]_0 k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (26)$$

Dabei ist $[H_2^*]_0$ die Startkonzentration des spinpolarisierten Wasserstoffs unmittelbar nach dem Einleiten in die Lösung. Bei Einbeziehung des Verstärkungsfaktors η ergibt sich für die Signalintensität I des hyperpolarisierten Produkts als Funktion der Zeit $I(t)$:

$$I(t) = \eta \frac{[H_2^*]_0 k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (27)$$

In Abbildung 10 ist der zeitliche Verlauf der relativen Konzentrationen von Edukt, hyperpolarisiertem und relaxiertem Produkt dargestellt, außerdem die Signalintensität für Verstärkungsfaktoren von $\eta = 10$, $\eta = 100$ und $\eta = 1000$, die in der PHIP-Spektroskopie oft erreicht werden[54]. Man erkennt, dass im Vergleich zu dem Fall, in dem die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilprozesse gleich sind, eine Beschleunigung der Hydrierung um den Faktor zehn nur wenig Einfluss auf die Intensität des Hyperpolarisationssignals hat (Verstärkung etwa um 10 %) wohingegen die Beschleunigung der Relaxation eine entsprechende Abschwächung um eine Größenordnung bewirkt. Im letztgenannten Fall hat die Kurve für die Signalintensität mit dem Verstärkungsfaktor zehn ihr Maximum in demselben Bereich wie die unverstärkte Kurve im Fall $k_1 = 1/T$. Dies ist erstaunlich, weil doch das Verhältnis von Reaktions- zu Relaxationsgeschwindigkeit in beiden Fällen um den Faktor zehn variiert wurde. Für den Wert des Konzentrationsmaximums des Intermediats ist also – neben diesem Verhältnis – von Bedeutung, ob die Reaktions- oder Relaxations-

ⁱ Für eine exaktere Ausführung s. Ref. [55]

geschwindigkeit überwiegt. Dies ist wichtig für die ODIP-Spektroskopie, in der die Deuteronen im Gegensatz zu den Protonen bei PHIP etwa um den Faktor zehn schneller relaxieren und daher bei derselben chemischen Reaktion eine geringere Signalverstärkung zeigen. Eine Beschleunigung der Hydrierung hat bei Reaktionen mit Orthodeuterium einen erheblich größeren Einfluss auf die zu erwartenden Verstärkungsfaktoren als bei Reaktionen mit Parawasserstoff.

Die Kinetik der chemischen Reaktion, also der Hydrierung, bzw. Deuterierung, lässt sich auch durch Messung der Zeitabhängigkeit der Intensität der thermischen Signale experimentell ermitteln, durch den Verstärkungsfaktor wird die Empfindlichkeit jedoch gesteigert, was die Messgenauigkeit verbessern kann. Dazu muss allerdings die Relaxationskinetik bekannt sein. Um die Geschwindigkeiten beider Teilschritte in einer Messreihe getrennt voneinander zu messen, wurden das DYPAS-[55],[56] und das SSPAS-Verfahren [57] entwickelt. Diese Akronyme stehen für *Dynamic PASADENA Spectroscopy*, bzw. *Steady State PASADENA Spectroscopy*.

7.2 HYDRIERUNG

Für das Auftreten von NMR-Hyperpolarisationssignalen, die durch Kernspinisomere induziert werden, sind bestimmte Vorbedingungen notwendig:

- Die Wasserstoffatome des spinpolarisierten Moleküls müssen paarweise übertragen werden, denn ein Spinisomer weist keine Hyperpolarisation der Nettomagnetisierung auf, sondern eine Kohärenz (vgl. Abbildung 1), also eine relative Orientierung der Kernspins zueinander. Diese Bedingung wird von homogenkatalysierten Reaktionen meist erfüllt; der PHIP-Effekt aber kann auch bei kolloidkatalysierter Hydrierung auftreten[58]. Unter bestimmten Umständenⁱ kann er auch bei nicht paarweisem Transfer auftreten. Dieses Symmetriephänomen wurde 1997 vorhergesagt[59] und 2002 experimentell bestätigt[60].

ⁱ Hauptbedingung für das Auftreten von „Ein-Protonen-PHIP“ ist eine starke Kopplung im Metallhydrid und ein daraus resultierender Effekt höherer Ordnung.

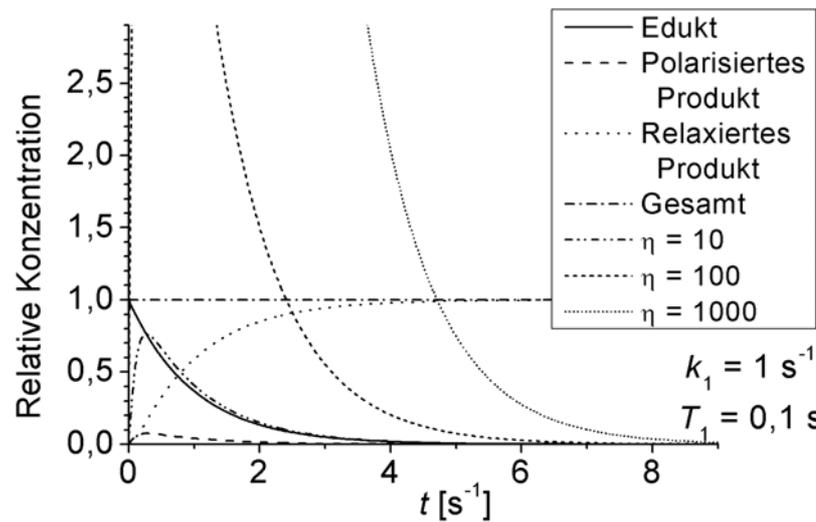
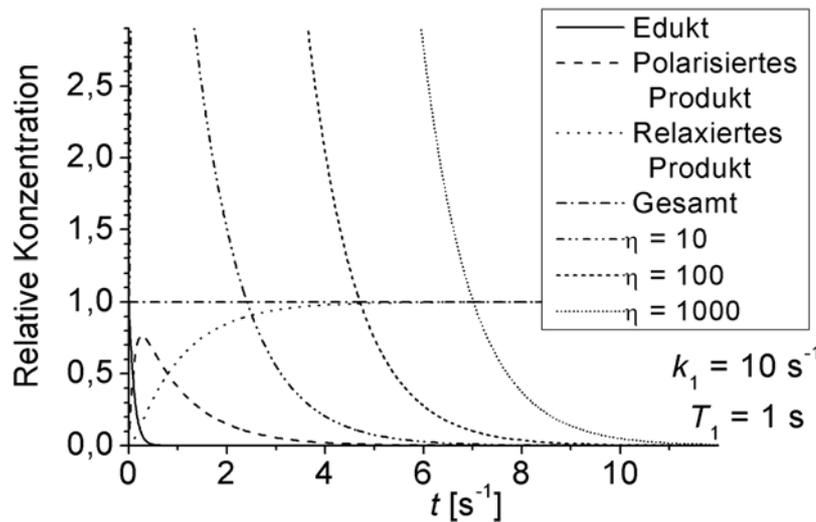
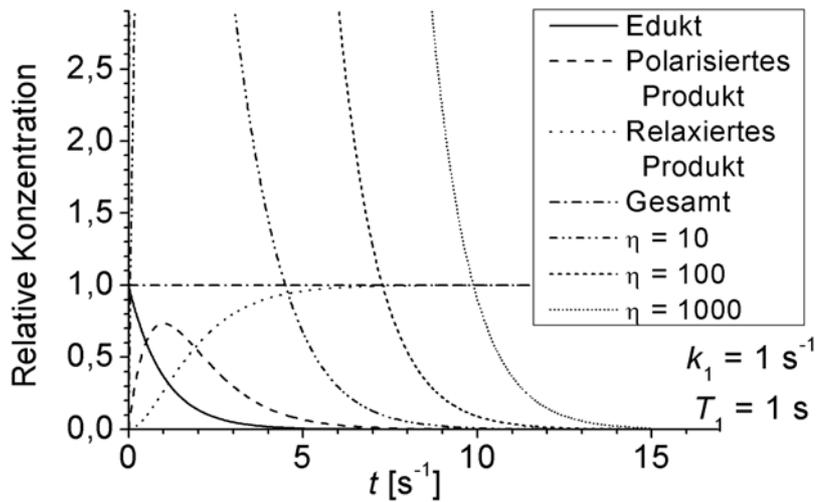


Abbildung 10:

Konzentrations-Zeit-Verläufe der Folge von Hydrierung und Relaxation sowie verstärkte Signalintensität mit verschiedenen Geschwindigkeits-, bzw. Zeit-Konstanten

Die unterschiedliche Skalierung der Zeit-Achse ist zu beachten.

Oben:

Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung: $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$

Relaxationszeit T_1 : 1 s

Mitte:

Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung: $k_1 = 10 \text{ s}^{-1}$

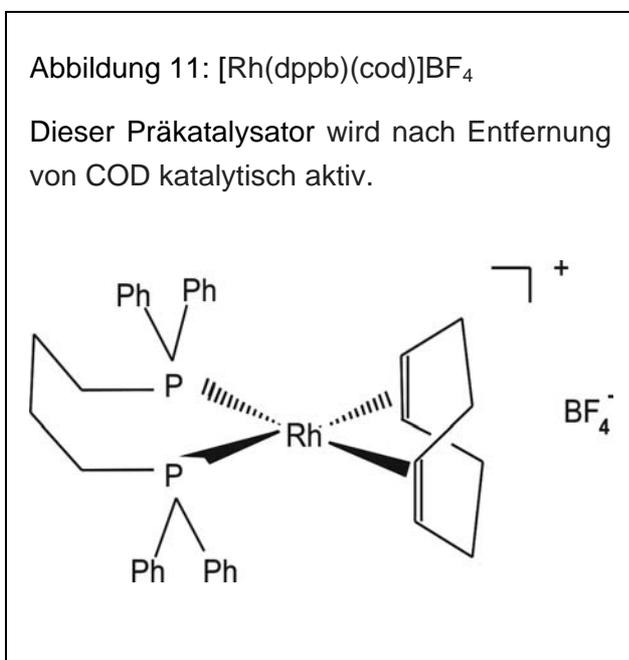
Relaxationszeit T_1 : 1 s

Unten:

Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung: $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$

Relaxationszeit T_1 : 0,1 s

- Die Wasserstoffatome müssen nach der Hydrierung unterscheidbar sein, denn sonst würde die Paarkorrelation bestehen bleiben und Einquantenübergänge könnten nicht detektiert werden. Die Symmetrie muss so gebrochen werden, dass die Kerne nach der Hydrierung nicht mehr magnetisch äquivalent sind (vgl. Kapitel 11). Dabei ist es nicht notwendig, dass die Kerne eine unterschiedliche chemische Verschiebung haben. Wenn sie chemisch, nicht aber magnetisch äquivalent sind, kann die Symmetrie durch verschiedene Kopplungen gebrochen werden und der PHIP-Effekt dennoch auftreten[61]. Auch die natürliche Häufigkeit von ^{13}C kann bei messbarer Kopplung zu einem der übertragenen spinpolarisierten Kerne die Symmetrie zu 2,2 %ⁱ brechen[62].



Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Hydrierungen mit dem Katalysator Rhodium(I)-[1,4-bis-(diphenylphosphino)butan]-(1Z,5Z-cyclooctadien)-tetrafluoroborat $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})]\text{BF}_4$ durchgeführt (s. Abbildung 11).

- Er ist sehr effektiv.
- Er stört nicht durch quadrupolare Wechselwirkungen (im Gegensatz zu Pd-Katalysatoren).
- Er ist bekannt und kommerziell erhältlich, was die Arbeit erleichtert und die Ergebnisse einfach reproduzierbar macht.

Insbesondere die Einfachheit und die einfache Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der Kernspinhyperpolarisation, die mit thermischem Wasserstoff induziert wird, war für diese Arbeit von Bedeutung, da es bei früheren Versuchen Einwände gegen diese für PHIP-Experten erstaunlichen Ergebnisse gab, die offensichtlich zu der Ablehnung einer Veröffentlichung führten[63]. Als Substrat kamen Propiolsäuremethyl- und -ethylester sowie Phenyl-

ⁱ Die natürliche Häufigkeit des ^{13}C ist 1,1 %. In einem zur Hydrierung geeigneten symmetrischen Molekül sind mindestens zwei äquivalente C-Atome vorhanden, die beide zu dem Effekt beitragen. Bei messbarer Kopplung können unabhängig davon auch weitere ^{13}C - oder auch andere Kernpaare dazu beitragen, die aber dann jeweils unabhängige Signalgruppen zeigen.

propionsäureethylester zum Einsatz (s. Abbildung 12). Der Einsatz dieser Substrate hat mehrere Gründe:

- Durch die elektronenziehende Estergruppe wird eine gute Anbindung an den Katalysator und dadurch eine schnelle Reaktion gewährleistet.
- Die Hyperpolarisationssignale liegen im Alkenbereich und werden dadurch nicht von anderen Signalen überlagert.
- Im Gegensatz zu Hydrierungen von Doppel- zu Einfachbindungen liefern die Hydrierungen asymmetrisch substituierter Dreifach- zu Doppelbindungen übersichtliche Signalmuster in den Produktspektren.

Die Dreifachbindungen der Substrate wurden Z-selektiv zu Doppelbindungen hydriert. Eine Weiterhydrierung zur Einfachbindung ist zwar durch die große Signalverstärkung teilweise beobachtbar, findet aber quantitativ erst statt, wenn kein Alkin mehr vorhanden ist. Die Signale der Einfachbindung stören ferner nicht, weil ihre Signale in einem anderen chemischen Verschiebungsbereich absorbieren, bzw. emittieren.

Abbildung 12: Verwendete Substrate



$R_1 = H$; $R_2 = COOCH_3$: Propionsäuremethylester.

$R_1 = H$; $R_2 = COOC_2H_5$: Propionsäureethylester.

$R_1 = C_6H_5$; $R_2 = COOC_2H_5$:
Phenylpropionsäureethylester.

$R_1 = R_2 = COOCH_3$:
Acetylendicarbonsäuredimethylester.

7.3 BESETZUNGS- UND SIGNALMUSTER

7.3.1 Thermisches Signalmuster eines AX-Systems

Zwei miteinander koppelnde Spin $\frac{1}{2}$ -Kerne können vier Energieniveaus besetzen, zwei Spin 1-Kerne neun. Daraus ergeben sich vier, bzw. zwölf Einquantenübergänge, die mit einem einfachen Hochfrequenzpuls NMR-spektroskopisch detektierbar sind. Es ergeben sich die bekannten Muster von thermischen Absorptionssignalen, die zum Vergleich mit den Hyperpolarisationsmustern in den entsprechenden Abbildungen gezeigt sind.

7.3.2 PASADENA

Der Spinzustand von Parawasserstoff lässt sich als Linearkombination der Funktionen der Produktbasis beschreiben: Er ist die antisymmetrische Superposition von $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$, die mit $|S\rangle$ beschrieben wird. Ebenso lassen sich die Kernzustände des Produktmoleküls als Superposition von $|S\rangle$, $|T_-\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_+\rangle$ darstellen. Bei dem Zustand $|T_+\rangle$ sind die z -Komponenten beider Kerne parallel zum B_0 -Feld ausgerichtet. Dieser Zustand verändert sich durch die chemische Reaktion nicht, er führt im Produkt zum Zustand $|\alpha\alpha\rangle$. Aus demselben Grund führt der $^1\text{H}_2$ -Zustand $|T_-\rangle$ zum Produktzustand $|\beta\beta\rangle$.

Bei der Beschreibung der Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ weiß man nach einem Symmetriebruch nicht nur, dass einer der Kerne parallel und der andere antiparallel zum äußeren Feld ausgerichtet ist, sondern man weiß bei einer entsprechenden Differenz ihrer chemischen Verschiebung auch, *welcher* der beiden Kerne parallel und welcher antiparallel orientiert ist, die Kerne sind energetisch individualisierbar. Das waren sie vorher nicht, daher kann man diese Zustände nicht eindeutig den früheren Zuständen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ zuordnen. Wenn man das könnte, könnte man ja die vormalig ununterscheidbaren Kerne im nachhinein doch unterscheiden, was nach der Unschärferelation nicht zulässig ist. Wie im umgekehrten Fall bei der Formulierung der Zustände $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ aus $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ (s. Kapitel 4.1.2.2) muss man die nun unterscheidbaren Zustände wieder als Superposition beschreiben. Aus diesem Grund sind bei einem plötzlichen Symmetriebruch auch bei vollständiger Spinpolarisation $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$, die eine Superposition aus $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ darstellen, gleich besetzt. Dies ist unabhängig davon, welches Spinisomer vorher im Überschuss vorlag. Die Zuordnung von $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ erfolgt aufgrund des Vorzeichens der Kopplungskonstante.

$$|\alpha\alpha\rangle = |T_+\rangle \quad (28 \text{ a})$$

$$|\alpha\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_0\rangle + |S\rangle) \quad (28 \text{ b})$$

$$|\beta\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_0\rangle - |S\rangle) \quad (28 \text{ c})$$

$$|\beta\beta\rangle = |T_-\rangle \quad (28 \text{ d})$$

Beim Parawasserstoff ist nur $|S\rangle$ besetzt, im Produkt daher nur $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$, und zwar zu gleichen Teilen, diese sind dann gegenüber den anderen beiden Zuständen überbesetzt. Bei spinpolarisiertem Orthowasserstoff sind hingegen $|T_-\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_+\rangle$ besetzt, im Hydrierprodukt $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\beta\beta\rangle$ (aus $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$). Die $|T_0\rangle$ -Population verteilt sich zu gleichen Teilen auf $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$, die dementsprechend halb- und damit unterbesetzt sind. Die Halbbesetzung von Zuständen ist ein Phänomen, das allgemein bei Reaktionen mit Orthokernspinisomeren unter PASADENA-Bedingungen auftritt (s. Kapitel 7.3.5).

Alle vier Einquantenübergänge sind mit diesem Populationsmuster möglich. Es zeigt sich, dass jeder Einzelkern ein Emissions- und ein Absorptionssignal liefert. Daraus resultieren die durch Kopplung getrennten Antiphassensignale und das PASADENA-typische Signalmuster (s. Abbildung 14 oben).

Nach der Hydrierung hat man nach wie vor als Spininformation eine Phasenbeziehung zweier voneinander abhängiger Spins. An dieser als Antiphassensignal sichtbaren Information sind zwei Kerne beteiligt und für eine entsprechende Auslenkung ist nur ein Hochfrequenzpuls halber Länge oder halber Intensität notwendig wie bei der Wechselwirkung einer normalen Einquantenkohärenz mit dem B_1 -Feld. Ein externes Wechselfeld hat daher den doppelten Einfluss auf diesen Zustand. Ein anschaulicher Vergleich aus der Mechanik ist ein zweiseitiger Hebel, den man mit derselben Kraft auf der einen Seite hochzieht und auf der anderen herunterdrückt. Die magnetischen Momente der beiden Kerne im Molekül zeigen in entgegengesetzte Richtung und das B_1 -Feld bewirkt im rotierenden Koordinatensystem auf beiden Seiten einen auslenkenden Einfluss auf das Gesamtsystem. Im Orthowasserstoff sind die magnetischen Momente parallel zueinander, was sich wie ein Hebel doppelter Länge auswirkt. Daher hat auch die durch Orthowasserstoff induzierte Kernspinhyperpolarisation unter PASADENA-Bedingungen diese Pulswinkelabhängigkeit.

Diese Sichtweise ist zwar nicht ganz exakt, aber sie kann grob erklären, warum PASADENA-Signale die doppelte Nutationsfrequenz haben wie thermische Signale. Dass die maximale Intensität für die Detektion einer Kohärenz eines PASADENA-Signals mit einem 45° -Puls erreicht wird, lässt sich auch mit dem Spindichteformalismus zeigen[64]. Der ist jedoch nicht anschaulich und in dieser Arbeit wird darauf verzichtet. Diese Betrachtungen gelten in der bisher gemachten Form auch nur für Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen, für die aber im Experiment dieselbe Abhängigkeit gefunden wurde[89].

7.3.3 ALTADENA

Findet der Symmetriebruch außerhalb des Feldes (im schwachen Erdmagnetfeld) statt, sind die Präzessionsfrequenzen der übertragenen Kerne noch annähernd gleich und die Wahrscheinlichkeit, dass sie „aus der Phase laufen“, ist gering. Die durch die Spin-Spin-Kopplung J repräsentierte Phasenbeziehung der beiden Kerne ist wesentlich stärker als die Differenz ihrer chemischen Verschiebung $\Delta\delta$. Eine Änderung der relativen Phase durch Einqnantenübergänge ist noch sehr unwahrscheinlich, sie sind sehr stark gekoppelt und energetisch (noch) nicht unterscheidbar. Nähme man unter diesen Umständen ein NMR-Spektrum auf sähe man dementsprechend nur eine Linie ohne Signalverstärkung wie beim o-H_2 . Wenn ein externes Magnetfeld langsam wächst, trennen sich die Signale voneinander. Ist das Feld so stark, dass $\Delta\delta$ größer wird als die Linienbreite, so trennen sich die Signale in Gruppen. Analog ist die Trennung des Signals in einem A_2 -System in zwei Gruppen beim Übergang zu einem stark gekoppelten AB-System, in dem der Dacheffekt die Einqnantenübergangswahrscheinlichkeiten mit und ohne Phasenverlust widerspiegelt. Wenn das Feld so stark wird, dass $\Delta\delta$ viel größer wird als J , sind die Kerne vollständig unterscheidbar und können unabhängig voneinander mit einem B_1 -Feld wechselwirken.

Einen solch langsamen Übergang nennt man adiabatisch, weil durch diesen Transfer keine Übergänge stattfinden. Wenn es keine Übergänge gibt, ist die Zahl der besetzten und der unbesetzten Zustände vor und nach dem langsamen Symmetriebruch gleich und von den beiden Zuständen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ ist nur einer besetzt. Welcher dieser beiden Zustände unter ALTADENA-Bedingungen mit Parawasserstoff besetzt wird, kann man sich anhand folgender Überlegung ableiten: Würden sich bei einem physikalischen Transfer irgendwo auf dem Weg vom Erdmagnetfeld in das Spektrometer ein besetzter und ein unbesetzter Zustand energetisch überkreuzen, dann wären sie in diesem Moment (bei dieser Feldstärke) entartet und die Population würde sich auf beide Zustände verteilen, weil sie nicht unterscheidbar wären. Man hätte dann anschließend nicht mehr nur einen besetzten Zustand, sondern zwei wie bei PASADENA, was oben ausgeschlossen wurde. Es widerspricht auch jeglicher Erfahrung und man kann daraus ableiten, dass besetzte und unbesetzte Zustände bei keiner Feldstärke dieselbe Energie haben dürfen.

Daher dürfen sich Zustände mit gleicher F_z -Quantenzahlⁱ in einem Energieniveau-Magnetfeld-Diagramm nicht überkreuzen. Für Diprotium ist der energetische Verlauf der Zustände auf dem Weg ins Spektrometer in Abbildung 13 gezeigt, für Dideuterium in Abbildung 15 und für $^{17}\text{O}_2$ in Abbildung 17. Bei Hydrierung mit Parawasserstoff ist der besetzte $|S\rangle$ -Zustand energieärmer als der unbesetzte $|T_0\rangle$ -Zustand. Deshalb ist im Hochfeld von den beiden Zuständen $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ nur der energieärmere besetzt. Welcher von beiden das ist, lässt sich aus dem Vorzeichen der Kopplungskonstante $J_{\text{H,H}}$ absehen. Bei $J > 0$ ist dies der Zustand $|\beta\alpha\rangle$.

Damit ein Transport ins B_0 -Feld tatsächlich adiabatisch ist, muss der Übergang so langsam erfolgen, dass man einen der Zustände $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ im Nachhinein wiederum nicht einem der Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ genau zuordnen kann. Man muss ihnen also die Zeit geben, „aus der Phase zu laufen“. Diese Bedingung lässt sich durch die inverse Kopplungskonstante $1/J$ quantifizieren. Beträgt sie 10 Hz, so benötigt das System in grober Näherung $1/10\text{ Hz}$, also 0,1 s. Bei der Überführung einer Probe ins Magnetfeld sind diese Bedingungen fast immer erfüllt, denn der Prozess dauert einige Sekunden. Würde dieser Prozess etwa

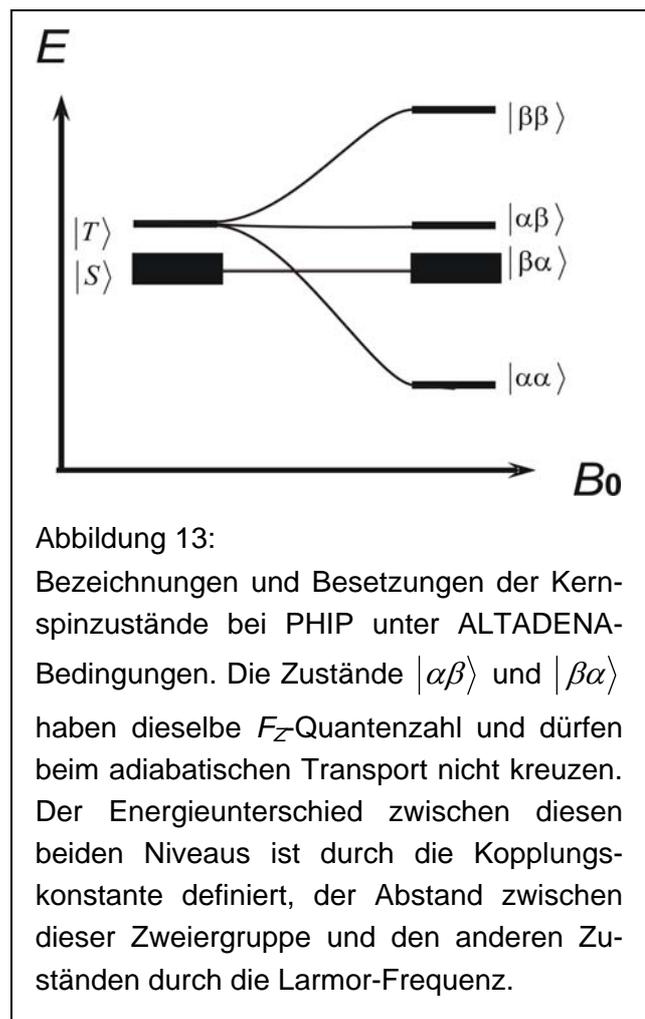


Abbildung 13:

Bezeichnungen und Besetzungen der Kernspinzustände bei PHIP unter ALTADENA-Bedingungen. Die Zustände $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ haben dieselbe F_z -Quantenzahl und dürfen beim adiabatischen Transport nicht kreuzen. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Niveaus ist durch die Kopplungskonstante definiert, der Abstand zwischen dieser Zweiergruppe und den anderen Zuständen durch die Larmor-Frequenz.

ⁱ Bei der Spinpolarisation werden Zustände mit gleicher F_z -Quantenzahl voneinander getrennt, weil deren Symmetrie alterniert. Im Protium hat Parawasserstoff den $|S\rangle$ -Zustand und die F_z -Quantenzahl 0, den $|T_0\rangle$ -Zustand darf er nicht kreuzen, weil der dieselbe F_z -Quantenzahl hat. Beim Orthodeuterium sind Singulett- und Quintettzustände besetzt, daher dürfen sich $|S\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|Q_0\rangle$ auf dem Weg ins starke Feld nicht kreuzen, ebenso wenig $|T_+\rangle$ und $|Q_+\rangle$ sowie $|T_-\rangle$ und $|Q_-\rangle$.

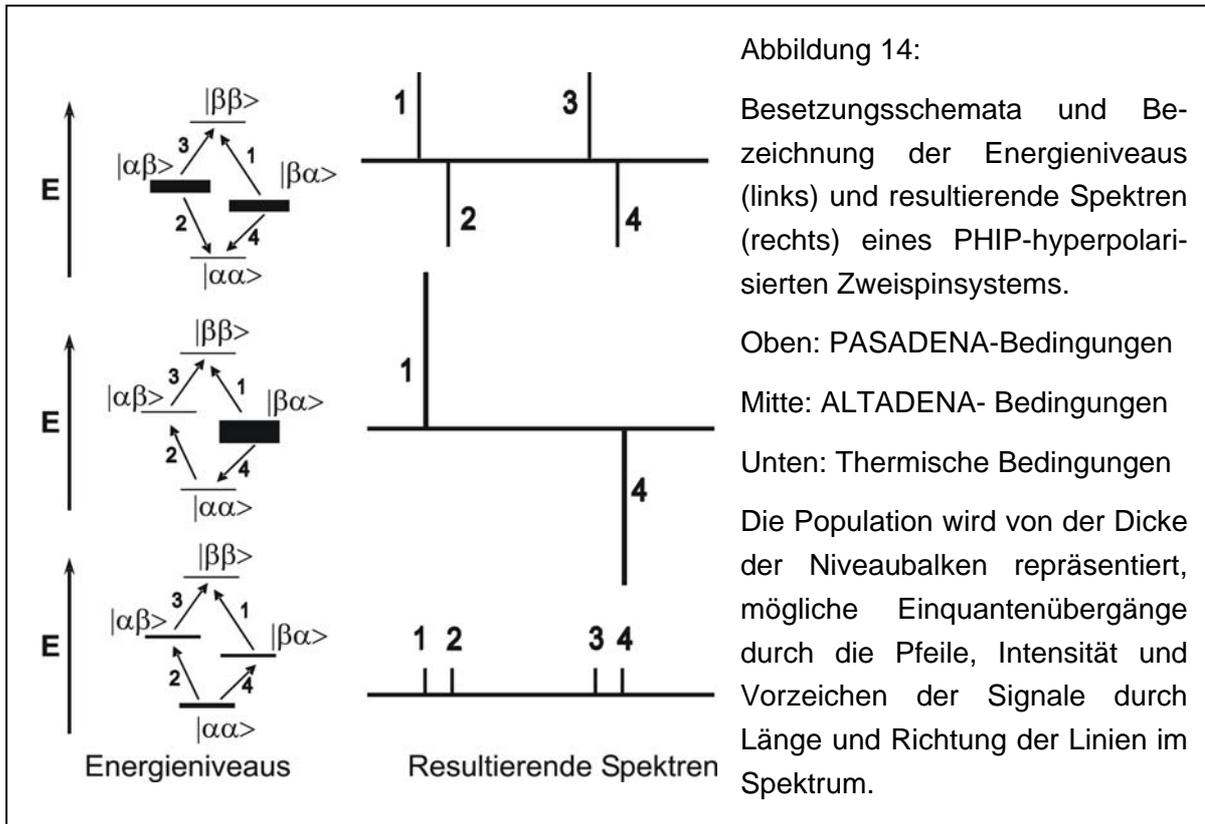
so schnell verlaufen wie $\frac{1}{J}$, dann sähe man eine Überlagerung der beschriebenen Signalmuster (PASADENA und ALTADENA). Dass man diese Überlagerung oft tatsächlich sieht, liegt meist jedoch nicht an der Geschwindigkeit des *physikalischen* Transfers, sondern daran, dass die *chemische* Reaktion im Magnetfeld weiterläuft und sich die beiden Effekte schlicht überlagern. Bei Deuterium allerdings sind die Kopplungen um den Faktor 41 schwächer, so dass sich die Effekte auch physikalisch überlagern, insbesondere, weil bei Deuterium der Transport ins Magnetfeld schnell stattfinden muss um die Signale vor ihrer Relaxation zu detektieren.

Bei einem plötzlichen Symmetriebruch bei mittleren Feldstärken bekommt man ebenfalls die beiden Effekte überlagert, allerdings ist man dann – je nach Feldstärke – im stark gekoppelten System, wo die koppelnden Protonen nicht vollständig unterscheidbar sind, bzw. die Wahrscheinlichkeit, dass sie ihre Phasenbeziehung verlieren, entsprechend gering ist.

Die Signalmuster, die sich aus den verschiedenen Besetzungsmustern ergeben, sind in Abbildung 14 gezeigt. Die Signale sind nicht in Antiphase aufgespalten, sondern jeder Kern zeigt entweder verstärkte Absorptions- oder Emissionssignale. Da bei einer Hydrierung unter ALTADENA-Bedingungen nur ein Zustand besetzt ist, hat man einen Nettoeffekt. Daher ergibt sich dieselbe Nutationsfrequenz wie bei thermischen Signalen mit maximaler Signalintensität bei einem 90° -Puls. Von diesem Zustand sind im Allgemeinen sowohl Absorption als auch Emission möglich. Auch für ALTADENA ist das Populations-Übergangsmodell jedoch nicht ganz exakt. Insbesondere die Übergänge bei größeren Pulswinkeln sind komplizierter, aber wiederum durch Operatorformalismen beschreibbar[65].

Führt man die Hydrierreaktion mit Orthowasserstoff durch, kehrt sich das Besetzungsmuster wieder um und die Zustände $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$ und je nach Vorzeichen der Kopplungskonstante entweder $|\alpha\beta\rangle$ oder $|\beta\alpha\rangle$ wären ganz und nicht beide halbbesetzt. Da dieser Effekt der Parawasserstoffvariante analog ist, wurde vorgeschlagen, das Gesamtphänomen unter einem Namen zu vereinheitlichen. Das Akronym PHIP kann dies leisten: *Polarized Hydrogen Induced Polarization*[66]. Mit Orthowasserstoff wurden zwar PASADENA-analoge, aber noch keine ALTADENA-Experimente veröffentlicht.

Ein Vergleich von PHIP mit CIDNP liegt nahe, weil ähnliche Spektren auftreten. Das PASADENA-Muster entspricht dabei dem Multipletteffekt, das ALTADENA-Muster dem Nettoeffekt. Auch die Nutationsfrequenz, bzw. die Pulswinkelabhängigkeit entspricht dieser Analogie. Diese sehr ähnlichen Phänomene haben aber völlig verschiedene Ursachen.

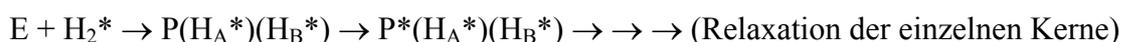


7.3.4 Spontaner Hyperpolarisationstransfer

Übergänge von überbesetzten Niveaus können induziert und detektiert werden, wenn sich dabei die Quantenzahl eines Kernspins um eins ändert. *Spontane* Übergänge dieser Art verändern im Spektrum die Linienform, aber nicht das Signalmuster, denn durch diese Form der Relaxation wird lediglich die Linie verbreitert. Außer diesen Einquantenübergängen gibt es aber auch Nullquantenübergänge, bei denen sich zwei Spins in entgegengesetzte Richtung ändern (einer absorbiert, der andere emittiert Energie) und Doppelquantenübergänge, bei denen sich ihre z-Komponenten in dieselbe Richtung ändern. Diese Übergänge tragen ebenfalls zur Relaxation bei und führen dazu, dass bestimmte Zustände (über-) besetzt werden, die unmittelbar nach der Hydrierung noch unter- oder unbesetzt waren. Folglich kommt es zu einer Veränderung des Musters im Spektrum. Solche Vorgänge sind um so wahrscheinlicher, je mehr sich die Präzessionsfrequenzen der Zustände gleichen. Im schwachen Erdmagnetfeld präzidieren alle Kerne vergleichsweise langsam, ihre Larmor-

Frequenzen sind ähnlich.ⁱ Daher finden solche Übergänge bevorzugt im schwachen Feld statt[59]. Unter ALTADENA-Bedingungen kann sich deshalb die Hyperpolarisation auf viele Kerne (auch auf Heterokerne) verteilen, man sieht mit einem Detektionspuls entsprechende Emissions- und verstärkte Absorptionslinien.

Bei dem Transfer der Hyperpolarisation auf andere Kerne wird die Folgereaktion komplizierter, weil die jeweiligen Komponenten nur das zweite Intermediat $P^*(H_A^*)(H_B^*)$ ⁱⁱ in der Folgereaktion sind:



Alle hyperpolarisierten Komponenten relaxieren im Allgemeinen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, daher wird die Kinetik sehr unübersichtlich. Dennoch ist ein solcher Transfer von Interesse, weil dadurch die Signalintensität insbesondere von Heterokernen gesteigert werden kann, die sich dann vielfältig nutzen lässt.

7.3.5 ODIP

Ein einzelner Deuteriumkern hat den Kernspin $I = 1$ mit drei Einstellungsmöglichkeiten. Detektierbare Einquantenübergänge können zwischen den Zuständen $m_I = -1$ und $m_I = 0$ sowie zwischen $m_I = 0$ und $m_I = +1$ stattfinden. Diese haben bei gleicher z -Komponente des anderen Kerns dieselbe Frequenz, deshalb sieht man für diese beiden Übergänge grundsätzlich nur eine Linie im ^2H -NMR-Spektrum und bei mehreren unterschiedlichen Deuteronen allgemein die halbe Zahl an Linien. Befinden sich zwei gekoppelte Deuterone mit jeweils drei Einstellungsmöglichkeiten im System, so gibt es $3^2 = 9$ Zustände und insgesamt zwölf Einquantenübergänge, von denen immer zwei dieselbe Frequenz haben, daher sieht man sechs Linien gleicher Intensität (Abbildung 16).

ⁱ Dies trifft für den homonuklearen Fall im Erdmagnetfeld immer zu, die Frequenzunterschiede liegen unter 1 Hz. Für Heteronukleare Wechselwirkungen liegen sie allerdings bereits bei einigen kHz. Das Streufeld des Spektrometers kann die Übergangswahrscheinlichkeiten schon erheblich beeinflussen.

ⁱⁱ P^* symbolisiert, dass die Hyperpolarisation auf irgendeinen Kern im Molekül übertragen wurde. Die Sterne an den Protonen symbolisieren, dass dies nur teilweise geschieht und jene auch noch hyperpolarisiert sind.

Unter PASADENA-Bedingungenⁱ werden nach dem Symmetriebruch solche Zustände besetzt, die mit symmetrischen D_2 -Zuständen korrelierbar sind (s. Gleichung (13)). Von Zuständen gleicher F_Z -Quantenzahl aber unterschiedlicher Symmetrie werden wie bei PASADENA Linearkombinationen gebildet:

$$|\alpha\alpha\rangle = |Q_{2+}\rangle \quad (28 \text{ a})$$

$$|\alpha\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|Q_+\rangle + |T_+\rangle) \quad (28 \text{ b})$$

$$|\beta\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|Q_+\rangle - |T_+\rangle) \quad (28 \text{ c})$$

$$|\alpha\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|S\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|Q_0\rangle \quad (28 \text{ d})$$

$$|\beta\beta\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|Q_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|S\rangle \quad (28 \text{ e})$$

$$|\gamma\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|T_0\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|S\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|Q_0\rangle \quad (28 \text{ f})$$

$$|\beta\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|Q_-\rangle + |T_-\rangle) \quad (28 \text{ g})$$

$$|\gamma\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|Q_-\rangle - |T_-\rangle) \quad (28 \text{ h})$$

$$|\gamma\gamma\rangle = |Q_{2-}\rangle \quad (28 \text{ i})$$

Die im Orthodeuterium besetzten Zustände $|Q_{2+}\rangle$ und $|Q_{2-}\rangle$ sind die einzigen mit den F_Z -Quantenzahlen +2 und -2, daher sind im Produkt die Zustände $|\alpha\alpha\rangle$ und $|\gamma\gamma\rangle$ besetzt. Der Zustand $|\beta\beta\rangle$ im Produktmolekül resultiert bei plötzlichem Symmetriebruch aus einer Superposition der symmetrischen Zustände $|S\rangle$ und $|Q_0\rangle$, er ist also ebenfalls bevölkert. Die anderen sechs Zustände $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, $|\alpha\gamma\rangle$, $|\gamma\alpha\rangle$, $|\beta\gamma\rangle$ und $|\gamma\beta\rangle$ setzen sich jeweils zur Hälfte aus einem der Zustände mit symmetrischen Funktionen $|Q_+\rangle$ und $|Q_-\rangle$ oder einer

ⁱ Das Experiment müsste hier „OASADENA“ heißen: *Orthodeuterium and Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment*. In dieser Arbeit wird aber von „ODIP unter PASADENA-Bedingungen“ gesprochen. Das Akronym ALTADENA lässt sich hingegen auch auf das ODIP-Phänomen anwenden.

Kombination aus $|Q_0\rangle$ und $|S\rangle$ und zur anderen Hälfte aus einem der drei Triplettzustände zusammen, daher sind sie halb besetzt (Abbildung 16 Mitte). Damit ergibt sich bei vollständiger Spinpolarisation die maximale aus einem Übergang resultierende Verstärkung lediglich aus der halben inversen Boltzmann-Verteilung der thermischen Signale. Die Halbbesetzung von Zuständen findet sich stets bei der Hyperpolarisation mit der spinpolarisierten Orthoform unter PASADENA-Bedingungen. Bei der Hyperpolarisation mit spinpolarisiertem Orthowasserstoff tritt derselbe Effekt auf (s. o.).

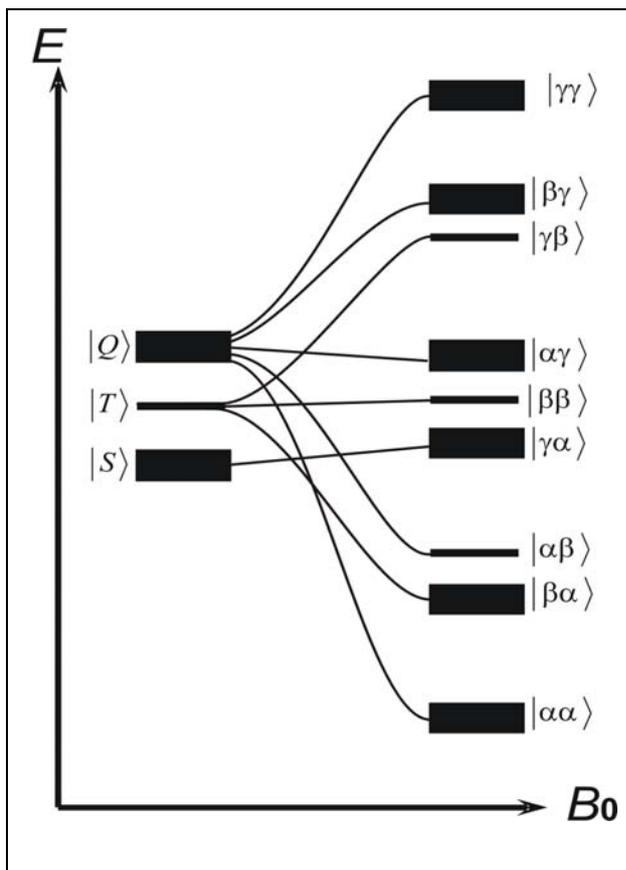


Abbildung 15:
Bezeichnungen und Besetzungen der Kernspinzustände von ODIP unter ALTADENA-Bedingungen. Zustände gleicher F_Z -Quantenzahl kreuzen beim adiabatischen Transport nicht. Der Energieunterschied zwischen den Niveaus in den Gruppen ist durch die Kopplungskonstante definiert, der Abstand zwischen den Gruppen durch die Larmorfrequenz.

Bei einem adiabatischen Transport finden keine Übergänge statt, sonst wäre er im quantenmechanischen Sinne nicht adiabatisch. Daher muss die Zahl der besetzten und unbesetzten Zustände sowie deren Besetzungsverhältnis wie beim $^1\text{H}_2$ -ALTADENA vor und nach dem langsamen Symmetriebruch gleich sein. Konkret sind vor und nach dem Prozess sechs Niveaus besetzt, drei unbesetzt und keines halbbesetzt. Von den Zuständen definierter Symmetrie im Deuteriummolekül gelangt man bei Beachtung der Regel, dass sich Zustände gleicher F_Z -Quantenzahl beim langsamen Übergang ins starke Feld nicht kreuzen dürfen, zu den Produktzuständen $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, $|\alpha\gamma\rangle$, $|\gamma\alpha\rangle$, $|\beta\gamma\rangle$ und $|\gamma\gamma\rangle$ (s. Abbildung 15). Interessant ist, dass der Zustand $|\beta\beta\rangle$ mit einem D_2 -Zustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion korreliert und dass er unter PASADENA-Bedingungen über- und unter ALTADENA-Bedingungen unter- (bzw. un-)besetzt ist. Daran wird deutlich, dass zwar beide Kerne dieselbe Ausrichtung zum äußeren Feld haben,

dass dieser Zustand aber im Hochfeld keine Symmetrie aufweist, er ist weder symmetrisch noch antisymmetrisch, denn die Kerne sind ja unterscheidbar und vor dem Symmetriebruch ist symmetriebedingt nur der Spin des ganzen Moleküls messbar.

Die Gesamtbesetzung verteilt sich gleichmäßig auf diese Niveaus, die anderen drei Zustände sind gar nicht besetzt. Daher ergibt sich analog zu ^1H im Gegensatz zu PASADENA-Bedingungen die doppelte mögliche Signalverstärkung.

Würde man Paradeuterium anreichern, so würde sich das Besetzungsmuster wieder umkehren. Drei Zustände wären besetzt, die anderen sechs bei plötzlichem Symmetriebruch halb (PASADENA-Bedingungen) oder gar nicht (ALTADENA).

Unter PASADENA-Bedingungen ergeben sich wie beim Protium Antiphasenmultipletts, unter ALTADENA-Bedingungen zeigt jedes Multiplett entweder Absorptions- oder Emissionssignale. Daraus sollte sich auch eine ähnliche Pulswinkelabhängigkeit ergeben.

Sowohl unter PASADENA- als auch unter ALTADENA-Bedingungen gibt es Übergänge derselben Frequenz, die sich gegenseitig auslöschen. Dadurch wird die Linienzahl, aber auch die Signalintensität und daher auch die Signalverstärkung um einen bestimmten Faktor verringert. Aus dem Muster ergibt sich, dass die Signalmultipletts mit der doppelten Kopplungskonstante aufspalten, weil das mittlere Signal fehlt (s. Abbildung 16).

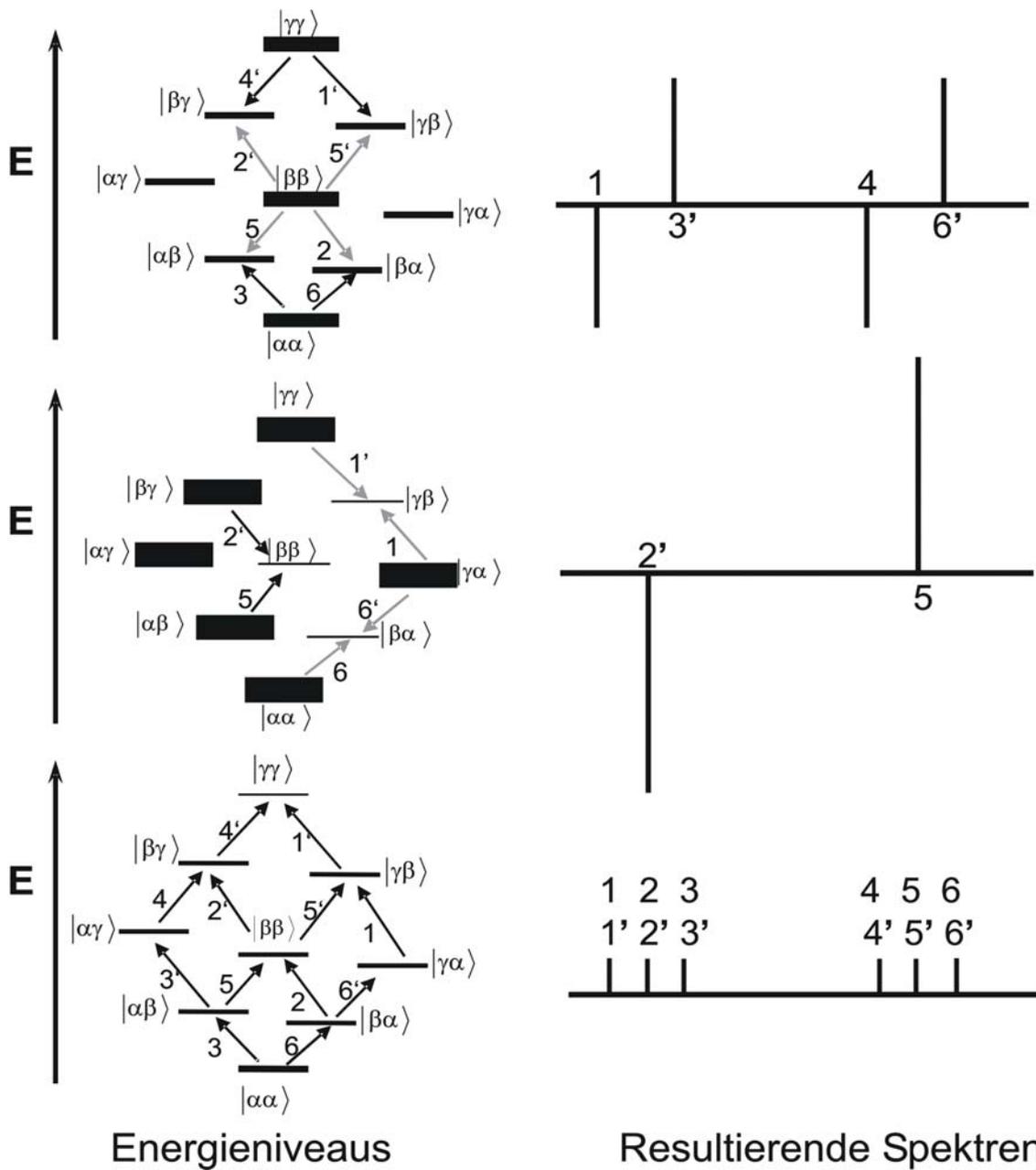


Abbildung 16: Besetzungsschemata und Bezeichnung der Energieniveaus (links) und resultierende Spektren (rechts) eines ODIP-hyperpolarisierten Deuteriumzweispinsystems.

Oben: PASADENA-Bedingungen

Mitte: ALTADENA-Bedingungen

Unten: Thermische Bedingungen

Die Population wird von der Dicke der Niveaubalken repräsentiert, mögliche Einqantenübergänge durch die Pfeile, die für sichtbare Übergänge schwarz und für sich gegenseitig auslöschende Übergänge grau gezeichnet sind. Länge und Richtung der Linien im Spektrum repräsentieren Intensität und Vorzeichen der Signale.

7.3.6 Hyperpolarisation mit $^{17}\text{O}_2$

Bislang ist noch keine Spinisomerenanreicherung anderer Moleküle als $^1\text{H}_2$ und $^2\text{H}_2$ für NMR-Hyperpolarisation genutzt worden. Von allen weiteren symmetrischen Molekülen hat Disauerstoff wohl die größte Bedeutung für die Chemie. Viele Oxidationsreaktionen auch in der Natur verlaufen unter paarweiser Addition des O_2 -Moleküls. Oft sind Peroxide zumindest Zwischenstufen solcher Oxidationen und die Mechanismen sind von vielfältigem Interesse. Beispielsweise die Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren bilden Angriffspunkte für molekularen Sauerstoff[67]. Die Untersuchung teilweise hochkomplexer Oxidationsmechanismen ist in der Lebensmittelchemie daher Gegenstand aktueller Forschung. Die hier vorgestellte Methode böte eine neue Untersuchungsmöglichkeit der Mechanismen.

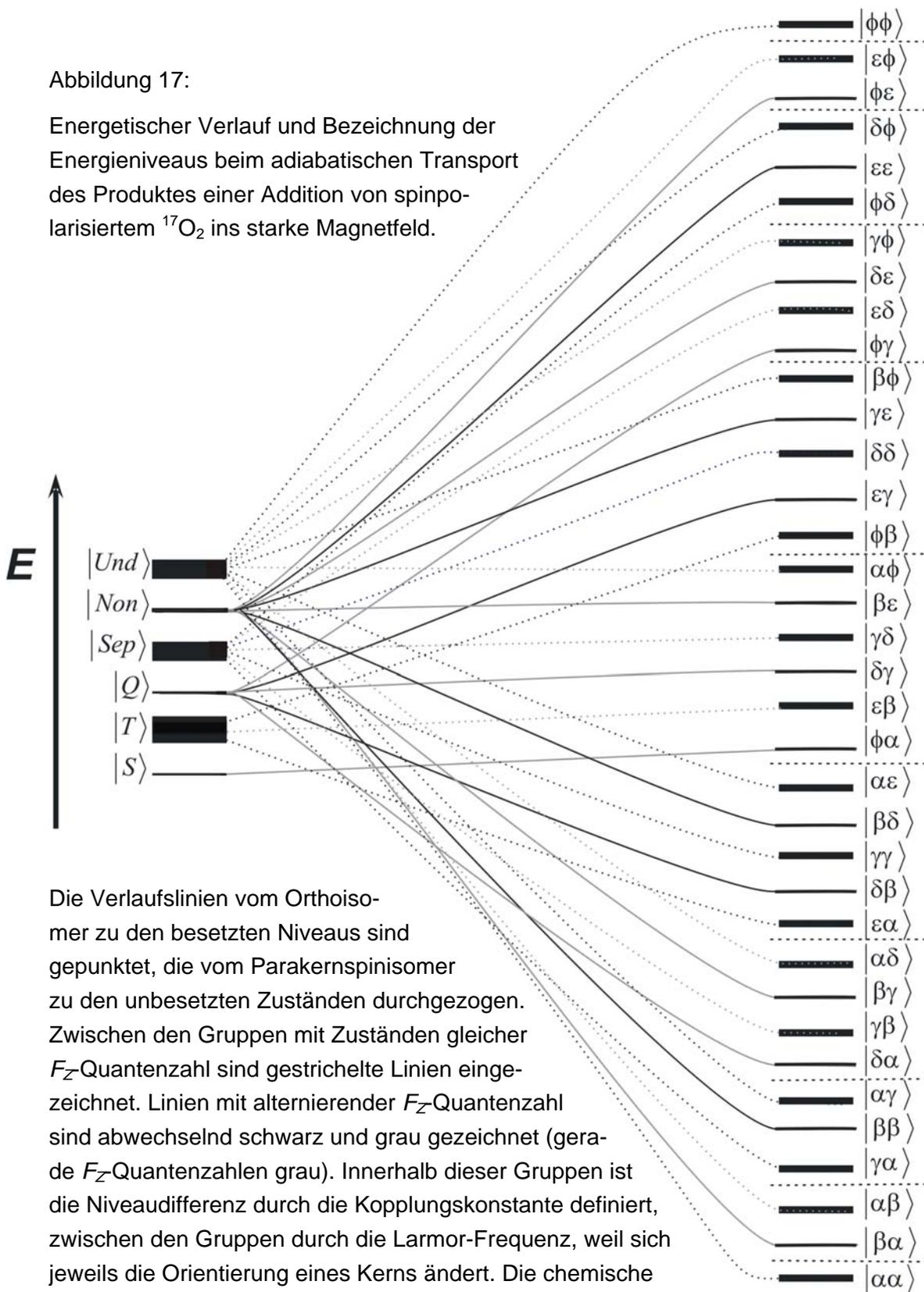
Als einziges nichtradioaktives Sauerstoffmolekül ist allerdings nur $^{17}\text{O}_2$ spinpolarisierbar, weil es die beiden Grundvoraussetzungen erfüllt: Symmetrie und vorhandener Kernspin. Meist wird es so an ein anderes Molekül addiert, dass die beiden Sauerstoffatome direkt aneinander gebunden bleiben. Aus der resultierenden $^1J_{\text{O},\text{O}}$ -Kopplungskonstante ergeben sich interessante theoretische und praktische Konsequenzen. Signalmultipletts sollten beispielsweise immer aufgelöst sein, was bei ODIP nicht der Fall ist. Aus Raman-Spektren ist bekannt, dass auch von $^{17}\text{O}_2$ Spinisomere existieren[94].

Die Anreicherung dürfte sich schwierig gestalten, da O_2 eine recht kleine Rotationskonstante besitzt (s. Tabelle 1) und eine signifikante Spinpolarisation deswegen nur bei Temperaturen stattfinden dürfte, bei denen es in fester Form vorliegt. Ortho-Para-Übergänge sind zwar auch im festen Zustand möglich[68], aber aufgrund der Eigenschaften des O_2 dürfte die angereicherte Komponente nach der Anreicherung auch ohne Katalysator schnell ins Ortho-Para-Gleichgewicht relaxieren. Dennoch sei die Besetzung der Zustände für den ALTADENA-Fall gezeigt. Sie ergibt sich wieder aus dem Kreuzungsverbot von Zuständen mit gleicher F_Z -Quantenzahl. Dabei sei angenommen, dass in diesem Fermionensystem die Orthoform aufgrund der Antisymmetrie der elektronischen Wellenfunktion des Grundzustands von geraden Rotationsquantenzahlen besetzt und als Überschusskomponente angereichert wird (s. Kapitel 6.2.5 und 10.2).

Abbildung 17 zeigt die Besetzung der Energieniveaus beim adiabatischen Transport in ein starkes Feld. Um die Niveaugruppen zu verdeutlichen, sind zwischen den Zuständen unterschiedlicher F_Z -Quantenzahl Linien eingezeichnet. Innerhalb der Gruppen unterscheiden sich die Niveaus energetisch nur durch die Kopplungskonstante, spektroskopierbare Übergänge finden nur zwischen den Gruppen statt. Der Einfluss der chemischen Verschiebung ist in dieser Abbildung nicht zu erkennen, er verändert den Abstand der Gruppen voneinander.

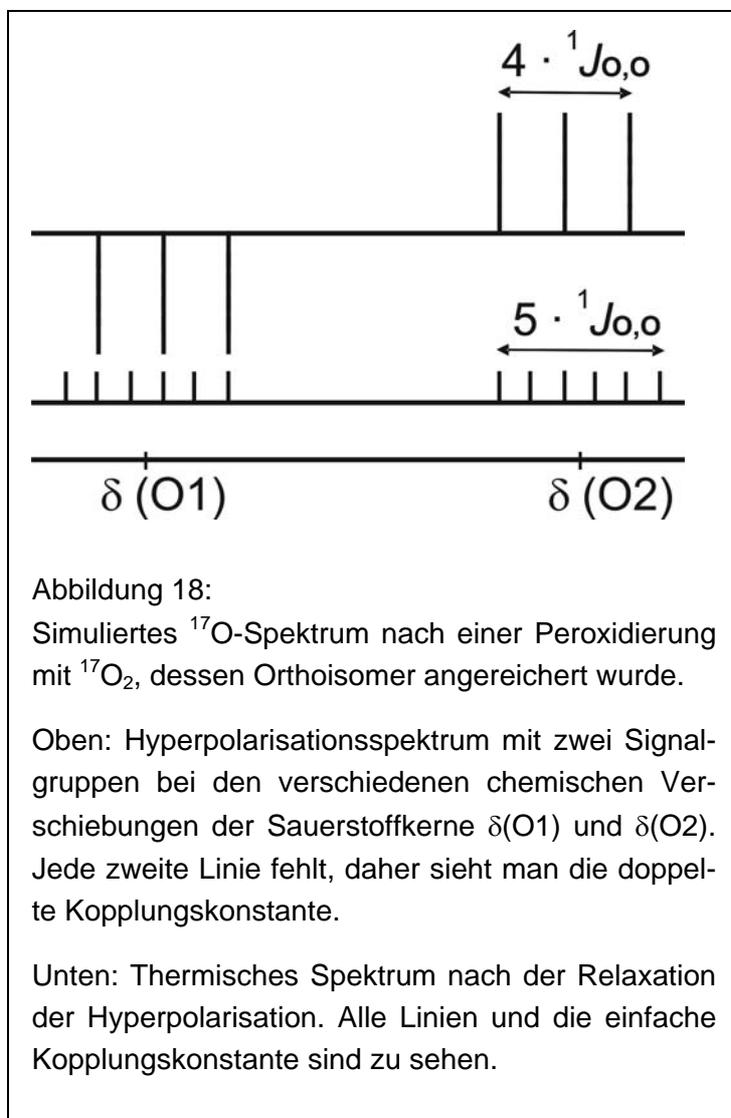
Abbildung 17:

Energetischer Verlauf und Bezeichnung der Energieniveaus beim adiabatischen Transport des Produktes einer Addition von spinpolarisiertem $^{17}\text{O}_2$ ins starke Magnetfeld.



Die Verlaufslinien vom Orthoisomer zu den besetzten Niveaus sind gepunktet, die vom Parakernspinisomer zu den unbesetzten Zuständen durchgezogen. Zwischen den Gruppen mit Zuständen gleicher F_Z -Quantenzahl sind gestrichelte Linien eingezeichnet. Linien mit alternierender F_Z -Quantenzahl sind abwechselnd schwarz und grau gezeichnet (gerade F_Z -Quantenzahlen grau). Innerhalb dieser Gruppen ist die Niveaudifferenz durch die Kopplungskonstante definiert, zwischen den Gruppen durch die Larmor-Frequenz, weil sich jeweils die Orientierung eines Kerns ändert. Die chemische Verschiebung ist in dieser Abbildung nicht erkennbar.

Aus diesem Energieniveauschema ergeben sich entsprechende Einquantenübergänge, die im Spektrum als Emissions- oder Absorptionslinie oder gar nicht zu sehen sind. Zwischen den 36 Zuständen gibt es insgesamt 60 solcher Übergänge, von denen aber jeweils fünf dieselbe Übergangsfrequenz haben, maximal sind im Zweispinsystem daher zwölf Signale sichtbar. Im thermischen ^{17}O -Spektrum eines Peroxids sind zwei Sextetts mit gleich intensiven Linien zu sehen. Im Hyperpolarisationsspektrum gibt es unter ALTADENA-Bedingungen insgesamt 30 Einquantenübergänge zwischen über- und unterbesetzten Niveaus, von denen sich aber 24 wieder auslöschen. Aufgrund dieser sich auslöschenden oder fehlenden Signale ist das Multiplett in jeder Signalgruppe wie bei ODIP mit der doppelten Kopplungskonstante zu sehen (s. Abbildung 18), das aufgrund der $^1J_{\text{O},\text{O}}$ -Kopplung aber stets aufgelöst sein sollte. Daher sollte man für jedes Multiplett bei kleinen Pulswinkeln drei entsprechende Linien gleicher Intensität sehen. Ein Multiplett zeigt dabei ausschließlich Absorptions-, das andere Emissionssignale. Bei Kernen mit positivem magnetogyrischen Verhältnis erscheint nach konventioneller Darstellung die Signalgruppe mit niedrigerer Frequenz (und höherem Betrag der Frequenz, weil diese entsprechend der Präzessionsrichtung negativ ist) bei höherer chemischer Verschiebung. Diese Gruppe sollte bei Hyperpolarisationssignalen, die unter ALTADENA-Bedingungen mit einem Orthoisomer (wie auch bei Orthoprotium und Orthodeuterium) erzeugt werden, stets in Emission erscheinen.



7.4 SIGNALVERSTÄRKUNG

7.4.1 Qualitative Beschreibung

Die Intensität der Hyperpolarisationssignale ist proportional zu der Konzentration der hyperpolarisierten Komponente, also der des Intermediats der Folgereaktion (vgl. Gleichung (25)). Sie ist aber auch von weiteren Faktoren abhängig. Bedingungen, die starke Hyperpolarisationssignale begünstigen, sind:

- Die Signale sollten möglichst langsam relaxieren. Im Experiment liegen zwischen Hydrierreaktion und Detektion normalerweise einige Sekunden. Durch quadrupolare Relaxation liegen Relaxationszeiten von Kernen mit Spin $> \frac{1}{2}$ meist unter einer Sekunde. Das ist für ODIP-Experimente oft limitierend. Auch wenn nicht die Quadrupolkerne selbst detektiert werden, beschleunigen sie meist die Relaxation anderer Kerne. Daher sind beispielsweise Palladiumkatalysatoren aufgrund des intensiven Kernquadrupolmoments des Pd ($6,6 \cdot 10^{-23} \text{ m}^{-2}$) weniger geeignet als beispielsweise Rhodiumkatalysatoren. Nichtsdestotrotz tritt auch in Pd-katalysierten Hydrierungen der PHIP-Effekt auf [69],[70].
- Die chemische Reaktion, die die spinpolarisierten Kerne überträgt, sollte schnell sein gegenüber der Relaxation, denn dann ist die Konzentration des hyperpolarisierten Produkts hoch genug um detektiert zu werden. Der Absolutwert von k_1 ist weniger von Bedeutung (vgl. Abbildung 10). Ist $k_2 > \eta \cdot k_1$, so ist gar keine Hyperpolarisation zu beobachten (s. Gleichung (25)).

Weiterhin gibt es Faktoren, die zwar nicht die absolute Intensität des Hyperpolarisationssignals steigern, aber den Verstärkungsfaktor η . Da dieser das Verhältnis zwischen Hyperpolarisations- und thermischer Signalintensität ist, sind dies Faktoren, die die thermische Signalintensität schwächen.

- Wenn das Magnetfeld schwach ist, ist die thermische Kernspinpolarisation kleiner. Da die übertragene Hyperpolarisation feldunabhängig ist, ist der Verstärkungsfaktor bei schwachem Feld größer. Nichtsdestotrotz ist auch die absolute Signalintensität der Hyperpolarisationssignale bei gleicher Polarisation schwächer. Ein höheres Feld hat eine höhere Präzessionsfrequenz auch der hyperpolarisierten Kerne zur Folge, so dass in derselben Aufnahmezeit bei gleicher Relaxationszeit mehr Schwingungen in der Detektionsspule induziert werden. Daher ist das Hyperpolarisationssignal proportional zur Feldstärke. Da aber auch das elek-

tronische Rauschen bei hoher Frequenz stärker ist, steigert sich das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SNR) nur mit der Wurzel der Feldstärke. Das SNR der thermischen Signal ist aufgrund der Polarisationsverhältnisse allerdings proportional zu $B_0^{3/2}$ und der Verstärkungsfaktor damit umgekehrt proportional zu B_0 .

- Die Temperatur hat auf die thermische Polarisation einen ähnlichen Einfluss wie die Feldstärke. Eine hohe Temperatur bei der Detektion verringert die thermische Signalintensität und steigert somit den Verstärkungsfaktor. Die Spinpolarisation der eventuell bei tiefer Temperatur angereicherten Spinisomere ist von der Detektionstemperatur unabhängig, da auch bei hoher Temperatur Ortho-Para-Übergänge verboten sind, solange die Symmetrie nicht gebrochen wurde, das geschieht aber erst unmittelbar vor der Detektion. Eine erhöhte Temperatur kann aber das thermische Rauschen verstärken, wenn durch den Heizprozess auch die Detektionsspule aufgeheizt wird. Ferner können beschleunigte Konvektion und Diffusion die Signale verbreitern. Auf der anderen Seite beschleunigt sie aber die Hydrierung, während im Gegenzug die Relaxation in grober Näherung temperaturunabhängig ist. Dadurch wird die Konzentration des Intermediats erhöht, was sich auf die Intensität des Hyperpolarisationssignals wiederum positiv auswirkt.
- Führt man das Experiment unter ALTADENA-Bedingungen durch, dauert es je nach Relaxationszeit eine Weile, bis sich die thermischen Signale aufbauen. Wenn man den Detektionspuls unmittelbar nach dem Einführen der Probe in das Feld setzt, sind die NMR-Signale noch schwach, weil die thermische Polarisation noch nicht erreicht ist. Erst nach etwa $5 \cdot T_1$ sind 99 % der Nicht-Hyperpolarisationssignalintensität erreicht, wohingegen die Kernspinhyperpolarisation unmittelbar nach der chemischen Reaktion vorhanden ist. Insbesondere ^{13}C -Kerne mit ihren oft langen Relaxationszeiten sind davon betroffen (vgl. Lösemittelsignal in Abbildung 42).

ALTADENA-Bedingungen haben darüber hinaus den Vorteil, dass ihre Signalverstärkung bei gleichem Anreicherungsgrad um den Faktor zwei größer ist, dies wurde bei der Erklärung des ALTADENA-Signalmusters erläutert.

Als letzter Aspekt sei hier die symmetriebedingte statistische Häufigkeit genannt. Die Orthoform hat stets die größere Spinentartung. Deshalb gibt es von jedem symmetrischen Molekül mehr Ortho- als Parazustände und im Hochtemperaturgleichgewicht ist die Orthoform die häufigere. Aufgrund dessen verteilt sich die Gesamtbesetzung bei der Paraform auf weniger Zustände, was auch bei gleichem Anreicherungsgrad eine stärkere Hyperpola-

risation hervorruft. Bei der PHIP-Methode ist dies günstig, denn es gibt nur einen Parazustand, aber drei Orthozustände. Daher ist die Population des Parawasserstoffzustands dreimal so groß wie die der Orthowasserstoffzustände und es ergibt sich die dreifache Signalverstärkung[66]. Da das Signalmuster komplementär ist, ergibt sich jedoch keine zusätzliche Information. Damit ist die Orthowasserstoff-induzierte Kernspinhyperpolarisation zwar theoretisch interessant, ihre Signalverstärkung ist der durch Parawasserstoff induzierten Verstärkung aber unterlegen. Dennoch lässt sich Ortho- anstelle von Parawasserstoff einsetzen um mit dem komplementären Signalmuster den PHIP- vom phänomenologisch ähnlichen CIDNP-Effekt zu trennen.

Anders ist dies bei der ODIP-Methode. Würde man das Paradeuterium im Überschuss anreichern, ergäbe sich entsprechend der halben Zahl der Zustände eine doppelte Signalverstärkung (im Gegensatz zum Faktor drei bei PHIP). Da die Anreicherung von Paradeuterium mit angemessenem Aufwand möglich ist (s. Kapitel 10.1)[71], wäre „PDIP“ eine sinnvolle Alternative. Grundsätzlich bringt ein Paraüberschuss stets eine größere Signalverstärkung hervor. Bei Para- $^{17}\text{O}_2$ betrüge dieser Faktor entsprechend den Spinentartungen $\frac{7}{5}$.

7.4.2 Messung

Die Verstärkung eines Signals kann man absolut als Summanden oder relativ als Faktor angeben. Für viele Anwendungen ist der Absolutwert eines Signals von Bedeutung, aber Konzentration, magnetogyrisches Verhältnis und (natürliche) Isotopenhäufigkeit haben einen starken Einfluss darauf und machen meist keine Aussagen über Mechanismen der Teilprozesse. Im Allgemeinen wird eine relative Verstärkung angegeben, die sich auf das thermische Signal bezieht, aber auch diese ist nicht frei von äußeren Einflüssen (s. o.). Der Verstärkungsfaktor η ist in Gleichung (5) als Verhältnis von Polarisation zur Gleichgewichtspolarisation definiert. Ist dieser Bruch größer als eins, so wird das Signal tatsächlich verstärkt und man befindet sich im Zustand der Hyperpolarisation.

Bei der Messung der Signalintensität kann man das Maximum der (Lorentz-)Linie angeben oder die Fläche darunter. Wenn sich zwischen den zu vergleichenden Messungen die internen Bedingungen (z. B. die Homogenität des Feldes) nicht ändern und wenn die Linien an sich die gleichen Linienbreiten haben, liefern beide Messungen dasselbe Ergebnis. Diese Umstände sind in vielen Fällen in guter Näherung erfüllt.

Es gibt mehrere Möglichkeiten den Faktor zu messen, je nach experimentellen Bedingungen hat jede dieser Methoden Vor- und Nachteile. In den meisten Fällen wird die Signalintensität als SNR angegeben. In den meisten Spektrometern ist eine solche Messung automatisiert möglich. Dies ist aber nur repräsentativ, wenn das Rauschen in den zu vergleichenden Messungen gleich ist. Wenn die Signalintensitäten sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden, kann es notwendig sein, die Leistung des Signalverstärkers anzupassen, woraus sich ein unterschiedliches elektronisches Rauschen ergibt. In solchen Fällen kann man die zu messende Signalintensität auf ein fixes Signal, z. B. das des Lösemittels, beziehen oder man kann bewusst eine bestimmte Menge einer Standardsubstanz zugeben. In allen Fällen wird nachher mit dem thermischen Signal verglichen um den Faktor zu errechnen. In der Parawasserstoff induzierten Hyperpolarisation ist das thermische Signal nach der Relaxation oft zu klein um in angemessener Zeit sinnvoll gemessen zu werden. Wenn lediglich Hyperpolarisationssignale untereinander verglichen werden sollen, ist es nicht zwingend notwendig, sie auf eine Referenz zu beziehen. Bei ansonsten gleichen Bedingungen kann die absolute Intensität oder das SNR zwischen verschiedenen Messungen verglichen werden.

In der durch Kernspinisomere induzierten Hyperpolarisation tritt ferner das Phänomen auf, dass Signale nicht nur als verstärkte Absorptionssignale, sondern auch als Emissionssignale erscheinen, sie haben dann eine negative Intensität. Bei zahlreichen Kopplungen können viele dieser Signale in Antiphase auftauchen, die mitunter wechselnde Intensitätsmuster zeigen. Dann muss man die *Beträge* der einzelnen Signale addieren. Dies geschieht im einfachsten Fall, indem man negative Signale invertiert und über den gesamten Signalebereich integriert. Die Invertierung negativer Signale geschieht durch Quadrierung. Auf diese Weise erscheinen intensive Signale jedoch noch intensiver, was die Messung verfälscht. Deshalb wird anschließend die Quadratwurzel gezogen. Den ganzen Prozess bezeichnet man als „*magnitude calculation*“ (*mc*). Bei der Integration über einen größeren Bereich ist dabei zu beachten, dass das Rauschen in der *mc*-Messung die Intensität scheinbar vergrößert, wohingegen das Integral über normales Rauschen (ohne *mc*) null ist. Daher muss man über einen gleich großen Bereich des Rauschens ohne Signal integrieren und von dem Messbereich subtrahieren. Den so erhaltenen Wert kann man nun wieder entweder auf das Rauschen oder auf ein Referenzsignal beziehen.

7.4.3 Theoretisches Maximum

Ein Signal, das durch einen einzelnen Puls erhalten wird, stammt stets von einem induzierten Einquantenübergang. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs ist proportional zu dem Einstein-Koeffizienten für induzierte Absorption oder induzierte Emission – diese beiden Koeffizienten haben den gleichen Betrag – und proportional zum Besetzungsunterschied. Letzterer wird im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung angegeben, im Nichtgleichgewicht kann man ihn oft errechnen. Im Falle einer vollständigen Polarisation kann der Verstärkungsfaktor höchstens den Wert der inversen Boltzmann-Verteilung erreichen, die für NMR-Signale von magnetogyrischem Verhältnis, Magnetfeld und Temperatur abhängt. Im Falle der durch Spinisomere induzierten Kernspinhyperfolarisation erfolgt die Berechnung des Besetzungsunterschieds anhand Gleichung (24), wenn die Besetzungszahlen oder das Besetzungsverhältnis der Zustände entsprechender Symmetrie bekannt sind.

Auf den Verstärkungsfaktor hat schließlich auch I_{Atom} des Spinisomers einen Einfluss, denn es gibt teilweise Übergänge derselben Frequenz mit entgegengesetztem Vorzeichen, die sich gegenseitig auslöschen. Grundsätzlich führt nur ein Übergang zu einer Hyperpolarisationslinie, im thermischen Spektrum sind es $(2 I_{\text{Atom}})$ Übergänge. Damit führt bei ODIP nur einer von zwei, bei ^{17}O nur einer von fünf Übergängen zur Hyperpolarisation, was die maximale Signalverstärkung entsprechend abschwächt. Für ODIP ist dies in Abbildung 16 erkennbar.

8 PHIP

Bei der PHIP-Methode macht man sich verschiedene Informationen zu Nutze, um Aussagen über die Transferreaktion zu treffen:

- Da als Information eine Phasenkorrelation der im Parawasserstoff symmetrieverknüpften Spins übertragen wird, kann man erkennen, ob der Transfer paarweise erfolgt.
- Aufgrund der gesteigerten Empfindlichkeit kann man Intermediate nachweisen, die in sehr geringer Konzentration vorliegen[72].
- Anhand des Signalmusters der Einquantenübergänge kann man Aussagen über Regio-[73] und Stereoselektivität[74] und über Reversibilität[75] von Katalysemechanismen, bzw. Elementarprozessen machen.
- Die mit bestimmten Pulsfolgen detektierbaren Null- und Doppelquantenübergänge können zusätzliche Informationen zur Charakterisierung des Hydriermechanismus liefern[76],[77].
- Die Hyperpolarisation kann auf andere Kerne (andere Protonen oder Heterokerne) übertragen werden[78]. Dies kann spontan[79] oder mit Pulsfolgen[11] erreicht werden. Dadurch können Parameter bestimmt werden, die sonst nur schwer zugänglich sind, z. B. $^3J_{C,C}$ -Kopplungskonstanten[80].

Die Phänomene, die bei der Parawasserstoff induzierten Hyperpolarisation auftreten, sind mittlerweile recht gut verstanden. Daher nutzt man sie als Werkzeug in der Katalyseforschung[64], die Phrase „*PHIP is a powerful tool...*“ findet sich in zahlreichen Veröffentlichungen. Mittlerweile sind zahlreiche *reviews* veröffentlicht worden. Die Schwerpunkte liegen oft auf Anwendungsmöglichkeiten[81]. aber auch auf der grundsätzlichen PHIP-Phänomenologie[82].

8.1 PHIP MIT THERMISCHEM WASSERSTOFF

Bei hoher Temperatur und bei Molekülen mit kleiner Rotationskonstante sind in hohem Maße angeregte Rotationszustände besetzt (s. Abbildung 6 vs. Abbildung 8). Das führt dazu, dass sich Ortho- und Paraisomere unter diesen Bedingungen annähernd nach dem Verhältnis ihrer Spinentartungen κ verteilen und dass der Gleichgewichtsisomerenüberschuss sehr klein ist. Trotz der großen Energiedifferenz der Rotationszustände wird ab einer bestimmten Temperatur dieser Überschuss sogar kleiner als die thermische Kernspinpolarisation. Das liegt daran, dass die Zahl der Rotationszustände prinzipiell unbegrenzt ist und im Gegensatz zur Kernspinzustandssumme von der Temperatur abhängt. Diese Temperatur, für die der Gleichgewichtsisomerenüberschuss kleiner wird als die Kernspinpolarisation bei 298 K und 4,7 T, liegt bei $^1\text{H}_2$ bei 456 K, bei D_2 bei 281 K,ⁱ für schwerere Moleküle mit kleinerer Rotationskonstante liegt diese Temperatur noch weit darunter. Das hat folgende Konsequenzen:

- Hyperpolarisationssignale mit $^1\text{H}_2$ im Raumtemperaturgleichgewicht sind theoretisch möglich. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit auch im Experiment bewiesen.
- Die Ortho/Para-Verteilung wird ab bestimmten Werten für Feldstärke und Temperatur, die für jedes symmetrische Molekül charakteristisch sind, entgegen zahlreicher Behauptungen nicht von der Rotationsenergie, sondern von der Zeeman-Wechselwirkung bestimmt. Dass die Zeeman-Wechselwirkungen schon im Erdmagnetfeld stärker sind als Spin-Spin-Kopplungen, wurde in Kapitel 5.1 gezeigt.
- Hyperpolarisationssignale mit Spinisomeren im Raumtemperaturgleichgewicht sind mit anderen spinpolarisierbaren Molekülen in heutzutage üblichen NMR-Spektrometernⁱⁱ nicht möglich.

Die letztgenannte Konsequenz ist nicht unmittelbar einleuchtend, denn man sieht stets eine Überlagerung von thermischen und Hyperpolarisationssignalen. Auch wenn die thermischen Signale überwiegen, kann die durch Spinisomere erzeugte Ausrichtung der Spins also aufgrund eines Intensitätsmusters sichtbar sein. Aber in diesem Falle sind keine Emissionslinien mehr zu sehen, sondern nur noch eine entsprechende Abschwächung der ther-

ⁱ Dass diese Temperatur für D_2 nicht bei der halben Temperatur liegt, wie die halb so große Rotationskonstante erwarten lässt, liegt zum einen an der anderen Spinentartung und zum anderen an der kleineren thermischen NMR-Polarisation aufgrund des kleineren magnetogyrischen Verhältnisses.

ⁱⁱ Die Felder „üblicher“ Geräte sind stärker als 1 T. Bei schwächeren Feldern kann die thermische NMR-Polarisation allerdings so klein werden, dass die durch thermisches D_2 erzeugte Hyperpolarisation größer ist.

mischen Signale. Diese ist genauso stark wie die Absorptionsverstärkung der korrespondierenden Signale. Damit gibt es nur noch eine Veränderung des Intensitätsmusters und keine Gesamtsignalverstärkung.

Man kann allerdings die thermischen Signale durch eine einfache Pulsfolge unterdrücken. Ebenso kann man die NMR-Spektren bei einem kleineren Feld oder bei höherer Temperatur aufnehmen, was die thermische Kernspinpolarisation abschwächt. Unter solchen Bedingungen sind auch mit thermischem Orthodeuterium Hyperpolarisationssignale theoretisch möglich. Dafür müsste aber erstens in der chemischen Reaktion sehr viel hyperpolarisiertes Produkt erzeugt werden, zweitens dürfte diese Hyperpolarisation nur so langsam relaxieren, dass sie detektierbar ist (vgl. Abbildung 10). Solche Bedingungen sind bei Experimenten mit D₂ nicht zuletzt aufgrund des Quadrupolmoments des Deuteriums illusorisch.

Bei normalem Diwasserstoff ist das Paraisomer aufgrund der Rotationsenergie­differenz das energieärmere (s. Kapitel 6). Das Isomerenverhältnis kann man nach Gleichung (22 a) errechnen, indem man die Werte für die Rotationskonstante B und für die Temperatur T bei den entsprechenden Rotationszuständen eingibt. Bei Raumtemperatur ergibt sich:

$$\frac{N_{ortho}}{N_{para}} = \frac{3 \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-\frac{hcJ(J+1)_J \cdot 6,1 \cdot 10^3 m^{-3}}{k \cdot 298K}}}{\sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-\frac{hcJ(J+1)_J \cdot 6,1 \cdot 10^3 m^{-3}}{k \cdot 298K}}} = \frac{5,623}{1,883} \quad \text{aus (22 a)}$$

Der Zähler des Bruches auf der rechten Seite ist die Rotationszustandssumme des Orthowasserstoffs, der Nenner die des Parawasserstoffs. Gibt man dieses Verhältnis in Relation zum Gesamtverhältnis an, findet man, dass thermischer Wasserstoff zu 25,08 % aus Parawasserstoff besteht. Aus den Besetzungszahlen, bzw. aus dem Verhältnis, kann man nach Gleichung (23 a) die Spinpolarisation errechnen, also den Isomerenüberschuss:

$$P_{para} = \frac{N_{para} - \frac{1}{3} N_{ortho}}{N_{ortho} + N_{para}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \quad \text{aus (23 a)}$$

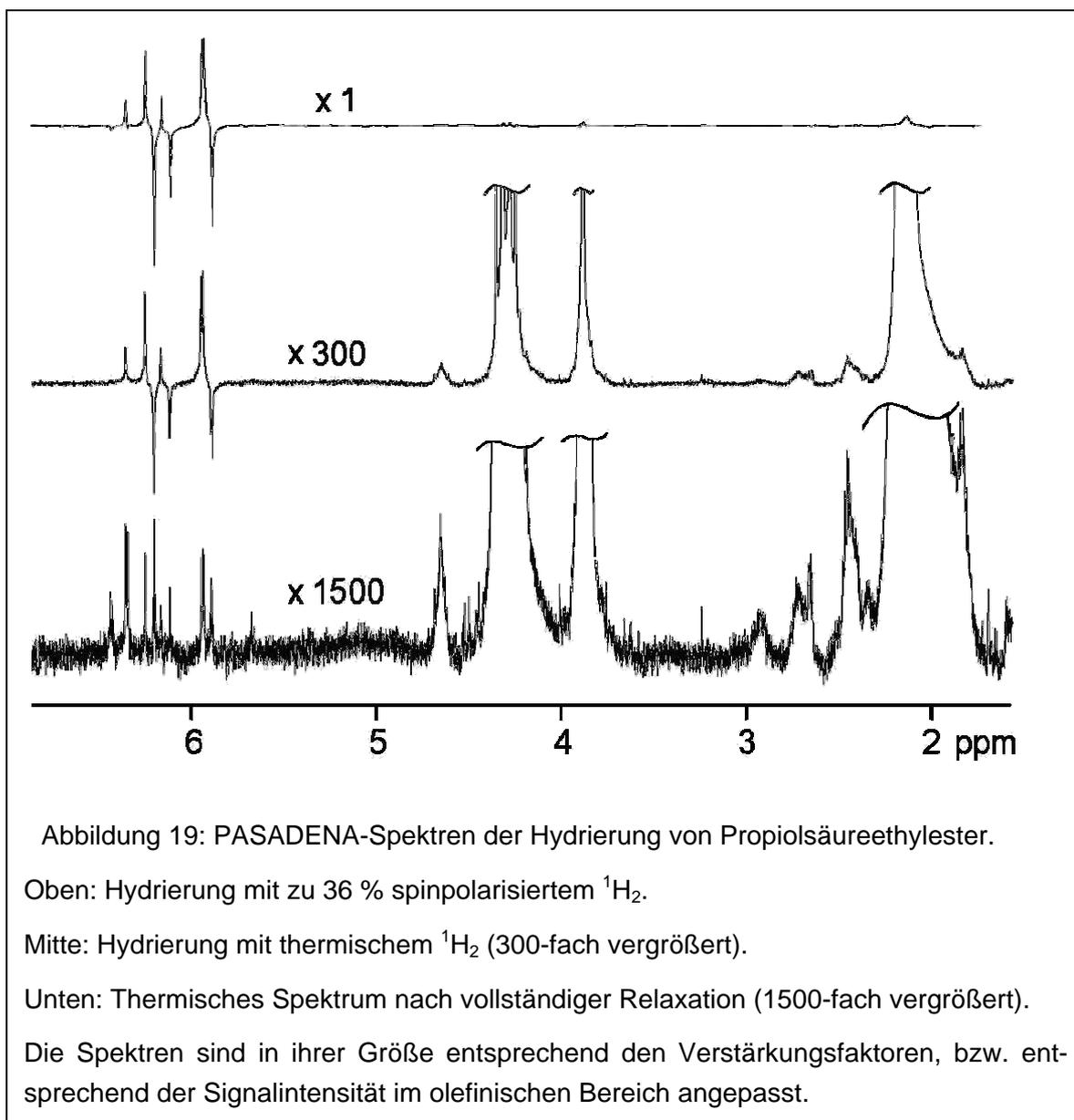
Damit enthält ein thermisches Gemisch 99,89 % eines unpolarisierten 3:1-Gemisches neben 0,11 % spinpolarisierten Parawasserstoffs. Dieser Polarisationswert liegt zwei Größenordnungen über der thermischen Kernspinpolarisation von Protonen bei 298 K und 4,7 T, die nach den Gleichungen (2) und (3) bei $1,6 \cdot 10^{-5}$ liegt. Die maximal erzeugbare Signalverstärkung ergibt einen Wert von 70 unter ALTADENA-Bedingungen und 35 unter PASADENA-Bedingungen. Aufgrund der sofort nach der Hydrierung einsetzenden Rela-

xation ist es unrealistisch, diese im Experiment zu erreichen, bei geeigneten Bedingungen ist aber durchaus deren Größenordnung zu realisieren.

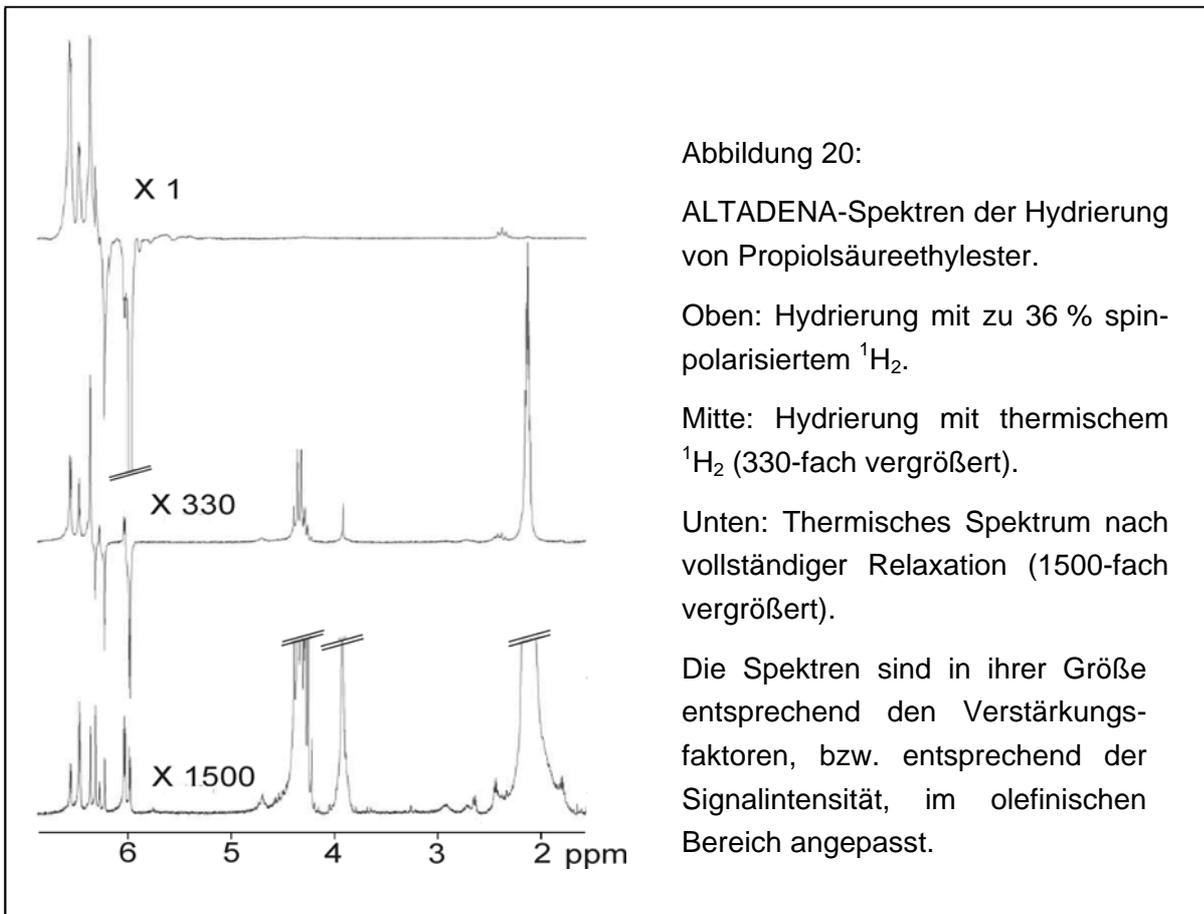
Im Experiment wurde der Katalysator $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})]\text{BF}_4$ und das Substrat Propiolsäureethylester verwendet. Dieses System gewährleistet eine schnelle chemische Reaktion und eine moderate Relaxation, also eine hohe Konzentration des hyperpolarisierten Produkts. Es wurde nicht bei 298 K, sondern bei 295 K gemessen, woraus ein Verstärkungsfaktor von 74, bzw. 37 resultiert. Kleine Temperaturunterschiede verändern die thermische Kernspinpolarisation nämlich fast nicht, verstärken aber den thermischen Paraüberschuss teilweise erheblich. Auf die Berechnung und Messung des Anreicherungsgrades wird in Kapitel 10.3 eingegangen.

Die Hydrierung wurde sowohl unter ALTADENA-Bedingungen als auch unter PASADENA-Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde Wasserstoff benutzt, der aus einer konventionellen Gasflasche stammt. Um sicherzustellen, dass dieser Wasserstoff nicht auf irgendeine Weise einen Paraüberschuss aufweist, der nicht aus dem thermischen Gleichgewicht resultiert, wurden die Experimente mit bei Raumtemperatur hergestelltem H_2 wiederholt. Dazu wurde Wasser bei Raumtemperatur zunächst elektrolysiert und anschließend über Silikagel getrocknet. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen, bei denen der Wasserstoff aus einer gewöhnlichen Gasflasche stammte.

Zum Vergleich wurden die Reaktionen unter ansonsten gleichen Bedingungen mit Wasserstoff wiederholt, der mit einem Überschuss von 36 % para-angereichert wurde. Die Verstärkungsfaktoren beider Experimente wurden gemessen. Die Spektren unter PASADENA-Bedingungen sind in Abbildung 19 gezeigt die Verstärkungswerte in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei der Messung ergaben sich experimentelle Schwierigkeiten, weil sich die Verstärkungsfaktoren von thermischem und angereichertem Wasserstoff um vier Größenordnungen unterscheiden. Daher musste für die verschiedenen Experimente der Verstärker des Empfängers im Spektrometer angepasst werden. Deshalb wurde die Intensität auf das Lösemittelsignal referenziert. Unter ALTADENA-Bedingungen birgt diese Methode den Fehler, dass der Verstärkungsfaktor zu groß erscheint, da sich das Lösemittelsignal in der kurzen Zeit zwischen Einführen der Probe ins Magnetfeld und Hochfrequenzpuls noch nicht vollständig aufgebaut hat, aber die durch Anreicherung erreichte zusätzliche Signalverstärkung wird nicht beeinflusst weil stets die gleichen Bedingungen gewährleistet waren.



Es wurden die Signale im olefinischen Bereich integriert. Für die Messung der Intensität der thermischen Signale wurden die Signale in diesem Bereich vor der Hydrierung von denen nachher subtrahiert. Damit wurde sichergestellt, dass nur die Signalverstärkung des in dieser Zeit entstandenen Produkts gemessen wurde, welches im hyperpolarisierten Zustand die Verstärkungssignale liefert. Dies ist notwendig, weil vor dem Hydrierschritt der Schutzligand (COD) vom Präkatalysator abhydriert wird, wodurch einerseits der katalytisch aktive Stoff, aber auch schon etwas Produkt entsteht, was den Verstärkungsfaktor verfälschen würde, den man ja auf die Produktsignale bezieht. Berechnete und gemessene Verstärkungsfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



	Berechnung		Experiment	
	PASADENA	ALTADENA	PASADENA	ALTADENA
η (ohne Anreicherung)	36,8	73,6	6	29
η (Anreicherung bei 77 K)	$1,1 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$
Verhältnis $\frac{\eta(77K)}{\eta(295K)}$	299	299	300	410

Tabelle 2: Berechnete und experimentelle PHIP-Signalverstärkungen

Mit PASADENA-Experimenten erreicht man für die Hydrierungen sowohl mit thermischem als auch mit angereichertem Wasserstoff etwa ein Sechstel des theoretisch möglichen Werts. Dass nicht die volle Signalverstärkung erreicht wird, hat verschiedene Ursachen:

- Die Hyperpolarisationssignale relaxieren bereits in den Sekunden vor der Spektrenaufnahme und sogar schon während der Hydrierung, denn das Gas wird 10 s lang durch die Lösung geperlt. Bei Ende dieses Prozesses ist die zu Beginn entstandene Hyperpolarisation bereits teilweise relaxiert.
- Die Reaktion läuft nach der Detektion weiter, wodurch weiteres Produkt entsteht, was die thermischen Signale verstärkt, die man am Ende der Messreihe aufnimmt.

Bei der Folgereaktion von Hydrierung und Relaxation erreicht die Intermediatkonzentration nicht die Konzentration des relaxierten Produkts (vgl. Abbildung 10). Dies kann man im PASADENA-Experiment anhand der zunächst ansteigenden Signalintensität verfolgen, die erst nach einigen Sekunden wieder relaxiert. Dieser Effekt lässt sich beispielsweise mit der DYPAS-Methode quantifizieren.

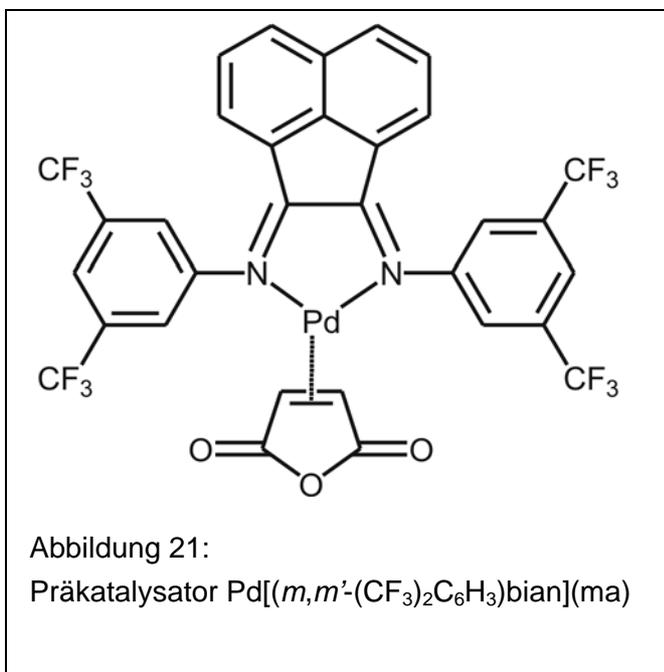
In den ALTADENA-Experimenten dauert es einige Sekunden von der Reaktion bis zur Detektion, weil die Probe zunächst in das Spektrometer eingeführt werden muss. Dennoch kommt man dem theoretisch möglichen Wert deutlich näher (etwa die Hälfte der möglichen Verstärkung bei ALTADENA im Gegensatz zu einem Sechstel bei PASADENA). Auch dies hat verschiedene Ursachen:

- Die Reaktion wird unter erhöhtem Wasserstoffdruck (3 bar) durchgeführt.
- Der Durchmischungsprozess ist effektiver (kräftiges Schütteln).
- Der Durchmischungsprozess ist kürzer (2 s Schütteln anstatt 10 s Durchperlen).

Hauptaugenmerk liegt allerdings auf der durch Anreicherung erreichten zusätzlichen Signalverstärkung. In den PASADENA-Experimenten entspricht sie genau dem berechneten Wert 300. Der Wert 410 bei den ALTADENA-Experimenten ist angesichts der vielen Fehlerquellen akzeptabel. Bei den Messungen mit angereichertem Parawasserstoff sind die thermischen Signale, auf die die Hyperpolarisationssignale referenziert werden, kaum auszumachen. Dies liegt am intensiven Hyperpolarisationssignal, das alles andere überlagert und das eine unempfindliche Einstellung der Signaldetektion erzwingt.

Bei Betrachtung der im theoretischen Teil erläuterten Zusammenhänge erscheint es selbstverständlich, dass mit thermischem Wasserstoff die Erzeugung von NMR-Hyperpolarisation möglich ist. Dennoch wurde im Rahmen dieser Arbeit das erste Spektrum veröffentlicht, das diesen Effekt zeigt. Zahlreiche PHIP-Experten waren von diesem Ergebnis überrascht.

8.2 PHIP – EINE ANWENDUNG



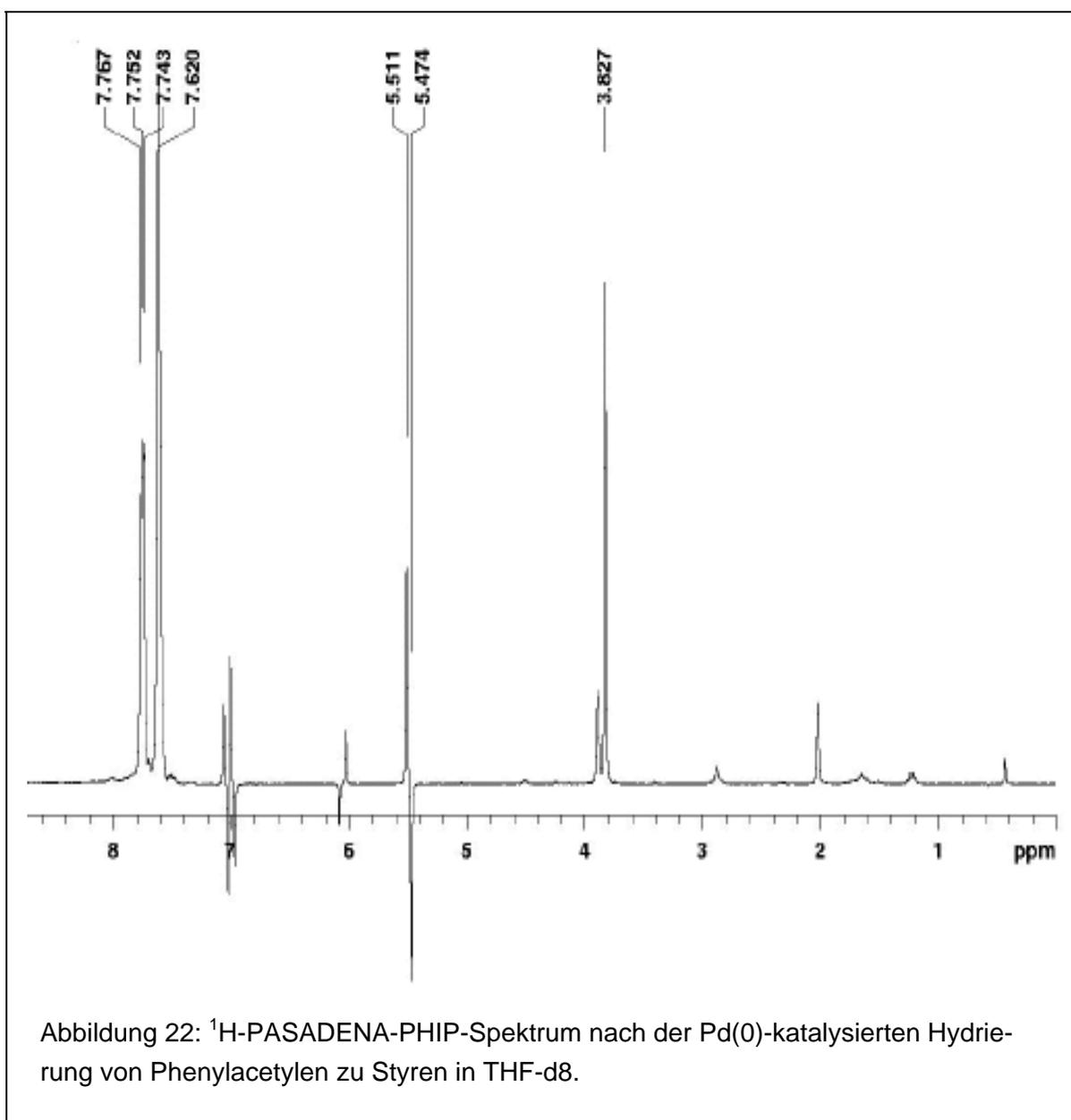
Obwohl im Rahmen dieser Arbeit primär das Polarisationsphänomen an sich untersucht wurde, wurde die PHIP-Methode auch als Werkzeug verwendet um klassische Katalysatorforschung zu betreiben. In Zusammenarbeit mit A. M. Kluwer wurden dazu spezielle Pd(0)-Katalysatoren eingesetzt. In seiner Dissertation[70] werden diese Katalysatoren in Aufbau und Funktionsweise genau beschrieben, außerdem deren Synthese. Hier sei nur ein Überblick über die relevanten PHIP-Ergebnisse gegeben.

8.2.1 Mechanistische Untersuchungen zur Selektivität

Es wurden verschiedene Katalysatoren untersucht. Der in Abbildung 21 dargestellte zeigte dabei die größte Aktivität, daher wurden eingehendere Untersuchungen mit ihm gemacht. Aus Voruntersuchungen waren von den Katalysatoren dieser Klasse mechanistische Details bekannt:

- Die Geschwindigkeit bezüglich der Substratkonzentration ist von der Reaktionsordnung 0,65.
- Bei hohen Substratkonzentrationen wird die Reaktionsordnung negativ (-0,5).
- Sie hydrieren spezifisch Dreifachbindungen zu Doppelbindungen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkinen und Alkenen werden ausschließlich die Alkine hydriert.
- Sie hydrieren die Dreifachbindungen *cis*-selektiv zu *Z*-Alkenen. Bei allen Katalysatoren wurden stets etwa 5 % *E*-Alken als Produkt gefunden. Die Produktverteilung ist temperatur- und lösemittelunabhängig.

Mit der PHIP-Methode sollte untersucht werden, ob sich die Bildung des Hauptproduktes mechanistisch von der des Nebenproduktes unterscheidet. Dazu wurden 1-Hexin, Phenylacetylen und Phenylpropin mit Katalysatoren der Familie bei verschiedenen Temperaturen hydriert. Die Reaktionen wurden überwiegend in unpolaren, aprotischen Lösemitteln (THF-d8 und Toluol-d8) *in situ* durchgeführt, weil das Projektziel die Untersuchung der Katalyse in überkritischem CO₂ war, das diese Eigenschaften aufweist.



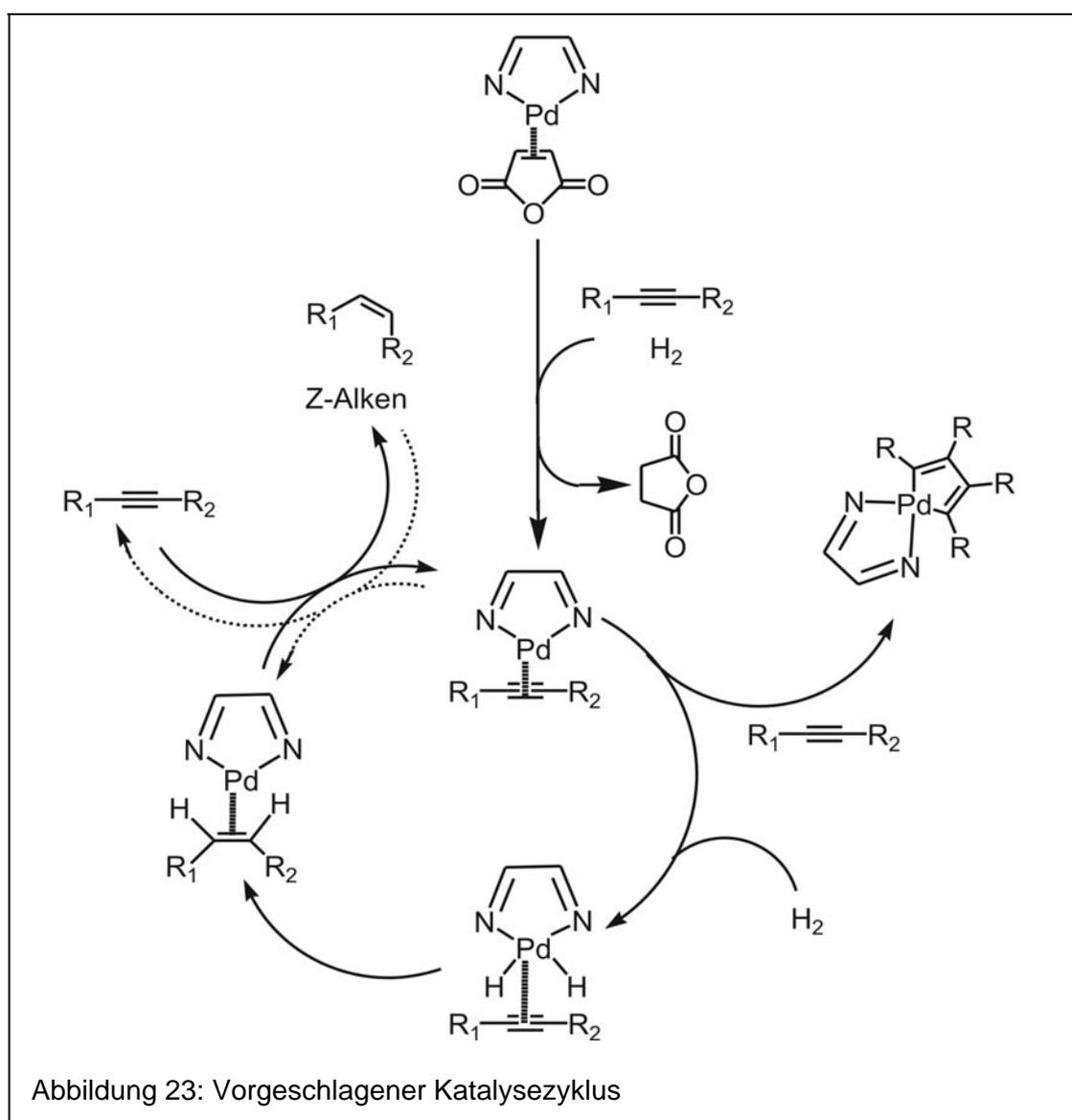
- Alle Substrate zeigten bei hohen Temperaturen PHIP-Signale des *Z*-Produkts und keine PHIP-Signale des *E*- Produkts.
- Die Verstärkungsfaktoren der Antiphasensignale waren vergleichsweise klein.
- Bei höherer Temperatur wurden die Hyperpolarisationssignale größer.
- Katalysatoren mit hoher Aktivität zeigten größere Hyperpolarisationssignale.

Kleine Verstärkungsfaktoren findet man häufig bei Hydrierungen mit Pd-Katalysatoren[83]. Palladium hat ein großes Quadrupolmoment und beschleunigt die Relaxation der Kerne, die sich entsprechend lange in seiner Nähe aufhalten. Bei einer katalysierten H₂-Addition befinden sich die zu übertragenden Protonen zwangsläufig in Palladiumnähe und durch quadrupolare Wechselwirkungen kann die Paarkorrelation verloren gehen. Dadurch kann man sich auch den Temperatureffekt erklären. Bei höherer Temperatur ist die Aufenthaltsdauer entsprechend kürzer, was die Verstärkung des PHIP-Effekts erklärt. Die Erhöhung der Umsatzrate bei Erwärmung hat noch einen weiteren, gleichsinnigen Effekt. Bei näherungsweise temperaturunabhängiger Relaxationszeit wird die Hydrierung beschleunigt. Dies entspricht schlicht einer höheren Konzentration hyperpolarisierten Produkts (vgl. Kapitel 7.1). Die Erhöhung der Temperatur hat hier einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung der Katalysatoraktivität durch Liganden- oder Lösemiteleinflüsse. Auch die PHIP-Signalverstärkung bei Temperaturerhöhung war schon vorher beobachtet worden[83]. Ein aufgenommenes PASADENA-Spektrum ist in Abbildung 22 gezeigt. Die Antiphasensignale bei 5,5 und 7 ppm stammen von den *Z*-ständigen Protonen des hyperpolarisierten Styrens, also von dem addierten H₂-Molekül. Bei terminalen Alkinen kann man den *cis*-selektiven H₂-Transfer am Signalmuster erkennen, weil zunächst nur die übertragenden Protonen hyperpolarisiert sind. Das Proton, das bereits vor der Hydrierung an das ungesättigte System gebunden war, ist zum Phenylsubstituenten *Z*-ständig und zeigt ein Antiphasensignal bei 6 ppm. Es ist durch einen NOE ebenfalls hyperpolarisiert, allerdings mit umgekehrter Phasenlage (Emission/Absorption anstatt Absorption/Emission) und geringerer Intensität, wodurch es eindeutig identifiziert werden kann. Deuterierungsexperimente belegen diese Interpretation[70]. Aus den Ergebnissen konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die Bildung des *Z*-Produkts verläuft über einen Mechanismus, der die Protonen paarweise überträgt.
- Die Übertragung erfolgt entweder konzertiert oder nacheinander, wenn dies schnell gegenüber der inversen Kopplungskonstante geschieht. Wäre dies nicht der Fall, so würde die Paarkorrelation während der Reaktion verloren gehen und Hyperpolarisationssignale wären nicht sichtbar.

- Die Bildung des *E*-Nebenprodukts verläuft über eine andere Route oder sie ist so langsam, dass die Hyperpolarisationssignale schon im Katalysator-Substrat-Komplex vor der Bildung des Produkts relaxieren.

Aufgrund der Ergebnisse wurde für die Hauptreaktion der in Abbildung 23 gezeigte Katalysezyklus vorgeschlagen. Er ähnelt dem 1999 von van Laren und Elsevier ebenfalls für Pd(0)-Katalysatoren vorgeschlagenen Mechanismus[84]. Bei dem Präkatalysator muss zunächst der Schutzligand Maleinsäureanhydrid entfernt werden (s. Abbildung 21 und Abbildung 23). Dies geschieht durch den Wasserstoff, was sich im NMR-Spektrum durch das Auftreten des Hydrierproduktes dieses Liganden Bernsteinsäureanhydrid verfolgen lässt. Das Vergleichsgewicht wurde eingeführt um die gebrochene Reaktionsordnung be-



züglich des Substrats zu erklären. Die negative Reaktionsordnung bei Substratüberschuss kann damit begründet werden, dass bei entsprechender Substratkonzentration aus dem Katalysator und zwei Substratmolekülen ein zyklisches Produkt gebildet wird. Dies deaktiviert den Katalysator und entspricht einem Mangel an H₂. Solche zyklischen Palladiumverbindungen waren bereits beschrieben worden[85]. Weil sie sehr instabil sind, wurden von Kluwer die entsprechenden Platinzyklen isoliert und *via* NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert.

Das Palladiumdihydrid konnte zwar trotz einiger Bemühungen nicht detektiert werden, aber diese Zwischenstufe ist sehr wahrscheinlich, zumal als Hauptprodukt das *Z*-Alken entsteht.

8.2.2 Lösemittelabhängigkeit des Mechanismus

Unter ansonsten gleichen Bedingungen wurden die PHIP-Experimente in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit der Hyperpolarisationssignalintensität von der Polarität des Lösemittels. Unpolare, aprotische Lösemittel (THF-d₈ und Toluol-d₈) zeigten bei allen Temperaturen deutliche Signale mit dem charakteristischen Muster, polare, protische (Methanol-d₄) und polare, aprotische (DMSO-d₆, CD₃CN) nicht oder nur bei hoher Temperatur, die Signalintensität des polaren, aprotischen Lösemittels Aceton-d₆ lag dazwischen. In polaren Lösemitteln wird offensichtlich der Katalysator von Lösemittelmolekülen blockiert.

Mit dem technischen Fortschritt sind Reaktionen unter hohem Druck zum Standard geworden. Dies ermöglicht den Einsatz von überkritischen Medien als Lösemittel auch in der Chemie. Insbesondere überkritisches CO₂ (*supercritical* CO₂, scCO₂) ist dabei von Interesse, weil der überkritische Bereich unter moderaten Bedingungen handhabbar ist. Die kritische Temperatur liegt bei 31 °C und der kritische Druck bei 74 bar. Es hat gegenüber konventionellen Lösemitteln viele Vorteile:

- Die Diffusion ist schneller als in Flüssigkeiten. Für ein angemessenes Lösungsvermögen muss die Dichte des scCO₂ im Bereich liegen, der flüssigkeitsähnlich ist. In diesem Bereich ist die Diffusion zwar eher flüssigkeits- als gasähnlich, aber dennoch gegenüber (konventionellen) Flüssigkeiten deutlich beschleunigt [86].

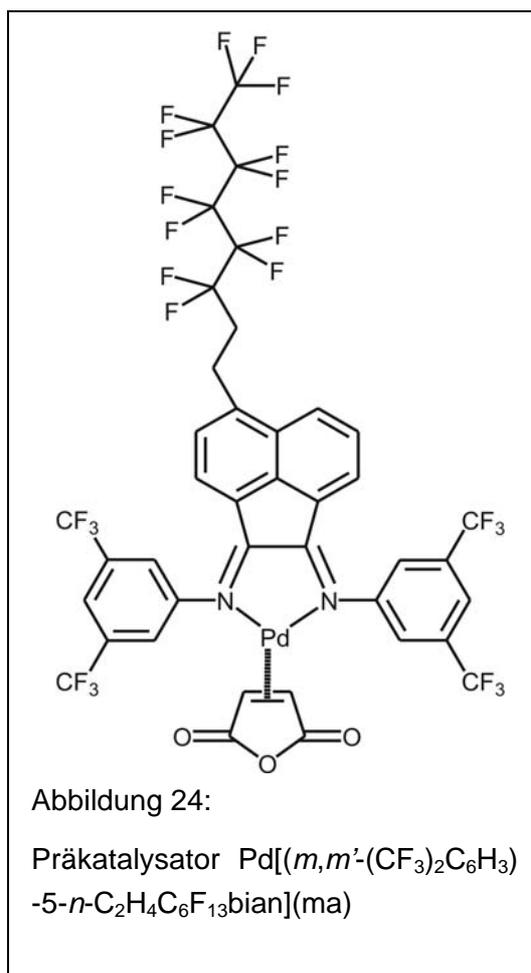
- Das Lösemittel lässt sich leicht vom Reaktionsgemisch abtrennen und wiederverwerten.
- Seine Eigenschaften lassen sich sukzessiv variieren. Dadurch können beispielsweise die verschiedenen Stoffe einer Reaktionsmischung fraktioniert „ausgefällt“ werden.
- Es ist ungiftig und daher auch für den Einsatz in lebensmitteltechnischen Prozessen geeignet.

Das Lösemittel scCO_2 ist mittlerweile weit verbreitet und das Interesse an mechanistischen Untersuchungen liegt auf der Hand.

Viele Katalysatoren sind in überkritischem CO_2 unlöslich, daher werden sie oft modifiziert. Die Modifizierung besteht in der Einführung perfluorierter Alkanketten. Diese Strategie hat sich bewährt und die Wechselwirkung dieser Ketten mit dem scCO_2 sind mittlerweile untersucht[86]. Im Rahmen der Arbeit wurde die katalytische Hydrierung von 1-Hexin und Phenylacetylen mit dem in Abbildung 24 gezeigten Katalysator mit der PHIP-Methode untersucht. Dafür wurde als NMR-Probenkopf ein Torushohlraum-Autoklav (*Toroid Cavity Autoclave*, TCA)[87] verwendet, der *in situ*-Hydrierungen mit Parawasserstoff (PASADENA) ermöglicht. Ferner lassen sich Druck und Temperatur über einen weiten Bereich einstellen.

Der Druck wurde auf 150 bar und die Temperatur auf 45°C eingestellt (Dichte etwa $0,6 \text{ kgL}^{-1}$). Werte in diesem Bereich sind üblich, weil scCO_2 hier gute Lösungseigenschaften zeigt.

Bei allen untersuchten Systemen wurden die charakteristischen PASADENA-Antiphasensignale beobachtet. Es zeigte sich, dass die Intensität der Hyperpolarisationssignale vergleichbar ist mit denen anderer unpolarer, aprotischer Lösemittel bei gleicher Temperatur. Daraus kann man schließen, dass der Mechanismus ähnlich, wenn nicht gleich ist.



9 ODIP

Die ersten Versuche, Kernspinhyperepolarisation mit spinpolarisiertem Deuterium zu detektieren, schlugen fehl[88], offensichtlich waren die Signale nicht stark genug oder relaxierten zu schnell. 1998 konnte aber das erste ODIP-Spektrum veröffentlicht werden[12], dies war jedoch zunächst mit erheblichem Aufwand verbunden, denn es traten experimentelle Schwierigkeiten auf:

- Aufgrund des Quadrupolmoments des Deuteriums ist dessen Relaxation viel schneller als die Protonenrelaxation (etwa eine Größenordnung).
- Die Anreicherungstemperatur für einen entsprechenden Isomerenüberschuss für D_2 liegt deutlich tiefer als für 1H_2 . Deshalb wurde das D_2 für die ersten veröffentlichten Spektren nicht wie üblich bei der Temperatur des flüssigen, sondern bei der des festen Stickstoffs spinangereichert.

Aufgrund des im Gegensatz zur PHIP-Methode größeren Aufwands wurde das Thema zunächst nicht weiter verfolgt. Die Erfolge bei der Hyperpolarisation durch thermischen Wasserstoff zeugen von dem Fortschritt *in puncto* Empfindlichkeit und weckten neues Interesse. Die Verfügbarkeit einer Anlage für die einfache und effektive Spinisomerenanreicherung lieferte schließlich die apparative Basis für erfolgreiche Forschung.

Da bislang erst ein einziges ODIP-Spektrum bekannt war und da in Abhängigkeit von der Durchführung der Experimente unterschiedliche Muster erwartet werden, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Deuterierungsexperimente NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigten sich zwischen PHIP und ODIP Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Da sich die PHIP-Methode als brauchbares Werkzeug in der Katalysatorforschung erwiesen hat, können die nicht äquivalenten Ergebnisse der ODIP-Spektroskopie eine Ergänzung bieten.

Im Gegensatz zu 1H -NMR-Spektren sind 2H -NMR-Spektren bei derselben Feldstärke schwächer gekoppelt. Dies erscheint zunächst verwunderlich, denn aufgrund des um den Faktor 6,4 kleineren magnetogyrischen Verhältnisses liegen die Kerne im Spektrum – absolut betrachtet – um diesen Faktor näher beieinander. Die Differenz der chemischen Verschiebung ist aber um denselben Faktor kleiner, Isotopeneffekte kann man vernachlässigen. Daher ergeben sich in der üblichen ppm-Skala dieselben relativen chemischen Verschiebungen. An einer D,D-Kopplung sind nun zwei Deuteronen beteiligt, die Kopplung ist daher um den Faktor $(6,4)^2 \approx 41$ kleiner und das Verhältnis von Verschiebungsdifferenz zur Kopplung größer, das System folglich schwächer gekoppelt.

Der Unterschied der ODIP-Spektren zur PHIP-Variante liegt somit unter anderem darin, dass die thermischen Signale von Spektren höherer Ordnung bei gleichem Feld zu Spektren erster Ordnung werden. Dies hat einerseits Vorteile, weil sich Signalgruppen nicht mehr so leicht überlagern, aber den Nachteil, dass die kleinen D,D-Kopplungen oft nur schwer oder gar nicht aufzulösen sind.

Sämtliche Katalysereaktionen wurden mit dem in Kapitel 7.2 (Abbildung 11) beschriebenen Katalysator durchgeführt. Die Anreicherung des Orthodeuteriums wird in Kapitel 10.2 beschrieben. Als Lösemittel diente konventionelles (nicht deuteriertes) Aceton, dem zur Referenzierung etwas Aceton-d₆ zugegeben wurde. Damit konnten unter anderem die Verstärkungsfaktoren leichter ermittelt werden. Ergebnisse zur Signalverstärkung, Pulswinkelabhängigkeit und weitere Resultate finden sich in der Dissertation von Arndt Limbacher[89], mit dem sämtliche ODIP-Experimente in Zusammenarbeit durchgeführt wurden. In dieser Arbeit wird daher nur ein Teil der mit spinpolarisiertem Orthodeuterium erzielten Ergebnisse präsentiert.

9.1 ODIP UNTER PASADENA-BEDINGUNGEN

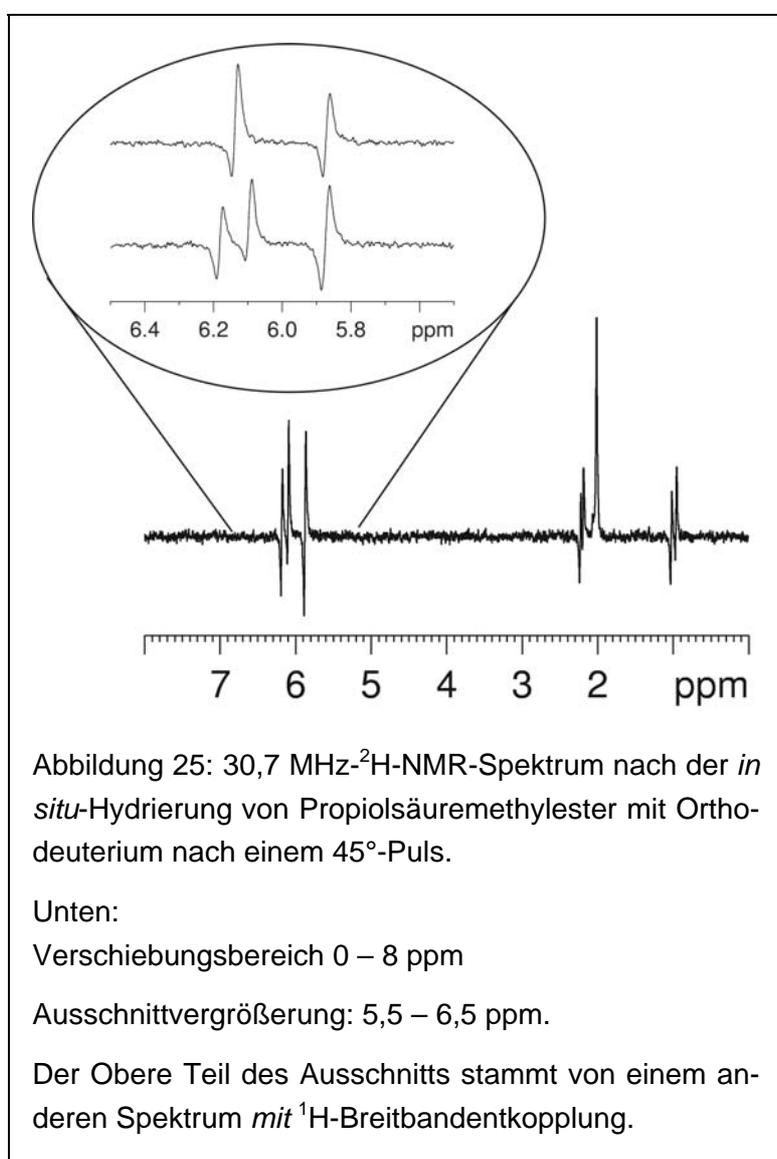
Das bislang einzige veröffentlichte Spektrum, das NMR-Hyperpolarisationssignale bei der Hydrierung mit spinangereichertem Deuterium zeigt, stammt von der Deuterierung von Acrylnitril[13]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Effekt erstmals bei der Deuterierung von Dreifachbindungen gezeigt, hier wird die Deuterierung von Propiolsäuremethylester vorgestellt. Deuterierte Dreifachbindungen zeigen im Allgemeinen wesentlich einfachere Signalmuster, weil sich im Produkt weniger Kerne in unmittelbarer Nähe der übertragenen Deuteronen befinden, die die Hyperpolarisationssignale durch Kopplung aufspalten.

Unter PASADENA-Bedingungen erscheint die *cis*-³J_{D,D}-Kopplung der Signale nun in Antiphase, daher kann man auch bei sehr kleinen Kopplungen die dicht nebeneinander liegenden Signale noch voneinander trennen, auch wenn sie in den Einpulsspektren thermischer Systeme aufgrund des Rayleighschen Auflösungskriteriumsⁱ nicht aufzulösen sind. Die Kopplungen erscheinen jedoch größer als sie tatsächlich sind, weil sich die Signalintensitäten im Bereich zwischen dem Maximum des Absorptionssignals und dem Minimum

ⁱ Dieses Auflösungskriterium besagt, dass zwei Linien, deren Linienmitten einen Abstand voneinander haben, der ihrer Linienbreite entspricht, gerade noch auflösbar sind. Die Intensität in der Mitte zwischen den beiden Maxima ist dann etwa 10 % geringer als die der Maxima selbst.

des Emissionssignals teilweise auslöschen und bevorzugt die von der Mitte weiter entfernten Bereiche erhalten bleiben. Dadurch haben ferner die Extrema der resultierenden Signale und die Flächen unter den Linien einen kleineren Wert. In diesem Bereich ist die Linienintensität der Antiphassensignale umgekehrt proportional zum Abstand. Der Abstand der Extrema voneinander wird dabei nicht kleiner als $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ihrer Linienbreite[88]. Derartige Verhältnisse herrschen in der ODIP-NMR-Spektroskopie unter PASADENA-Bedingungen oft vor. Das muss beispielsweise bei quantitativen Messungen des Verstärkungsfaktors berücksichtigt werden.

Das in Abbildung 25 gezeigte Spektrum weist das erwartete und in Kapitel 7.3.5 beschriebene Signalmuster der ^2H -NMR-ODIP-Signale auf. Die Hauptsignale liegen im Alkenbereich bei 5,9 und 6,1 ppm.



Die Weiterhydrierung der Doppel- zur Einfachbindung zeigt bei 0,9 und 2,2 ppm ebenfalls Antiphassensignale. Das Alken besitzt an der Doppelbindung neben den beiden Deuteronen ein Proton, das eines der beiden Signale mit einer $^3J_{\text{H,D}}$ -Kopplung von 2,7 Hz aufspaltet. Die Größe der Kopplungskonstante entspricht der erwarteten *trans*-Kopplung, die um den Faktor 6,4 kleiner ist als die entsprechende $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung. Zur Verdeutlichung wurde ein ^1H -breitbandenkoppeltes Spektrum aufgenommen, bei dem diese Kopplung erwartungsgemäß zusammenbricht. Die geminale $^3J_{\text{H,D}}$ - und die *cis*- $^3J_{\text{D,D}}$ -Kopplung sind nicht aufgelöst.

Bei der Überprüfung der Pulswinkelabhängigkeit der ODIP-Hyperpolarisationssignale zeigte sich, dass die gekoppelten Antiphasensignale im Vergleich zu thermischen Signalen die doppelte Nutationsfrequenz haben[89]. Dies war erwartet worden und lässt sich genau so erklären wie die der Pulswinkelabhängigkeit im PASADENA-PHIP-Experiment.

Die experimentellen Verstärkungsfaktoren sind allgemein deutlich kleiner als bei der PHIP-NMR-Spektroskopie, obwohl die Werte für die theoretisch mögliche Verstärkung vergleichbar sind, zumal die thermischen Signalintensitäten aufgrund der Boltzmann-Verteilung der Deuterium-Zeeman-Zustände bei gleichem Feld deutlich schwächer sind. Die Ursache dafür liegt in den kürzeren Relaxationszeiten (etwa Faktor zehn[89]) des Deuteriums. Die durch quadrupolare Wechselwirkungen bedingte effektive Relaxation hat zwei Auswirkungen, die in Kapitel 7.1 erläutert wurden:

- Wenn die Relaxation schneller ist als die Reaktion, ist bei gleicher Geschwindigkeit der chemischen Reaktion die Konzentration des hyperpolarisierten Produkts deutlich kleiner. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Bedingung bei Deuterierungen erfüllt ist.
- Die Relaxation ist schneller als der Verlauf des Experiments. Selbst bei *in situ*-Hydrierungen muss nach dem Durchperlen des Gases vor der Spektrenaufnahme etwa zwei Sekunden gewartet werden, damit größere Gasblasen entweichen können. Bei Relaxationszeiten unter einer Sekunde ist die Signalintensität dann bereits um eine Größenordnung kleiner.

Die quantitative Darstellung der experimentellen Aspekte zur Abhängigkeit der Signalintensität von der Posthydrierzeit und von anderen Faktoren findet sich in der Dissertation von A. Limbacher[89].

Für ODIP unter PASADENA-Bedingungen wurden die Prognosen der Signalmuster qualitativ weitgehend bestätigt.

9.2 ODIP UNTER ALTADENA-BEDINGUNGEN

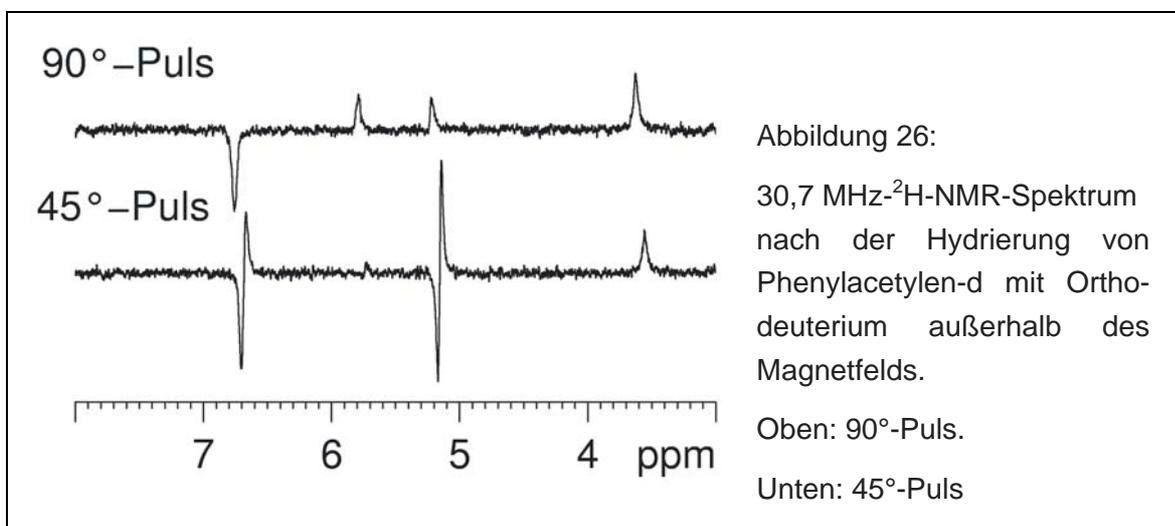
Im Rahmen der Arbeit ist es erstmals gelungen, den ALTADENA-Effekt mit Orthodeuterium experimentell zu bestätigen. Im Gegensatz zu den Experimenten unter PASADENA-Bedingungen, die die vorhergesagten Phänomene bestätigten, zeigten sich sehr erstaunliche Effekte, die nicht erwartet worden waren und die die ODIP- von der PHIP-Methode abheben.

9.2.1 ALTADENA-ODIP

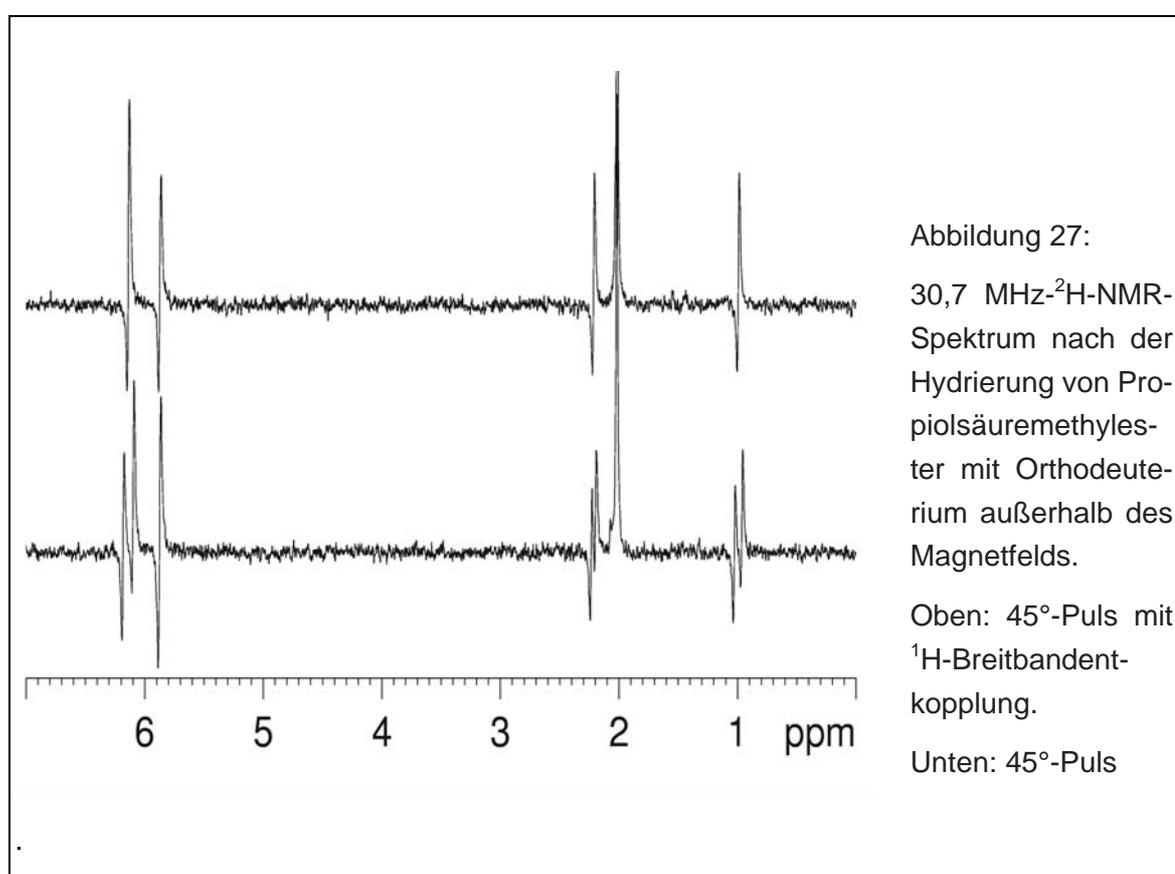
Das Signalmuster für ALTADENA-ODIP wurde 1996 vorhergesagt. Mit dem Substrat Phenylacetylen-d konnte der Effekt bestätigt werden. Abbildung 26 zeigt die ^2H -NMR-ODIP-Spektren unter ALTADENA-Bedingungen bei einem 45° - und bei einem 90° -Puls. Das thermische Signal des terminalen Deuterons an der C-C-Dreifachbindung des Edukts mit der chemischen Verschiebung 3,6 ppm ist beim 45° -Puls erwartungsgemäß etwas schwächer (theoretischer Faktor $1/\sqrt{2}$).

Bei einem 45° -Puls überwiegen die Antiphasensignale. Dies hat zwei Ursachen:

- Nach der Reaktion wurde die Probe schnell ins Spektrometer eingeführt. Die Reaktion läuft im Magnetfeld noch weiter und zeigt den gewöhnlichen PASADENA-Effekt
- Das schnelle Einführen der Probe und die kleine $J_{\text{D,D}}$ -Kopplungskonstante gewährleisten nicht die Bedingung des adiabatischen Transfers. Dadurch kommt es zu Effekten höherer Ordnung.



Dies ist aber nicht überraschend und wurde in Kapitel 7.3.3 beschrieben. Diese Signale verschwinden aber im Gegensatz zu ALTADENA-Signalen bei einem 90°-Puls. Unter diesen Bedingungen zeigt das zum Phenylring geminale Deuteron ($\delta = 6,7$ ppm) die erwartete Emissionslinie, da die *cis*- $^3J_{D,D}$ -Kopplung positiv ist. Wäre sie negativ oder würde man mit Paradeuterium hydrieren, so erschiene dieses Signal in verstärkter Absorption. Das zum Phenylring *trans*-ständige Deuteron zeigt dementsprechend die verstärkte Absorption. Etwas überraschend ist die Absorptionsverstärkung des nicht übertragenen Deuterons ($\delta = 5,8$ ppm) im Produktmolekül auf Kosten der Absorptionsverstärkung des übertragenen in Absorption erscheinenden Signals ($\delta = 5,2$ ppm). Die beiden Deuteronenabsorptionssignale sind gleich intensiv und die Summe der Signalintensität der beiden verstärkten Absorptionslinien ist gleich der Intensität der Emissionslinie. Offensichtlich findet ein sehr effektiver NOE statt. Dass dieser ausgerechnet zwischen diesen beiden Kernen auftritt, ist hingegen nicht überraschend. Die Stärke des NOE ist proportional zu $\frac{1}{r^6}$, wobei r der Abstand der Kerne voneinander ist. Die (dipolar) koppelnden Kerne stehen geminal zueinander, sie stehen sich räumlich also sehr nahe.



9.2.2 Hyperpolarisationstransferphänomene

Das in Kapitel 9.2.1 beschriebene Experiment wurde unter denselben Bedingungen mit dem Substrat Propiolsäuremethylester durchgeführt. Das Spektrum mit 45°-Puls mit und ohne Entkopplung ist in Abbildung 27 gezeigt. Die Signale sind analog zu denen des Phenylacetylen-d. Die Antiphasensignale haben das PASADENA-Muster, bei ^1H -Breitbandentkopplung bricht die *trans*- $^3J_{\text{H,D}}$ -Kopplung zusammen.

Dasselbe Experiment zeigt bei einem 90°-Puls ein völlig unerwartetes Spektrum. Abbildung 28 zeigt den Ausschnitt der Alkendeuterone.

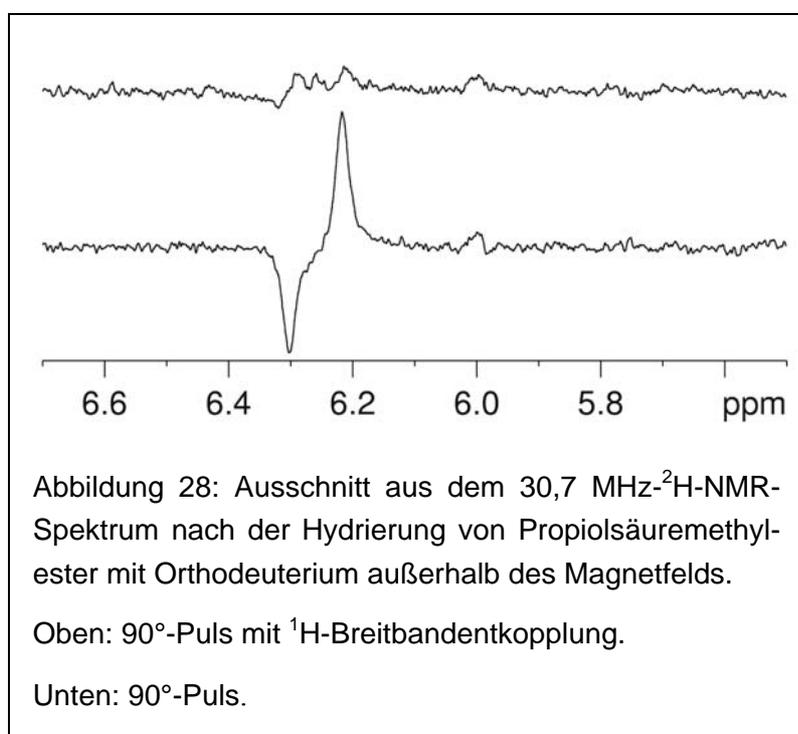


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem 30,7 MHz- ^2H -NMR-Spektrum nach der Hydrierung von Propiolsäuremethylester mit Orthodeuterium außerhalb des Magnetfelds.

Oben: 90°-Puls mit ^1H -Breitbandentkopplung.

Unten: 90°-Puls.

Das zum Proton geminale Deuteron zeigt kein Signal, das *trans*-ständig ein Antiphasensignal mit der *trans*- $^3J_{\text{H,D}}$ -Kopplungskonstante von etwa 2,7 Hz. Bei Entkopplung bricht dieses Signal zusammen. Das Proton, bzw. die Kopplung zu diesem, ist also offenbar verantwortlich für das Auftreten des Hyperpolarisationssignals. Da kein Signal mit dem erwarteten ALTADENA-Muster zu beobachten ist,

liegt die Vermutung nahe, dass die ursprünglichen ALTADENA-Signale bereits relaxiert sind und dass es eine Ausrichtung zwischen dem Proton und dem dazu *trans*-ständigen Deuteron gibt, die erhalten bleibt. Diese Ausrichtung macht sich als Antiphasensignal in der skalaren Kopplung bemerkbar. Für ein α -Proton zeigt das dazu *trans*-ständige Deuteron ein Absorptions-, für ein β -Proton ein Emissionssignal.¹ Dass man die Ausrichtung zum geminalen Deuteron nicht sieht, liegt vermutlich an der kleinen geminalen Kopplungskonstante. Geminale $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten liegen bei olefinischen Systemen meist

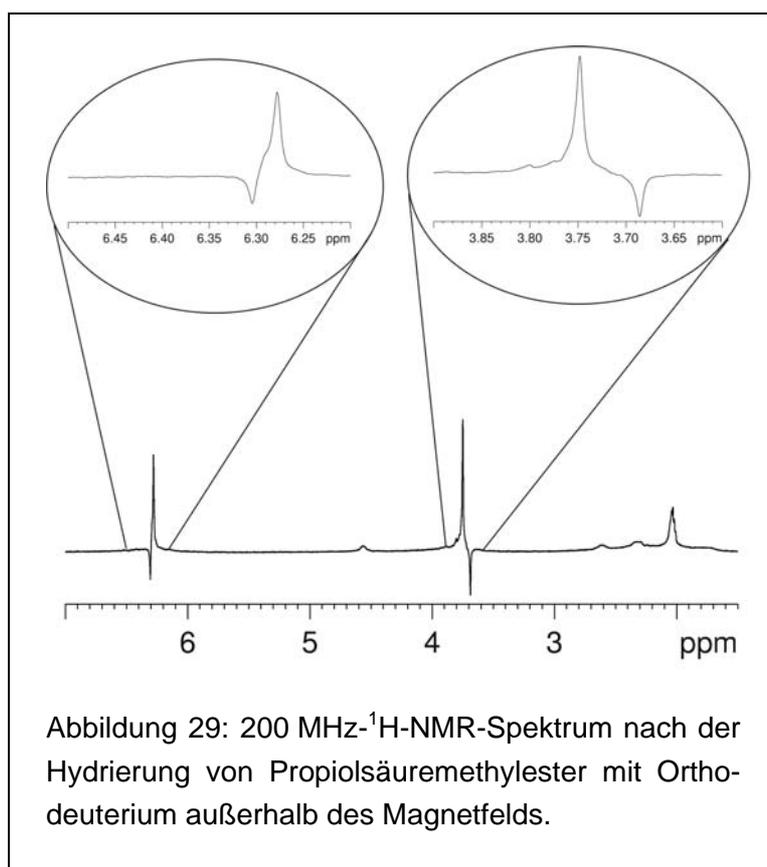
¹ Diese Beziehung kann man mathematisch auch durch das Produkt zweier (Spin-Hamilton-) Operatoren ausdrücken.

zwischen -3 und $+5$ Hz, die $^2J_{\text{H,D}}$ -Kopplungskonstanten dementsprechend zwischen $-0,5$ und $+0,8$ Hz. Es liegt also nahe, dass sich das Emissions- und das Absorptionssignal gegenseitig auslöschen.

Um die H-D-Wechselwirkung in diesem Fall zu untersuchen, wurde unter gleichen Bedingungen ein ^1H -Spektrum aufgenommen, dieses ist in Abbildung 29 dargestellt. Auch dieses Spektrum ist etwas überraschend.

- Nicht nur das Alkenproton zeigt Hyperpolarisationssignale, sondern auch die Methylprotonen. Ein solcher Transfer war für das analoge System bei der Hydrierung mit Parawasserstoff nicht beobachtet worden (vgl. Abbildung 20).
- Man sieht sowohl für das Alkenproton als auch für die Methylprotonen ein un-symmetrisches Signalmuster mit einer stark verstärkten Absorptions- und einer weniger starken Emissionslinie.

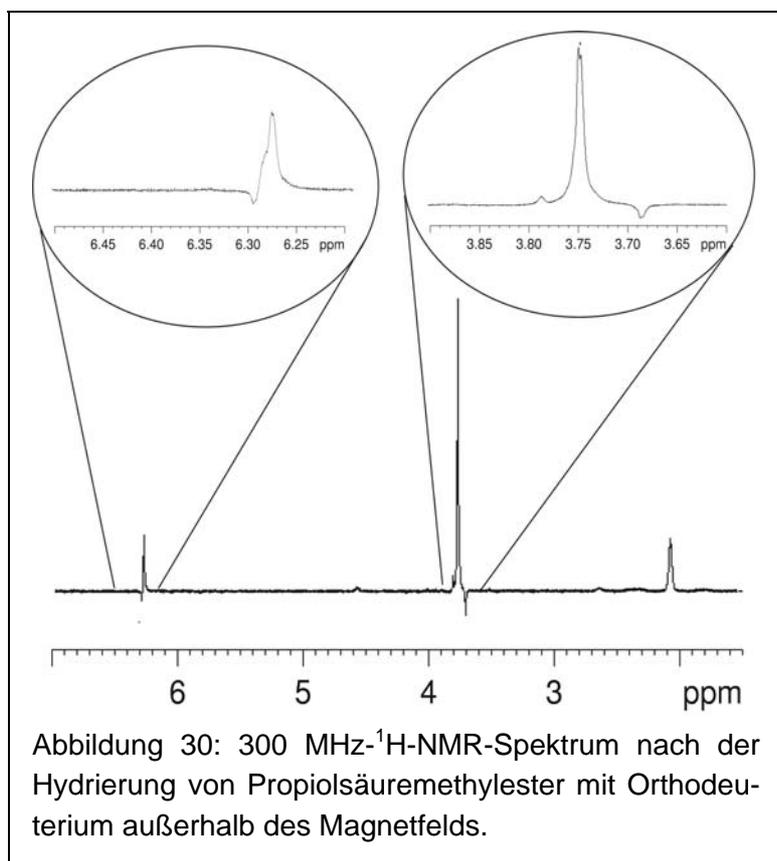
Im Alkenproton liegt unter der starken Absorptionslinie noch eine etwas schwächere, die als Schulter zu erkennen ist. Die Extrema des Alkenprotonensignals liegen $2,5$ Hz auseinander. Der Abstand der absoluten Extrema ist 5 Hz, die Schulter liegt dabei in der Mitte. Diese verschiebt durch Überlagerung mit dem Maximum der intensiveren Linie das Gesamtmaximum nach innen. Die tatsächliche Kopplung ist somit etwa $2,7$ Hz und entspricht der im Deuteriumspektrum beobachteten *trans*- $^3J_{\text{H,D}}$ -Kopplungskonstante.



Damit bestätigt sich, dass es eine feste Ausrichtung zwischen den Spins von Alkenproton und *trans*-ständigem Deuteron gibt, die sich in der skalaren $^3J_{\text{H,D}}$ -Kopplung bemerkbar macht. Auch die Übergänge der Protonenspins haben bezüglich der drei möglichen Ein-

stellungen der z-Komponenten der Deuteronen bestimmte Übergangswahrscheinlichkeiten, die zu einem charakteristischen unsymmetrischen Signalmuster führen. Die Form der Antiphasenmultipletts gibt Auskunft über H,D-Kohärenzen. Es ist auffällig, dass für das Alkenproton insgesamt die Absorptionsübergänge überwiegen.

Das intensive Absorptionssingulett der Methylprotonen des Edukts liegt bei 3,75 ppm, das des Produkts als schwächeres Signal bei 3,69 ppm in reiner Emission. Die Linie der Methylprotonen des Edukts ist gegenüber der Linie des terminalen Protons an der Edukt-dreifachbindung etwa um den Faktor drei verstärkt, sie hat also bei drei Methylprotonen die neunfache Intensität. Das thermische Signal des Alkinprotons bei 3,8 ppm ist im Fuß dieses Signals zu erkennen. Der Abstand von 0,06 ppm entspricht 12 Hz und es muss geklärt werden, ob es sich dabei um eine Antiphasenkopplung oder um zwei Einzellinien mit Nettopolarisation handelt.



Der Abstand der Signale der Methylprotonen (12 Hz) kann nicht durch eine H,D-Antiphasenkopplung erklärt werden. Er liegt in der Größenordnung einer H,H-Kopplung, doch die Methylprotonen haben keinen Kopplungspartner und es ist auszuschließen, dass die Rotation der Methylgruppe bei Raumtemperatur so stark eingeschränkt ist, dass die geminale Kopplung der Protonen untereinander sichtbar wird. Um sicherzustellen, dass es sich um verschiedene Signale handelt, wurde

unter ansonsten gleichen Bedingungen ein Spektrum bei anderer Feldstärke aufgenommen. Abbildung 30 zeigt das 300 MHz-Spektrum (Protonenresonanz) unter ALTADENA-Bedingungen nach der Hydrierung mit Orthodeuterium. Dabei zeigt sich, dass der Abstand der Linien nun 18 Hz oder wieder 0,06 ppm ist. Es handelt sich daher nicht um eine Kopplung, sondern um zwei einzelne Signale mit einer leicht unterschiedlichen chemischen Verschie-

bung. Das Signal der Methylprotonen des Edukts ist als Absorptions-, das Produktsignal als Emissionslinie zu sehen. Eventuell ist der Grund für die Verstärkung der Intensität der Methylprotonen gegenüber dem acetylenischen Proton die unterschiedliche Relaxationszeit. Das acetylenische Proton braucht länger, um sich bei den ALTADENA-Bedingungen nach dem äußeren Feld auszurichten. T_1 -Messungen könnten dies klären. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass das Eduktsignal aufgrund einer Wechselwirkung im Katalysator-Substrat-Komplex hyperpolarisiert ist.

Bei dem 300 MHz-Spektrum fällt weiterhin auf, dass beide Emissionssignale schwächer sind. Es ist möglich, dass die feste Ausrichtung zwischen dem Alkenproton und dem *trans*-ständigen Deuteron feldabhängig ist. Allerdings können auch experimentelle Aspekte die Ursache für die veränderte Intensitätsverteilung sein, beispielsweise Relaxationsprozesse sind oft feldabhängig.

Da sich die Signalmuster der Spektren unterscheiden, ist das Auftreten von Null- und Doppelquantenübergängen offensichtlich. Die Wahrscheinlichkeiten dieser Übergänge werden mit W_0 und W_2 bezeichnet. Sie hängen von zwei Faktoren ab:

- Da im Allgemeinen dipolare Wechselwirkungen für solche Übergänge verantwortlich sind, zeigen Kerne, die sich räumlich nahe stehen, größere Übergangswahrscheinlichkeiten W_0 und W_2 .
- Da solche Übergänge unterschiedliche Frequenzen haben, sind sie von der Korrelationszeit und damit auch von der Feldstärke während des Prozesses abhängig.

Sowohl bei W_0 - als auch bei W_2 -Übergängen ändern sich die z -Komponenten zweier Kerne, allerdings einmal in entgegengesetzter und einmal in gleicher Richtung. Solche Übergänge sind frequenzabhängig. Homonukleare W_0 -Übergangswahrscheinlichkeiten, also Übergänge, bei denen sich die z -Komponenten zweier Deuteronen in entgegengesetzte Richtung ändern, sind proportional zur spektralen Dichte bei der Frequenz null. Langsame Prozesse mit einer großen Korrelationszeit haben kleine Frequenzen. Die spektrale Dichte bei der Frequenz null ist dementsprechend groß, solche Prozesse überwiegen demnach bei großen Molekülen oder bei hoher Viskosität des Lösemittels. In niederviskosen Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen sind die Bewegungen im Mittel so schnell, dass die Korrelationszeiten sehr kurz und die spektralen Dichten bei hohen Frequenzen groß sind. Unter diesen Bedingungen überwiegen W_2 -Übergangswahrscheinlichkeiten, denn sie sind proportional zur spektralen Dichte bei der doppelten Larmor-Frequenz[90].

Unter gleichen Bedingungen (Substratmolekülgerüst, Lösemittel, Temperatur) haben die molekularen Prozesse in teildeuterten Systemen, annähernd dieselben Korrelationszeiten

und dementsprechend dieselbe spektrale Dichte bei den entsprechenden Frequenzen. Heteronukleare W_0 -Übergangswahrscheinlichkeiten hängen von der Differenz der Larmor-Frequenzen der beiden Kerne ab, W_2 -Übergangswahrscheinlichkeiten von deren Summe.

Daher ist stets zu beachten, wo diese Prozesse stattfinden. Es macht für die Wahrscheinlichkeiten durchaus einen Unterschied, ob sich die Prozesse im Nullfeld, im Erdmagnetfeld, im Streufeld des Magneten oder im Magneten selbst ereignen. Normalerweise sollte sich unter ALTADENA-Bedingungen im Mittel ein Wert ergeben, der zwischen dem Streufeld und dem Hochfeld liegt. Eine quantitative Behandlung des Problems gestaltet sich dementsprechend schwierig, hier wird darauf verzichtet. Dennoch bietet die ODIP-ALTADENA-Variante aufgrund der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten eine reizvolle Möglichkeit, solche Mechanismen zu erforschen.

Um die beobachteten Signale schließlich aufzuklären, wird wieder das anschauliche Populations-Übergangsmodell herangezogen. Dabei wird angenommen, dass nach der Hydrierung zunächst die in Kapitel 7.3.5 erläuterte ALTADENA-Besetzung vorliegt (s. Abbildung 31). Da das Proton zwei Einstellungsmöglichkeiten hat, verdoppelt sich die Zahl der Zustände. Dabei ist zu beachten, dass die Zustände sich in zwei Gruppen aufteilen, eine mit parallelem und eine mit antiparallelem Protonenspin. Der Abstand dieser Gruppen voneinander ist durch die Protonen-Zeeman-Aufspaltung bestimmt, der Abstand der Zustände innerhalb der Gruppen hingegen durch die Deuteronen-Zeeman-Aufspaltung. In Abbildung 31 sind im linken Diagramm Pfeile für die möglichen W_0 -Übergänge, im rechten für die W_2 -Übergänge eingezeichnet. Bei Übergängen innerhalb der Gruppen ändert sich die z -Komponente beider Deuteronen, bei den Pfeilen zwischen den Gruppen die z -Komponente des Protons und eines Deuterons. Ändert sich neben dem Protonenspin die z -Komponente des zum Proton *trans*-ständigen Deuterons nicht, sind die Pfeile schwarz, bei dessen Änderung gleichzeitig mit dem Proton grau.

Aus den Übergängen ergibt sich eine Umverteilung der Populationen, die mit diesem Modell für alle Fälle getrennt simuliert werden kann. Schließlich kann aus einer Kombination der daraus resultierenden Übergänge das gesamte Spektrum simuliert werden. Bei der Kombination müssen dabei die einzelnen Prozesse entsprechend ihrer Korrelationszeiten gewichtet werden. Die Besetzungen lassen sich im Bild nicht mehr einfach durch die Dicke der Zustandsbalken darstellen, weil es viele verschiedene Populationen gibt, die alle zu einer unterschiedlichen Balkendicke führen. Dadurch erkennt man nur noch schwer die Unterschiede. Diese – absolut betrachtet – kleinen Unterschiede können allerdings nach wie

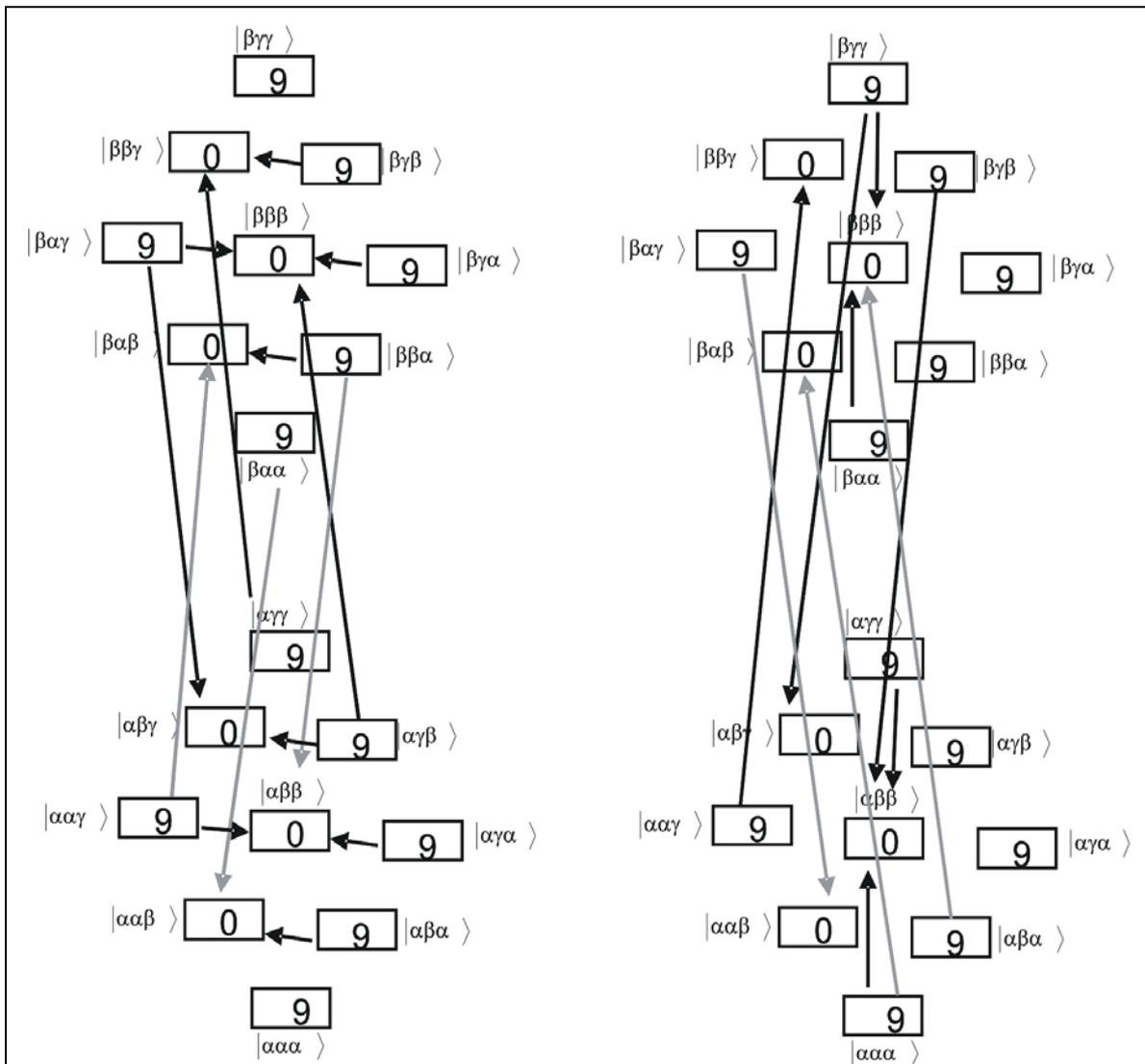


Abbildung 31: W_0 -Übergänge (links) und W_2 -Übergänge (rechts) in einem System aus zwei Deuteronen und einem Proton, ausgehend von der durch einen adiabatischen Transfer ins Hochfeld bedingten Besetzung (ALTADENA). Die ursprüngliche Besetzung ist in diesem Diagramm durch Zahlen symbolisiert. Aus den verschiedenen Prozessen kann man schließlich die Besetzungen beim Detektionspuls errechnen. Dies geschieht exemplarisch in den nächsten Abbildungen.

Übergänge, bei denen sich die Populationsverteilung der Protonenzustände nicht ändert, verteilen die Spindichte innerhalb der Gruppen. Übergänge, bei denen sich die Population der zum Proton geminalen Deuteronenzustände nicht ändern, sind grau. Übergänge, bei denen sich die Population der zum Proton *trans*-ständigen Deuteronenzustände nicht ändern, sind schwarz.

weil sie nicht zu einer Änderung des Musters führen, sondern nur die Linie verbreitern. Eine 0 entspricht einem von Beginn an leeren Zustand, bei dem sich durch W_0 - und W_2 -Übergänge nichts geändert hat. Wird dieser durch einen Übergang bevölkert, wird er zur 1, wird er durch zwei Übergänge bevölkert, zur 2. Die ursprünglich vollen Zustände sind durch eine 9 und die durch einen Übergang entleerten durch eine 8 symbolisiert. Durch diese Umverteilung werden detektierbare Einquantenübergänge möglich, die zu Beginn nicht möglich waren. Diese durch W_0 - und W_2 -Übergänge ermöglichten Einquantenübergänge sind wiederum als Pfeile eingezeichnet und zwar gestrichelt für W_1 -Übergänge, bei denen sich die z -Komponente des Protons ändert, für W_1 -Übergänge des geminalen Deuterons schwarz und für die des *trans*-ständigen grau.

Es ist einleuchtend, dass sich für das Auftreten von Polarisationsignalen im ^1H -Kanal die z -Komponente des Protons bei einem Prozess ändern muss. Dies kann man auch anhand der Übergänge in der Abbildung 32 verfolgen, die exemplarisch W_0 - und W_2 -Übergänge ohne Protonenbeteiligung darstellt. Dabei werden keine zusätzlichen Einquantenübergänge des Protons ermöglicht, es gibt keine (gestrichelten) Pfeile zwischen den Gruppen.

Aufgrund der im Spektrum beobachteten Kopplung/Beziehung wurde für die gleichzeitige Änderung der z -Komponenten des Protons und des *trans*-ständigen Deuterons das Protonensignal exemplarisch für den Fall simuliert, in dem W_0 -Übergänge gegenüber den W_2 -Übergängen überwiegen. Es entspricht genau dem beobachteten Intensitätsmuster. Für exakte Simulationen mit diesem Modell müssen allerdings auch alle anderen Übergänge simuliert, gewichtet und schließlich das Gesamtmuster errechnet werden.

Ferner wurde hier der Einfluss der Methylprotonen vernachlässigt. Dass dies nicht ganz korrekt sein kann, sieht man an der dort auftretenden Hyperpolarisation. Für noch kompliziertere Moleküle, in denen weitere Kernspins beachtet werden müssen, liefert dieses Modell zwar noch eine Vorstellungshilfe, ist aber für eine quantitative Darstellung nicht mehr hilfreich. In solchen Fällen kann die Entwicklung der durch eine Matrix ausgedrückten Spindichte noch brauchbare Resultate liefern. Aber auch mathematische Formalismen zur Beschreibung komplizierter Spinsysteme müssen Näherungen machen. Dementsprechend sind auch sie fehleranfällig. Dies drückt sich nicht zuletzt in den überraschenden Signalmustern aus, die beobachtet wurden. Sie waren nicht berechnet worden und können mit diesem bildlichen Modell zumindest qualitativ erklärt und verstanden werden.

Bei aller Komplexität liefert die ODIP-Methode unter ALTADENA-Bedingungen wertvolle Informationen, die sich mit der PHIP-Methode nicht gewinnen lassen. Insbesondere die Mechanismen des Hyperpolarisationstransfers (beispielsweise auf die Methylprotonen der Estergruppe im Propiolsäuremethylester) zeigen eine ganz eigene Dynamik. Der be-

Das nahe liegende und zunächst vermutete Modell eines Transfers von Hyperpolarisation $D \rightarrow {}^1\text{H}$ und einem anschließenden Rücktransfer ${}^1\text{H} \rightarrow D$ ist aber nicht haltbar, denn die Information bleibt nicht auf einem Kern, sondern es sind stets zwei Kerne in eine Phasen-

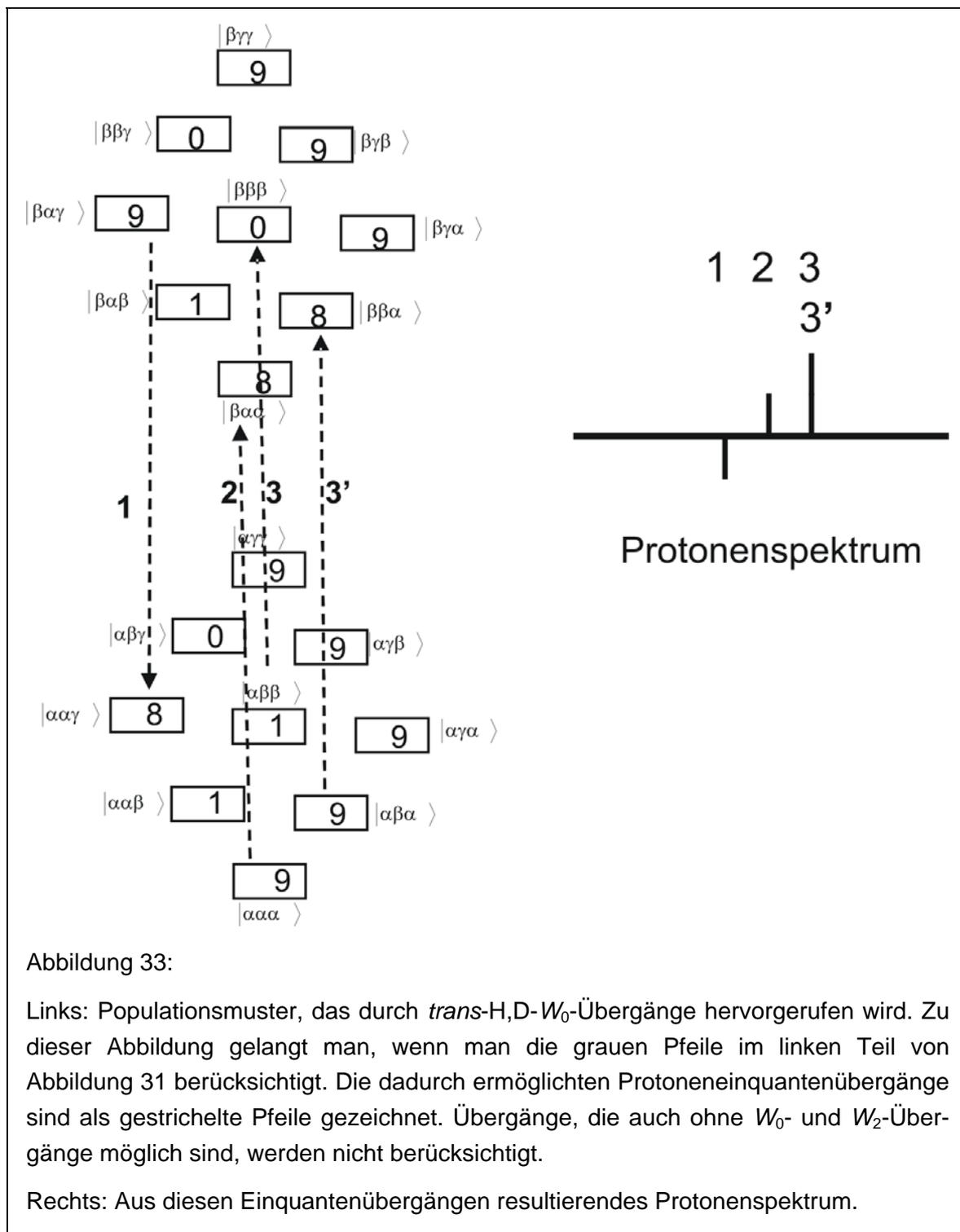


Abbildung 33:

Links: Populationsmuster, das durch $trans$ -H,D- W_0 -Übergänge hervorgerufen wird. Zu dieser Abbildung gelangt man, wenn man die grauen Pfeile im linken Teil von Abbildung 31 berücksichtigt. Die dadurch ermöglichten Protoneneinquantenübergänge sind als gestrichelte Pfeile gezeichnet. Übergänge, die auch ohne W_0 - und W_2 -Übergänge möglich sind, werden nicht berücksichtigt.

Rechts: Aus diesen Einquantenübergängen resultierendes Protonenspektrum.

beziehung involviert. Ein Hin- und Rücktransfer ist bislang nicht beobachtet worden, wäre aber mit dem Transfer von ^1H über ^{13}C nach ^2H bei der Hydrierung von Acetylen-d₂ mit Parawasserstoff vergleichbar[91]. Ein analoger Prozess würde sich hier in der Wiederbelebung der D,D-Ausrichtung ausdrücken, die aber nicht beobachtet wurde. Es entsteht lediglich durch die ursprüngliche als ALTADENA-Signal sichtbare Hyperpolarisation im Zwei-Deuteronen-Spinsystem eine Ausrichtung im Protonen-Deuteronen-Spinsystem, das die Relaxation der D,D-Ausrichtung überdauert. Dabei ist offensichtlich, dass die Relaxationszeiten von Ausrichtung und Magnetisierungen korrelieren. Protonen zeigen Magnetisierungsrelaxationszeiten, die um eine Größenordnung langsamer sind als die der Deuteronen, wobei die Magnetisierung je nach Orientierung zum B_0 -Feld unterschiedlich schnell relaxieren kann, was man durch unterschiedliche Zeitkonstanten T_1 und T_2 ausdrückt. Über die Relaxation von Ausrichtungen ist aber leider noch wenig bekannt.

Durch die ursprüngliche als D,D-Ausrichtung sichtbare Hyperpolarisation der Deuteronen entsteht eine H,D-Ausrichtung. Da Protonen wesentlich langsamer relaxieren als Deuteronen, bleibt die auf das Proton transferierte Hyperpolarisation, bzw. die H,D-Ausrichtung länger erhalten und kann deshalb nach dem Rücktransfer wesentlich länger beobachtet werden und zeigt dadurch auch größere Signalverstärkung. Da die schnelle Relaxation in den ODIP-Experimenten der limitierende Faktor bei der Signalverstärkung ist (vgl. Kapitel 7.1), bewirkt diese gedrosselte Relaxationsgeschwindigkeit eine Erhöhung des Verstärkungsfaktors. Quantitative Messungen ergaben eine Signalverstärkung in der Größenordnung von 10^3 , was die bei den anderen Experimenten gemessenen Verstärkungsfaktoren (PASADENA-Bedingungen und ALTADENA mit Phenylacetylen) um mehr als eine Größenordnung übertrifft[89]. Auch diese gesteigerte Signalverstärkung spricht daher für den Mechanismus einer „Zwischenspeicherung“ der Hyperpolarisation auf dem Proton. Mit einer solch einfachen Erklärung muss man allerdings vorsichtig sein, denn die Hyperpolarisation des Protons wurde nicht als Nettohyperpolarisation, sondern als relative Proton-Deuteron-Ausrichtung beobachtet.

Somit kann die ODIP-NMR-Spektroskopie, die noch in den Kinderschuhen steckt, genutzt werden, um Polarisationstransferphänomene zu erforschen. Damit bietet sich ein völlig anderes Anwendungsfeld im Vergleich zur PHIP-Methode, die insbesondere in der Katalysatorforschung eingesetzt wird, wo sie der ODIP-Variante zweifelsfrei überlegen ist.

10 Anreicherung der Spinisomere

Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Methoden Spinisomere anzureichern. Physikalische Grundlagen sind in beiden Fällen Gesetzmäßigkeiten, die aus der Rotationsquantelung resultieren.

10.1 CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG

Wenn man in einem Gemisch der Spinisomere die Temperatur so weit absenkt, dass kT deutlich größer wird als ΔE zwischen den Rotationsenergieniveaus, stellt sich bei tiefen Temperaturen das Ortho-Para-Gleichgewicht nur zwischen den untersten beiden Zuständen ein, weil angeregte Rotationszustände mit geraden Quantenzahlen in den Zustand $J = 0$ übergehen, angeregte Zustände mit ungeraden Quantenzahlen in den Zustand $J = 1$. Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen sind symmetrieverboten. Daher ist das Ortho-Para-Verhältnis nur noch von der Besetzung zweier Zustände abhängig.

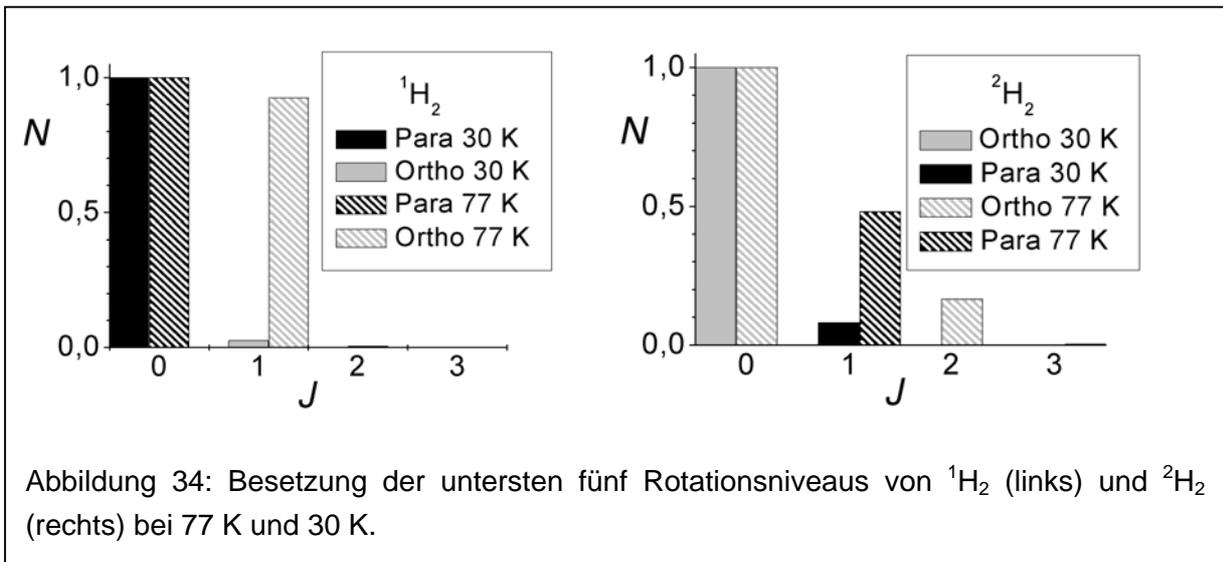
Der Rotationszustand $J = 1$ ist normalerweise dreifach entartet, weil ein Molekül in diesem Zustand drei Möglichkeiten der räumlichen Orientierungen der Rotationsachse besitzt (s. Kapitel 4.1.3). Bei Adsorption an eine Oberfläche wird diese Zahl reduziert, was einer verminderten Rotationsbewegung und damit einer energetischen Absenkung entspricht[92]. Der Rotationszustand $J = 0$ ist dagegen nicht entartet, die Adsorption bringt keinen rotationsenergetischen Vorteil. Daher wird der rotationsenergetisch höhere bevorzugt adsorbiert. In einer chromatografischen Säule hat er die längere Retentionszeit und kann so isoliert werden. Die aktive Oberfläche darf allerdings nicht paramagnetisch sein, weil sich die getrennten Isomere sonst sofort wieder ineinander umwandeln würden (s. Kapitel 10.2).

Auf diese Weise können Orthowasserstoff und Paradeuterium angereichert werden, was auch heut zu Tage noch für unmöglich gehalten wird. Selbst vergleichsweise moderne Lehrbücher schreiben von der Unmöglichkeit, Orthowasserstoff zu mehr als 75 % anzureichern[93],[94]. Man erreicht jedoch mit chromatographischen Verfahren Isomerenüberschüsse von mehr als 99 %[71].

10.2 ANREICHERUNG DURCH GLEICHGEWICHTSEINSTELLUNG BEI TIEFER TEMPERATUR

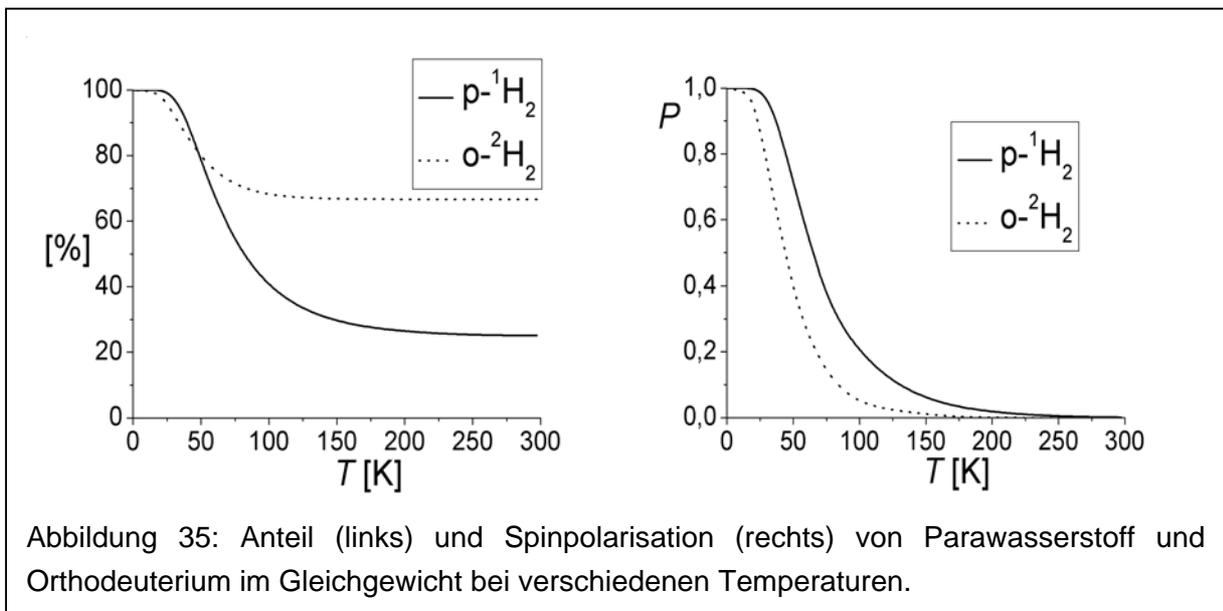
Wenn man dem in Kapitel 10.1 beschriebenen Tieftemperaturgemisch der beiden Zustände $J=0$ und $J=1$ durch einen Katalysator die Umwandlung der Isomere ineinander gestattet, wird bevorzugt das Rotationsniveau mit $J=0$ besetzt. Das entspricht einem Para- $^1\text{H}_2$ -, bzw. einem Ortho- $^2\text{H}_2$ -Zustand. Ein Katalysator, der die Umwandlung gestattet, ist beispielsweise Aktivkohle[95], es gibt viele weitere Katalysatoren, viele Arbeiten befassen sich mit deren Effektivität bei der Umwandlungsreaktion[96]. Aktivkohle hat eine paramagnetische Oberfläche, die in ihrer Umgebung einen magnetischen Feldgradienten erzeugt. Wenn sich ein Wasserstoffmolekül in der Nähe dieser Oberfläche aufhält oder gar adsorbiert wird, kann für eine bestimmte Zeit einer der beiden Kerne dieser Oberfläche näher sein als der andere. Die beiden Kerne erfahren dann für diesen Zeitraum ein unterschiedliches Magnetfeld, die magnetischen Momente der beiden Kerne präzidieren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit um die Richtung des Feldes und können so ihre relative Phase verändern, was einer $|S\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$ -Umwandlung gleichkommt. Mittlerweile sind weitreichende Details über Mechanismen der Ortho-Para-Umwandlung bekannt[96]. Der Feldgradient erzeugt somit einen temporären Symmetriebruch, der die Symmetriekorrelation der Rotations- mit den Kernspinzuständen aufhebt. Nach dem Entfernen des Katalysators ist die Umwandlung wieder symmetrieverboten und das angereicherte Isomer lange haltbar.

Dieses Verfahren wurde zur Anreicherung von Parawasserstoff und Orthodeuterium im Rahmen dieser Arbeit angewendet. Abbildung 34 zeigt die Gleichgewichtsverteilungen auf die untersten Rotationsniveaus von $^1\text{H}_2$ und $^2\text{H}_2$ bei 77 K, die in der Praxis mit wenig Aufwand mit flüssigem Stickstoff erreicht werden kann, und bei 30 K. Im Rahmen der Arbeit wurden die Spinisomere überwiegend bei 30 K angereichert, diese Temperatur wurde mit einem Kryostaten erreicht. Das Gas wurde durch eine mit Aktivkohle gefüllte Kapillare geleitet, die in diesem Kryostaten auf 30 K gekühlt wurde. Bei dieser Temperatur ist für $^1\text{H}_2$ und für $^2\text{H}_2$ im Gleichgewicht fast ausschließlich das unterste Rotationsniveau besetzt, das Niveau $J=1$ bei $^1\text{H}_2$ zu 3 % und bei $^2\text{H}_2$ zu 8 %. Diese 8 % Paradeuterium entsprechen allerdings noch 23 % eines 2:1-Gemisches. Höher angeregte Zustände sind nur noch zu weniger als 1 % besetzt. Die errechneten Isomerenüberschüsse bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 3 gezeigt, die Gleichgewichtsisomerenverteilung und die Gleichgewichtspolarisation in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 35.



	$^1\text{H}_2$	$^2\text{H}_2$	$^{17}\text{O}_2$
298 K	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	
77 K	0,36	0,12	
30 K	0,97	0,78	
4 K	1	1	0,06

Tabelle 3:
Gleichgewichtsspinnpolarisation von $^1\text{H}_2$ und $^2\text{H}_2$ bei verschiedenen Temperaturen. Beim $^{17}\text{O}_2$ liegen die Werte der Rotationspolarisation bei 30 K und darüber unter der durch das Erdmagnetfeld verursachten Zeeman-Polarisation.



10.3 MESSUNG DES ANREICHERUNGSGRADES

Das Verhältnis der Spinisomere, bzw. der Anreicherungsgrad ist bei homonuklearen Molekülen beider stabilen Wasserstoffisotope von technischer Relevanz, der Bedarf an genauen Messmethoden ist offensichtlich. Die Messmethoden basieren auf den unterschiedlichen Eigenschaften der Spinisomere[6], z. B.:

- Wärmeleitfähigkeit
- Dampfdruck über dem verflüssigten Gas
- Schallgeschwindigkeit
- NMR-Eigenschaften
- Transmission langsamer Neutronen

Als bislang genaueste hat sich die Wärmeleitfähigkeitsmessung allgemein etabliert, man erreicht eine Genauigkeit von 0,1 % [7]. Eine solch genaue Messung ist allerdings recht aufwendig. Auch im Rahmen der Arbeit wurde zum Vergleich eine Wärmeleitfähigkeitsmesszelle betrieben, die allerdings weder für Orthodeuterium noch für Parawasserstoff (jeweils in angereicherter Form) sinnvolle Ergebnisse lieferte. Dies lag freilich nicht an der Messmethode, sondern an der Apparatur.

Hier wird ein völlig neues Konzept vorgestellt, welches die Empfindlichkeit bisheriger Messmethoden um mindestens eine Größenordnung übertrifft. Gleichung (23 a) und stellt für einen Paraüberschuss einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Spinisomere, der Rotationsenergie Differenz und der Temperatur her (s. Kapitel 6.3). Daraus gelangt man zu Gleichung (24 a), die als Variable die Polarisierung und die Besetzung der beiden Zustände enthält:

$$\frac{N_{ortho}}{N_{para}} = \frac{\kappa \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\Delta E_J}{kT}}}{\sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-\frac{\Delta E_J}{kT}}} \quad (23 \text{ a})$$

$$P_{para} = \frac{N_{para} - \frac{1}{\kappa} N_{ortho}}{N_{ortho} + N_{para}} \quad (24 \text{ a})$$

Für einen Orthoüberschuss sind Gleichungen (23 b) und (24 b) zu verwenden. Wenn beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches gemessen wird, dem man durch einen Katalysator die Gleichgewichtseinstellung erlaubt, kann man daraus das Besetzungs-

verhältnis und über Gleichung (23) schließlich die Temperatur errechnen, aber es gibt durchaus einfachere und genauere Thermometer. Interessanter ist der Fall, dass die Besetzung der Energieniveaus unbekannt ist, weil sie sich beispielsweise nicht nach Boltzmann verteilt. Durch ein NMR-Experiment lässt sich der Grad der Hyperpolarisation bestimmen. Diese Polarisations- und damit auch Hyperpolarisationsmessung kann dann zur Bestimmung des Ortho/Para-Verhältnisses von Spinisomeren genutzt werden, mit denen die gemessene Kernspinhyperpolarisation erzeugt wurde. Auf diese Weise kann man letztlich das Isomerenverhältnis messen.

Wenn man ein definiertes Katalysator-Substrat-Gemisch mit Wasserstoff bekannter Zusammensetzung hydriert, erhält man bei definiertem Pulswinkel (unter PASADENA-Bedingungen natürlich kein 90°-Puls) eine Hyperpolarisation mit einer bestimmten Signalintensität, sofern der Spinisomerenüberschuss größer ist als die Boltzmann-Verteilung auf die Zeeman-Zustände. Wenn man dasselbe Gemisch unter gleichen Bedingungen mit Wasserstoff unbekannter Zusammensetzung hydriert, kann man aus dem Vergleich der Intensitäten der NMR-Hyperpolarisationssignale des Wasserstoffs mit bekannter Zusammensetzung auf die Zusammensetzung des unbekanntes Gemisches schließen.

Die Referenzierung ist notwendig, weil nie die volle Spinpolarisation als NMR-Signal sichtbar wird und weil der als Signal sichtbare Anteil von vielen Faktoren abhängt. Der Sauerstoffgehalt der Lösung oder andere paramagnetische Verunreinigungen können beispielsweise die Relaxation erheblich beschleunigen und damit das Ergebnis verfälschen. Auch die Katalysatoraktivität kann sehr empfindlich auf äußere Einflüsse sein. Die Zusammensetzungen von Probe und Referenz sollten sich ferner nicht zu stark unterscheiden, damit die Spektrometereinstellungen empfindlich eingestellt werden können und nicht variiert werden müssen (vgl. Kapitel 8.1).

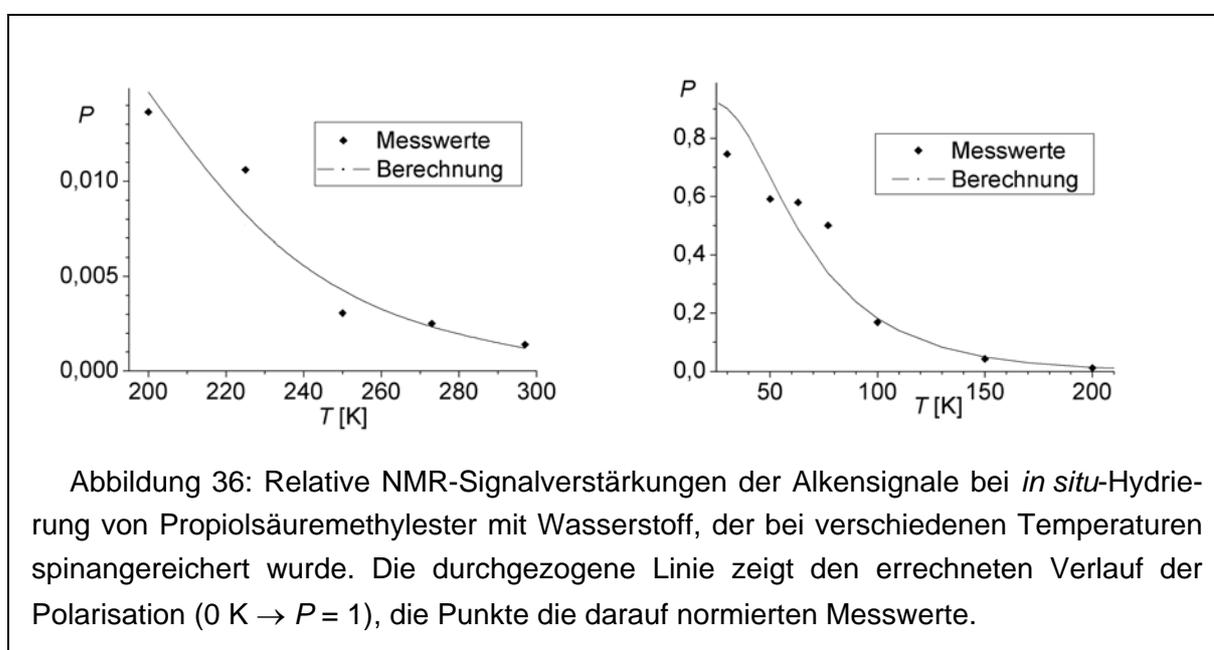
Als Standard für Messungen kann Wasserstoff verwendet werden, dem man bei definierter Temperatur die Gleichgewichtseinstellung gestattet. Bei kleinen Anreicherungsgraden eignet sich beispielsweise thermischer Wasserstoff, sofern er über einen längeren Zeitraum nicht größeren Temperaturschwankungen ausgesetzt war.

Es wurde eine Messreihe durchgeführt, in der zunächst Wasserstoff in Anwesenheit von Aktivkohle mit einem Kryostaten auf bestimmte Temperaturen abgekühlt wurde. Das Gas wurde bei Atmosphärendruck im Magnetfeld durch eine Lösung von Propiolsäuremethylester und $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{cod})]\text{BF}_4$ in Aceton- d_6 gepulst (PASADENA).

Vor und nach jeder Messung wurde ein thermisches Spektrum aufgenommen und aus der Differenz der Signale im Alkenbereich die während der Hydrierung entstandene Menge

des Alkens bestimmt. Dieses Differenzsignal wurde mit dem Hyperpolarisationssignal ins Verhältnis gesetzt und so der Verstärkungsfaktor bestimmt. Die Signalverstärkung der Hyperpolarisationssignale werden gegen die Anreicherungstemperatur aufgetragen und an den theoretischen $P(T)$ -Verlauf angepasst.

Da die Messwerte sich über den weiten Temperaturbereich um Größenordnungen unterscheiden, musste die Spektrometereinstellung verändert werden, weil bei steigendem Anreicherungsgrad die Signalverstärkung zu groß geworden war. Die Aufteilung der grafischen Darstellung in zwei Teile ist aus demselben Grund sinnvoll. Dementsprechend zeigt Abbildung 36 zwei Kurven, eine für 30 – 200 K und eine für 200 – 300 K, in denen die Messwerte jeweils mit denselben Verstärkerparametern gemessen wurden.



Die Messreihe zeigt den erwarteten ansteigenden Verlauf der Signalintensität. Allerdings weichen die Messwerte mitunter erheblich von der Kurve ab. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen war aber auch keine wesentlich genauere Messung erwartet worden. Die größte Fehlerquelle dürfte die Ungenauigkeit bei der Intensitätsbestimmung der thermischen Signale aus dem beschriebenen Differenzspektrum sein. Diese ist sehr klein, weil in 10 s Hydrierzeit nur wenig Produkt entstanden ist. Unter standardisierten Bedingungen sollte die einfache Messung des SNR genauer sein. Auch eine Akkumulation von Spektren der thermischen Signale (also vor und nach der Hydrierung) sollte die Genauigkeit erhöhen. Einen ähnlichen Effekt hat der Einsatz eines tiefgekühlten Probenkopfes, weil er das elektronische Rauschen vermindert. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der

Chemie des Experiments. Da die Probe nicht bei jeder Einzelmessung gewechselt wurde, kann es sein, dass die Katalysatoraktivität nicht konstant war oder dass der steigende Produkt- und der sinkende Eduktgehalt die Kinetik verändern.

Nichtsdestotrotz zeigt dieses Ergebnis, dass die Messung des Anreicherungsgrads, bzw. des Isomerenverhältnisses mit einer NMR-Messung prinzipiell möglich ist. Die absolute Genauigkeit war allerdings in dem Experiment nicht sehr hoch. Für einen Einsatz als Standardmessverfahren sollten aber Bedingungen zu gewährleisten sein, die genauere Ergebnisse liefern.

Bei mäßiger Genauigkeit ist die Empfindlichkeit der Methode aber über jeden Zweifel erhaben. Thermischer Wasserstoff hat einen geringen Paraspinisomerenüberschuss von (0,1 %). Dieser Wert gilt bislang als Nachweisgrenze. Bereits in Kapitel 8.1 wurde gezeigt, dass er aber bereits zu beachtlichen NMR-Hyperpolarisationssignalen führt. Der Grund für diese Empfindlichkeit ist – so paradox¹ dies klingt – die Unempfindlichkeit der NMR-Spektroskopie. Damit eignet sich diese Methode bestens für die Messung von Isomerenverhältnissen nahe des thermischen Gleichgewichts. Insbesondere wenn das Ziel verfolgt wird zu messen, ob exakt ein Ortho/Para-Verhältnis von 3 : 1 vorliegt, bzw. geringe Abweichungen davon zu detektieren, kann dieses Verfahren brauchbare Resultate liefern. Mit einer experimentellen Durchführung unter Hochdruck-ALTADENA-Bedingungen könnten Überschüsse im ppm-Bereich nachgewiesen werden.

Eine ähnliche Messreihe wurde für Deuterium wiederholt. Wie in Kapitel 8.1 gezeigt wurde, kann dessen Isomerenüberschuss des Raumtemperaturgleichgewichts noch keine Hyperpolarisation aufweisen. Da frühere Experimente sogar bei der Anreicherungstemperatur 77 K noch erfolglos waren und erst ab 63 K Hyperpolarisationssignale zeigten[13], wurde die Messreihe erst bei 77 K begonnen. In den Experimenten fanden sich allerdings bereits bei dieser Temperatur deutliche Signalverstärkungen mit dem charakteristischen Muster. Bei sinkender Anreicherungstemperatur wurden die Intensitäten erwartungsgemäß größer. Abbildung 37 zeigt die ²H-ODIP-NMR-Spektren der Deuterierung von Propiolsäuremethylester mit Deuterium, das bei verschiedenen Temperaturen angereichert wurde, unter PASADENA-Bedingungen.

¹ Das gleiche Präfix der Worte *Paradox* und *Parawasserstoff* birgt eine gewisse Ironie. Die Eignung der Methode für die Messung des Anreicherungsgrades von *Orthodeuterium* ist deswegen aber noch lange nicht *orthodox*, auch nicht in der NMR-Gemeinde.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Methode prinzipiell auch für die Messung des Spinisomerenverhältnisses von Deuterium geeignet ist. Allerdings liegt die Empfindlichkeit trotz der vergleichbaren theoretischen Verstärkungsfaktoren deutlich unter Messungen mit Protium. Dies liegt an der schnellen Relaxation und ist in Kapitel 9 erläutert worden. Aufgrund der niedrigeren Empfindlichkeit dürfte auch die Genauigkeit noch unter der von Protiummessungen liegen.

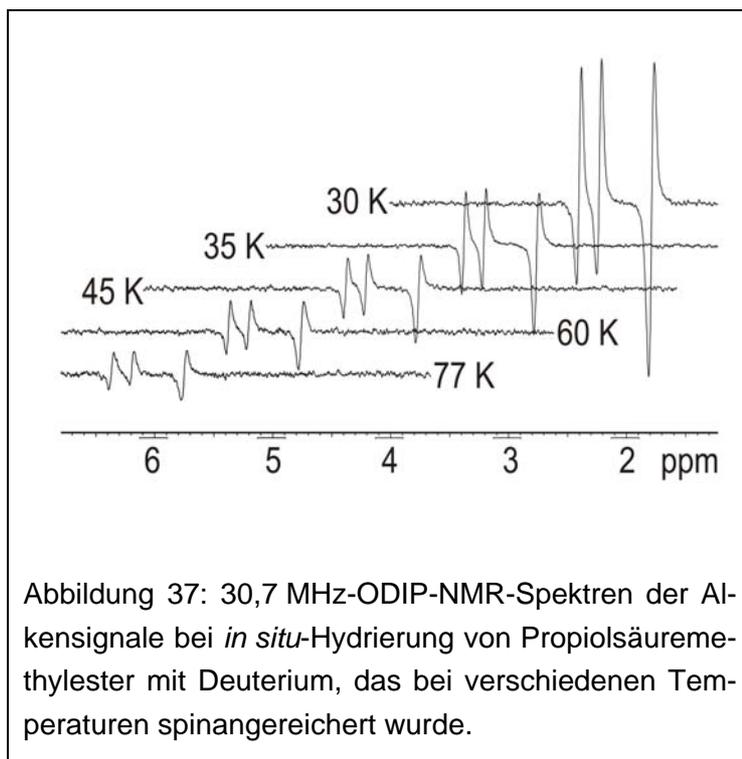


Abbildung 37: 30,7 MHz-ODIP-NMR-Spektren der Alkensäureester bei *in situ*-Hydrierung von Propiolsäuremethylester mit Deuterium, das bei verschiedenen Temperaturen spinangereicht wurde.

11 Relaxation und Symmetrie

11.1 ALLGEMEINES

Jeder hyperpolarisierte Zustand befindet sich jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts. Solche Zustände sind nicht nur bei der Verteilung auf Kernspinniveaus bekannt, in einem Laser ist beispielsweise die elektronische Niveauverteilung involviert. Hyperpolarisierte Zustände haben stets das Bestreben, ins Gleichgewicht zu relaxieren. In der NMR-Spektroskopie unterscheidet man bei Relaxationsprozessen zwischen Energie- und Entropierelaxation, obwohl die treibende Kraft natürlich in beiden Fällen eine Entropiezunahme des Gesamtsystems ist – inklusive „Gitter“, was meist aus Lösemittel besteht. Bei der Energierelaxation hat das System aber eine andere *Spintemperatur*, die Energie wird letztlich in Form von Wärme an das Gitter abgegeben oder von ihm aufgenommen.

Im Falle der energetischen Kernspinhypolarisation entspricht die mit der Relaxation verbundene Änderung der Spintemperatur einem Temperatúrausgleich mit der Umgebung. Sie wird als Reaktion erster Ordnung aufgefasst und durch einen exponentiellen Abfall der Hyperpolarisation mit der Zeitkonstante T_1 charakterisiert. Diese Zeitkonstante entspricht der inversen Geschwindigkeitskonstante der Hyperpolarisationsrelaxation in der Folgereaktion, die durch Gleichung (25) angenähert wird.

Bei der Entropierelaxation kann die Spintemperatur bereits mit der Temperatur der Umgebung übereinstimmen, der Entropiezuwachs basiert nicht auf einem Temperatúrausgleich, sondern lediglich auf einer Abnahme der Transversalmagnetisierung, die einen Ordnungsgrad darstellt. Systemintern fließt keine Energie von einem Subsystem ins andere. Auch hier führt ein monoexponentieller Ansatz zu einer Zeitkonstante, in diesem Falle T_2 .

Diese Ansätze sind oft nicht ganz korrekt, denn für beide Relaxationsphänomene gibt es mitunter verschiedene Mechanismen, was für exakte Untersuchungen manchmal einen polyexponentiellen Ansatz erfordert. Da die Zeitkonstanten den inversen Geschwindigkeitskonstanten des Relaxationsprozesses entsprechen, müssen die inversen Relaxationszeiten addiert werden um die Zeitkonstante der Gesamtelaxation zu ermitteln. Als wichtigste Mechanismen treten in der Kernspinrelaxation Dipol-Dipol- (DD) und Spin-Rotations-Wechselwirkungen (SR) sowie chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) auf, in Kernen mit Spin $> \frac{1}{2}$ auch quadrupolare Wechselwirkungen (Q), die dann meist überwiegen. Strahlungsprozesse sind im Gegensatz zu anderen Spektroskopiemethoden vernachlässigbar, weil bei diesen vergleichsweise niedrigen Frequenzen die Einstein-Koeffizienten für spon-

tane Emission und Absorption sehr klein sind. Jeder dieser Mechanismen beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung des Gesamtsystems und als inverse Gesamtrelaxationszeitkonstante ergibt sich:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_Q} + \frac{1}{T_{DD}} + \frac{1}{T_{CSA}} + \frac{1}{T_{SR}} \quad (29)$$

In dieser Arbeit wird stets ein monoexponentieller Ansatz gemacht, der zu einer einzigen Relaxationskonstante führt. Dies ist vertretbar, weil die Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse nicht sehr groß ist, so dass die verschiedenen Effekte/Zeitkonstanten mit diesen Messergebnissen nicht aufgelöst werden können. Außerdem steht die qualitative Aussage im Vordergrund, ob für ein konkretes System bei verschiedenen Bedingungen die Relaxation beschleunigt oder verlangsamt ist. Lediglich für die qualitative Interpretation der Messergebnisse werden verschiedene Mechanismen berücksichtigt.

Auch wird die Relaxation hier nicht konkret in die Kategorien T_1 oder T_2 einsortiert. Nach dem Populations-Übergangsmodell würde eine Umverteilung auf verschiedene Energieniveaus T_1 entsprechen. Durch Parawasserstoff wird aber keine energetische Polarisierung übertragen, sondern eine Ausrichtung, dessen Relaxation daher ein rein entropischer Effekt ist, und Entropierelaxation wird mit T_2 bezeichnet. Beide Zeitkonstanten beschreiben aber den Zerfall einer Magnetisierung, entweder in Feldrichtung oder senkrecht dazu. In der durch Kernspinisomere erzeugten Hyperpolarisation gibt es aber vor dem Detektionspuls weder eine longitudinale noch eine transversale Nettomagnetisierung, die relaxieren kann, sondern lediglich Phasen- oder auch Populationsbeziehung. Dass eine Phasenbeziehung sich völlig anders verhalten kann als eine Magnetisierung, wurde in Kapitel 9.2.2 gefunden und beschrieben. Hier wird die Zeitkonstante ohne Index lediglich mit T bezeichnet.

Für die Ermittlung der Relaxationskinetik der Kernspinhyperpolarisation beschränkt man sich in erster Näherung oft auf die Relaxationszeiten der entsprechenden thermischen Signale. Diese Näherung beinhaltet jedoch mitunter große Fehler:

- Das Populationsmuster der Energiezustände des hyperpolarisierten Produkts weicht oft stark von dem einer thermischen Population ab, so dass sich keine Spintemperatur berechnen lässt. Das Auftreten von Emissionslinien *und* verstärkten Absorptionslinien in einem Spektrum sind ein Indiz dafür, dass von einem überbesetzten Energieniveau durch die im Spektrum sichtbaren Einquantenübergänge nicht nur Übergänge in eine Richtung (Absorption *oder* Emission) möglich sind, wie bei einem thermischen Verteilungsmuster, sondern in beide Richtun-

gen. Damit kann sich die Zahl der Einquanten-„Relaxationskanäle“ verdoppeln.

- Die Verteilung des hyperpolarisierten Produkts auf die Energiezustände weicht stark von der Boltzmann-Verteilung ab. Liegt eine energetische Abweichung der Verteilung einer bestimmten Kernsorte auf die Energiezustände vor, so kann die Energie nicht nur auf das Gitter oder auf Kerne derselben Sorte, sondern auch auf Heterokerne im Molekül übertragen und so die ursprüngliche Intensität verringern. Wie in Kapitel 7.3.4 erläutert wurde, finden heteronukleare Prozesse bevorzugt in schwachen Feldern statt.
- Für das Auftreten von Signalen und Relaxationen in PHIP- und ODIP-Spektren sind nicht nur Populationsdifferenzen, bzw. Einquantenkohärenzen zu beachten, sondern auch Mehrquantenkohärenzen, also Phasenbeziehungen, die sich unterschiedlich verhalten.

Aufgrund der genannten Aspekte wird meist von einer beschleunigten Relaxation der Hyperpolarisation gegenüber der Relaxation thermischer Signale ausgegangen. Es gibt aber auch einen symmetriebedingten Aspekt, der die Relaxation verzögern kann. Wenn man die Hydrierung außerhalb des Magnetfelds durchführt (ALTADENA-Bedingungen), haben die beiden Spins noch (fast) dieselbe chemische Verschiebung. Diese ist nämlich der Feldstärke proportional und der absolute Verschiebungsunterschied im Erdmagnetfeld oder im Streufeld ist vernachlässigbar. Dieses Streufeld ist näherungsweise eine Größenordnung stärker als das Erdmagnetfeld, also $5 \cdot 10^{-4}$ T, das entspricht einer Larmor-Frequenz von etwa 20 kHz. Die chemische Verschiebungsdifferenz zweier Protonen liegt für zwei Alkenprotonen im Bereich von 1 ppm, im Streufeld des Magneten unterscheiden sich die Frequenzen dann um lediglich 20 mHz. Somit dauert es etwa eine Minute, bis der eine Kern den anderen in seiner Präzession einmal „überholt“ hat. Diese annähernd gleiche Präzessionsfrequenz gibt den Kernen keine Möglichkeit, ihre Phasenbeziehung zu verlieren, solange sich die Probe nicht im Magnetfeld befindet oder solange es keine (eventuell fluktuierenden) mikroskopischen Inhomogenitäten gibt. Nähme man unter diesen Umständen ein Spektrum auf, würde man anstatt zweier Dubletts mit der *cis*- $^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstante (≈ 12 Hz), die bei diesen Bedingungen zu beobachten ist, ein Singulett sehen, das unter ALTADENA-Bedingungen keine Signalverstärkung zeigen würde (vgl. Kapitel 7.3.3). In

¹ Der Begriff „Kanal“ ist in der Tat ein brauchbares Bild. Vergleicht man die Hyperpolarisation mit einer Flüssigkeit, die sich in einem Gefäß befindet, das mehrere Abflüsse (Kanäle) hat, trägt jeder Kanal entsprechend seiner Abmessungen zum Abfluss bei. Ein monoexponentieller Ansatz beinhaltet dann die Summe der Phänomene.

diesem Zustand sind auch chemisch nicht äquivalente Protonen energetisch ununterscheidbar. Aufgrund dieser Symmetrie kann man das System wieder durch Singulett- und Triplettzustände beschreiben.

Bei leicht steigendem Feld trennen sich die Signalgruppen voneinander und man kommt zum sehr stark gekoppelten System, das im thermischen Spektrum einen Dacheffekt zeigt, bei dem die äußeren Linien noch im Rauschen verschwinden, weil sie nach wie vor eine starke Phasenbeziehung haben und die Wahrscheinlichkeit eines Phasenverlusts sehr gering ist. Dies ist zu vergleichen mit einem auftauchenden Unterschied der Übergänge $|T_+\rangle \leftrightarrow |T_0\rangle$ oder $|T_0\rangle \leftrightarrow |T_-\rangle$ wohingegen die Übergänge $|T_+\rangle \leftrightarrow |S\rangle$ oder $|T_-\rangle \leftrightarrow |S\rangle$, die im Hochfeld den Übergängen $|\alpha\alpha\rangle \leftrightarrow |\alpha\beta\rangle$ oder $|\beta\beta\rangle \leftrightarrow |\alpha\beta\rangle$ entsprechen, noch sehr unwahrscheinlich sind. Jene wären die verschwindenden äußeren Linien im sehr stark gekoppelten System. Dass man nur die mittleren Linien sieht, liegt also daran, dass es für Singulettzustände keine Möglichkeit einer Einquantenkohärenz gibt.

Erst wenn die Differenz der chemischen Verschiebung die Größenordnung der Kopplung erreicht (bei B_0 -Feldern $> 0,1$ T) demonstrieren die auftauchenden äußeren Linien signifikante Übergangswahrscheinlichkeiten und eine energetische Unterscheidbarkeit der Kerne und damit auch den Bruch der Symmetrie. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Symmetrieeffekt bei Systemen, in denen ein Singulettzustand (eine Nullquantenkohärenz) mit einer Pulssequenz erzeugt wird, die Relaxationszeit um den Faktor sieben[97] oder mehr[98] verlängert, wenn man die Probe zwischen der Erzeugung der Phasenbeziehung und dem Detektionspuls im schwachen Feld zwischenlagert oder den Symmetriebruch durch einen Spinlock[98] aufhebt. Dabei war es nicht von Belang, ob die Probe im Nullfeld, im Erdmagnetfeld oder im Streufeld mit 20 mT gelagert wurde, denn die Phasenbeziehung, deren Stärke durch die Kopplung definiert wird, ist unter diesen Bedingungen stets dominierend. Erst die Überführung ins Hochfeld bewirkt den Symmetriebruch, der die Phasenkohärenz der Spins zerstört und so eine Relaxation dieser Nullquantenkohärenz ermöglicht.

Einzelne Kerne sind davon nicht betroffen, sie haben durchaus die Möglichkeit zu relaxieren. Nur Kerne mit einer festen Phasenbeziehung können diese nicht ohne weiteres verlieren, sie sind symmetrieverknüpft, ähnlich wie auch die Protonen im Ortho- oder Parawasserstoff ihre Phasenbeziehung nicht ohne weiteres verlieren können. Dabei ist es für die Relaxationszeit dieser Phasenbeziehung nicht von Belang, ob ihre Spins parallel oder antiparallel zueinander stehen, bzw. ob ein Singulett- oder ein Triplettzustand vorliegt, sondern nur dass sie in diesem parallelen oder antiparallelen Zustand bleiben.

11.2 EXPERIMENTE

Da dieser Effekt bislang nur bei Systemen beobachtet wurde, in denen der Singulettzustand mit einer Pulssequenz generiert wurde, lag es nahe, den Symmetriezustand chemisch zu erzeugen, indem man ein Alkin mit Parawasserstoff hydriert.

Eine Relaxationszeitmessung besteht aus einer Reihe von Experimenten mit identischen Startbedingungen, bei der man in Abhängigkeit von einer Wartezeit jeweils die Signalintensität misst, gegebenenfalls auch das Signalvorzeichen.

Bei ALTADENA-Messungen wurde bisher in ein NMR-Messröhrchen mit einem Schraubverschluss mittels einer Nadel durch ein Septum ein bestimmter Wasserstoffdruck über die Reaktionslösung gepresst. Dieses Röhrchen wurde kräftig geschüttelt und dann ins Spektrometer eingeführt. Diese Bedingungen waren jedoch wenig reproduzierbar, weil die Probe nicht jedes Mal genau gleich geschüttelt wurde und weil die chemischen Bedingungen (z. B. der Wasserstoffdruck über der Lösung) nicht jedes Mal gleich waren. Deshalb wurde dieses Verfahren modifiziert[99]: Wie bei PASADENA-Experimenten wurde in einem Standard-NMR-Röhrchen der Parawasserstoff bei Atmosphärendruck durch eine Glaskapillare durch die Probenlösung geperlt. Durch Automatisierung war bei allen Experimenten die Posthydrierzeit reproduzierbar einzustellen. Diese Methode wurde für die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente angewandt. Durch eine Reaktionslösung aus Katalysator und Substrat in Aceton-d₆ wurde 10 s lang Parawasserstoff geperlt und vor dem Detektionspuls eine bestimmte Zeit gewartet. Diese Wartezeit wurde variiert und die Signalintensität des Hyperpolarisationssignals in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Signalintensität wurde auf das Rauschen bezogen, was nach Basislinienkorrektur mit der Prozessierungs-Software auf automatisierte Weise möglich war. Dabei wurden die Spektrometereinstellungen nicht verändert und die thermischen Signale unter den Hyperpolarisationssignalen vernachlässigt, was bei den beobachteten Intensitäten aber legitim ist. Es wurden drei experimentelle Varianten untersucht:

- PASADENA (Hydrierung im Magnetfeld).
- ALTADENA mit Einbringen der Probe ins Magnetfeld unmittelbar nach dem Hydrierschritt.
- ALTADENA mit Einbringen der Probe ins Magnetfeld erst kurz vor dem Detektionspuls.

Für alle Experimente einer Reihe wurde eine größere Menge eines Reaktionsgemisches angesetzt, von dem für eine Messreihe jeweils eine kleine Menge entnommen wurde. Die Probe befand sich bei den ALTADENA-Experimenten während der Hydrierungen und

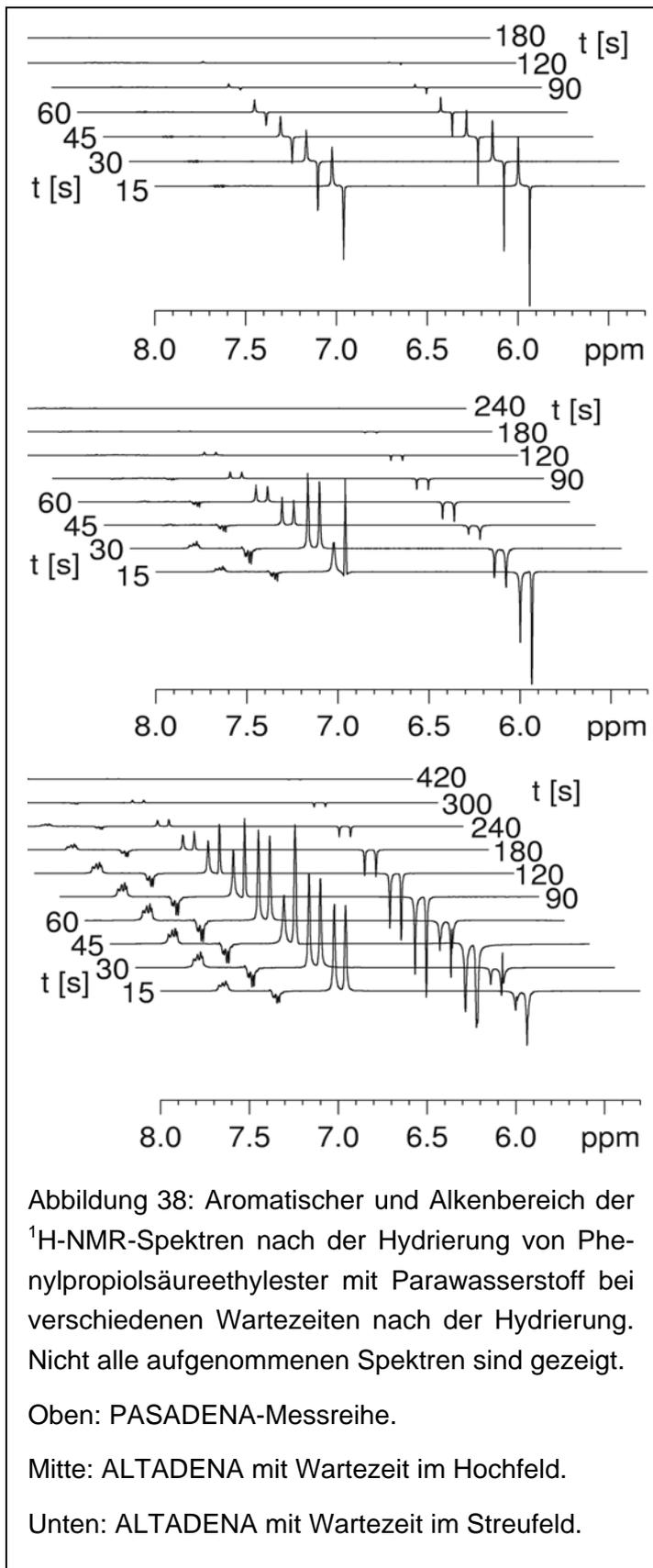
während der Wartezeiten außerhalb des Feldes immer an derselben Stelle im Raum, so dass sie stets demselben Streufeld ausgesetzt war. Die Experimente wurden mit den Substraten Propiolsäuremethylester und Phenylpropiolsäureethylester durchgeführt, wobei die Relaxation der übertragenen Protonen beobachtet wurde. Als kleinste Posthydrierzeit (Zeit zwischen dem Ende der 10-sekündigen Hydrierung und dem Detektionspuls) wurde 15 s gewählt. Damit konnte sichergestellt werden, dass bei ALTADENA-Experimenten die Probe sich beim Detektionspuls im empfindlichen Bereich des Spektrometers befand.

11.2.1 Hydrierung von Phenylpropiolsäureethylester

Die Messreihen für Phenylpropiolsäureethylester sind in Abbildung 38 gezeigt. Bei der PASADENA-Messreihe (oberes Bild) sieht man die erwarteten Antiphasensignale, die mit der Zeit abklingen. Ein Transfer auf andere Protonen findet nicht signifikant statt. Nach 120 s sind in dieser Vergrößerung gerade noch Hyperpolarisationssignale zu erkennen.

Bei den ALTADENA-Spektren, in denen die Probe unmittelbar nach dem Hydrieren ins Hochfeld eingeführt wurde (mittlere Reihe), zeigen die Alkensäignale wie gewohnt Nettopolarisation (keine Antiphase). Es findet ein signifikanter Hyperpolarisationstransfer auf die aromatischen Protonen statt. Alle Signale klingen mit der Zeit ab. Nach 180 s sind gerade noch Hyperpolarisationssignale zu erkennen.

Bei den ALTADENA-Spektren mit der Wartezeit außerhalb des Magneten (unteres Bild) sieht man bei den ersten Messungen Unregelmäßigkeiten der Hyperpolarisationssignale insbesondere des Emissionssignals bei 6 ppm. Nach etwa einer Minute verschwinden diese. Was für Prozesse im schwachen Feld stattfinden, ist nicht ganz klar, aber die Signalintensität bleibt in dieser Zeit etwa konstant. Durch einen Hyperpolarisationstransfer erscheinen die aromatischen Protonen ebenfalls als Emissions- und verstärkte Absorptionssignale. Die Intensitäten dieser Signale bleiben lange etwa konstant. Offensichtlich ist die Relaxation der aromatischen Protonen dort genauso schnell wie der Transfer, was ein dynamisches Gleichgewicht darstellt. Nach 300 s sind in dieser Vergrößerung noch Hyperpolarisationssignale zu erkennen. Die Signalintensität des jeweils intensivsten Signals wurde für die drei Messreihen gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 39). Mit dem Programm Microcal Origin 7G wurden nach dem Marquardt-Levenberg-Algorithmus die Relaxationszeiten nach der Gleichung $I = I_0 \cdot e^{-t/T}$ bestimmt.

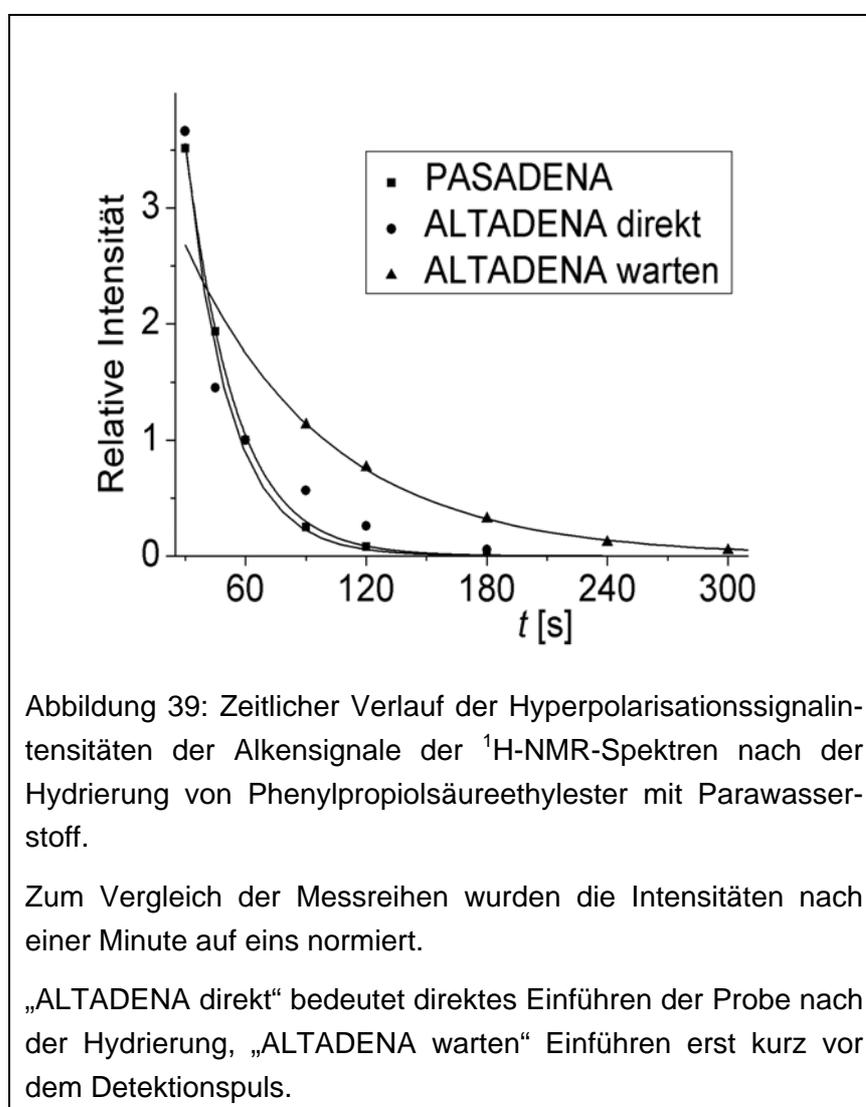


Für alle Messungen wurde der erste Datenpunkt (nach 15 s) nicht berücksichtigt, da es bei diesem im Mittel über viele Messreihen Unregelmäßigkeiten gab. Da die letzte Messreihe und andere Experimente unter diesen Bedingungen (warten außerhalb des Feldes) in der ersten Minute einen Verlauf zeigen, in der die Signale nicht detektierbar relaxieren, wurden für solche Messungen Berechnungen durchgeführt, in denen nur die Datenpunkte ab dem Zeitpunkt berücksichtigt werden, in denen eine Relaxation detektiert wurde, also nicht die Datenpunkte der ersten Minute. Dieser Kurvenverlauf ist auch in den Grafiken eingezeichnet. Für diese Messungen wurden stattdessen Datenpunkte bei längeren Zeiten berücksichtigt, bei denen dieselben Signale der anderen Messreihen bereits vollständig relaxiert sind. Es zeigt sich, dass diese Variante bei kürzerer Relaxationszeit einen deutlich kleineren Fehler aufweist (70 ± 2 anstatt 132 ± 31 bei Berücksichtigung der ersten Minute). Eine Nichtberücksichtigung der ersten Minute bei der Ermittlung der Relaxation erscheint sowohl aufgrund des Kurvenverlaufs als auch bei Betrachtung des Fehlers bei der Relaxationszeitbestimmung vernünftig. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 und in Tabelle 4 gezeigt.

	PASADENA	ALTADENA direkt	ALTADENA warten
Phenylacrylsäureethylester	24 ± 0,4	22 ± 3,5	70 ± 2
Acrylsäuremethylester	65 ± 7,5	62 ± 9	101 ± 15
Maleinsäuredimethylester (¹³ C)		129 ± 25	107 ± 7,6

Tabelle 4: Relaxationszeiten (in Sekunden) der jeweils intensivsten Hyperpolarisationssignale verschiedener Reaktionsprodukte mit Parawasserstoff unter verschiedenen experimentellen Bedingungen.

Die Hyperpolarisationsrelaxationen von ALTADENA und PASADENA unterscheiden sich nicht signifikant, wenn man die Probe unter ALTADENA-Bedingungen unmittelbar nach der Hydrierung ins Hochfeld bringt. Dies war auch nicht erwartet worden, da es keinen mechanistischen Unterschied zwischen den beiden Prozessen gibt. Dass man die Hyperpolarisation bei ALTADENA-Signalen dennoch länger sieht, liegt an dem höheren Verstärkungsfaktor, der insgesamt die Signalintensität verdoppelt.



Die Relaxationszeit bei Wartezeit außerhalb des Feldes ist bei Acrylsäuremethylester (aus der Hydrierung von Propiolsäuremethylester) um den Faktor drei verlängert. Die Ursache dürfte der erläuterte Symmetrieeffekt sein. Dass in diesem Fall die Relaxationszeit „nur“ um diesen Faktor verlängert wurde, liegt vermutlich an dem Hyperpolarisationstransfer auf die aromatischen Protonen, der im schwachen Feld begünstigt ist. Jene relaxieren dann ebenfalls, es gibt also mehrere Relaxationskanäle.

11.2.2 Hydrierung von Propiolsäuremethylester

In einem System aus drei Spins, die mit unterschiedlicher Kopplungskonstante miteinander koppeln, wird die Symmetrie durch diese Kopplung gebrochen. Dieser Fall ist vergleichbar mit zwei Kernen, die zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind, weil sie einen weiteren Kopplungspartner haben, mit dem sie in verschiedener Weise koppeln.

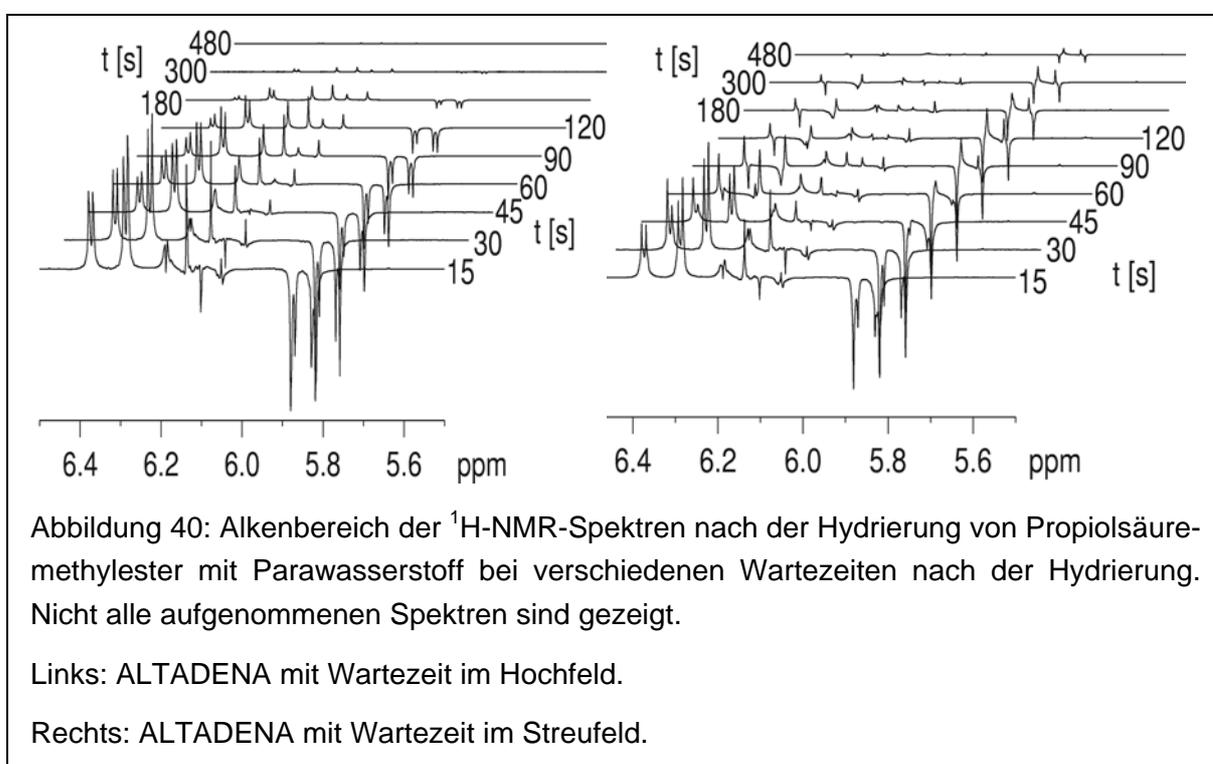
Dadurch, dass einer dieser äquivalenten Kerne zu diesem weiteren Kern mit einer anderen Konstante koppelt als der andere, ist es wahrscheinlich, dass die Phasenbeziehung verloren geht. Wenn nun ein Singulettzustand chemisch mit Parawasserstoff oder durch eine Pulssequenz generiert wurde, so sollten die symmetrieverknüpften Kerne ebenfalls ihre Phasenbeziehung verlieren können und die Hyperpolarisation schneller relaxieren.

Um den Einfluss einer starken Kopplung zu verfolgen, wurde als Substrat ein terminales Alkin eingesetzt, das im Hydrierprodukt ein Dreispinsystem zeigt. Unter ansonsten gleichen Bedingungen wurde Propiolsäuremethylester eingesetzt. Die Spektren der ALTADENA-Messreihen zeigt Abbildung 40, die Intensitäts-Zeit-Verläufe zeigt Abbildung 41, die daraus errechneten Relaxationszeitkonstanten Tabelle 4.

Wie beim Phenylpropiolsäureethylester sind die Relaxationszeiten unter PASADENA-Bedingungen und ALTADENA mit direktem Einbringen nach der Hydrierung gleich. Die Relaxationszeiten von ALTADENA mit und ohne Wartezeit außerhalb des Magneten unterscheiden sich wiederum durch den Symmetrieeffekt. Gleichwohl ist die Symmetrie durch das dritte Proton teilweise gebrochen, es wurde eine Verlängerung um den Faktor 1,6 gefunden, allerdings hat der Exponentialfit einen wesentlich größeren Fehler, der durch Phasenschwankungen bedingt ist. Auch hier gibt es unmittelbar nach dem Einbringen der Probe ins Hochfeld ungewöhnliche Signalformen insbesondere des Protons das zu der Estergruppe geminal steht (chemische Verschiebung 6,15 ppm, im Folgenden „g-Proton“). Dieses koppelt mit zwei Partnern, von denen einer aufgrund der ALTADENA-Bedingun-

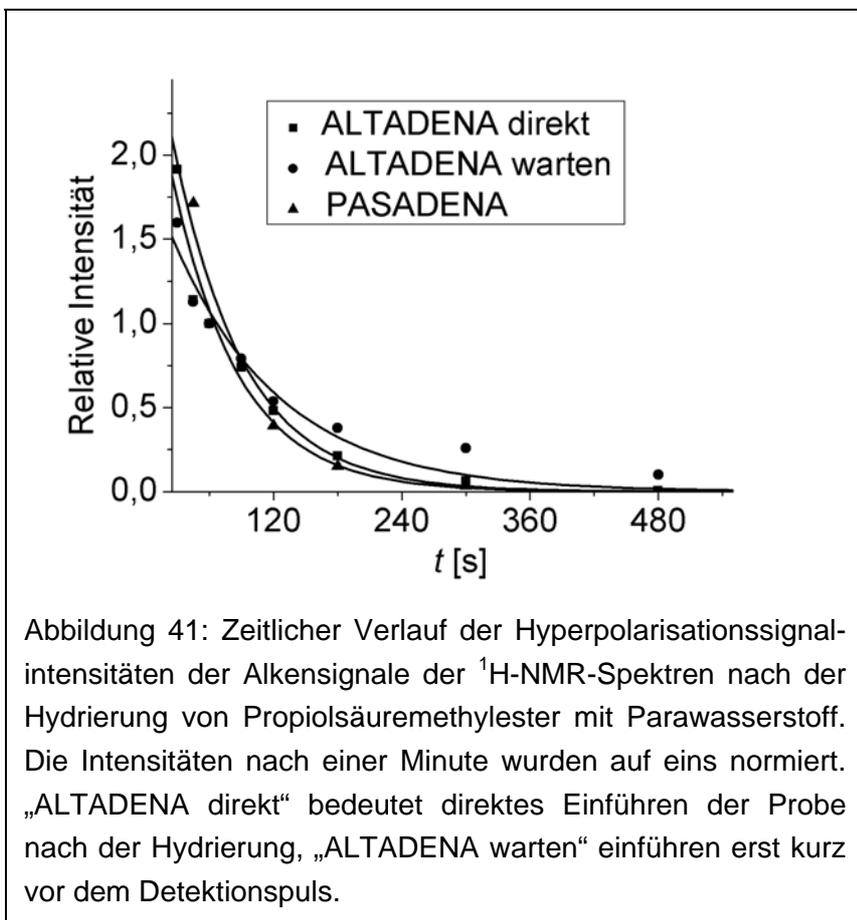
gen als reines Absorptions-, das andere als reines Emissionssignal zu sehen ist (s. Abbildung 40). Dadurch ist die Phasenlage dieses Protons nicht recht bestimmbar.

Es ist bemerkenswert, dass das *nicht* übertragene (ehemals terminale) Proton eine klare Phasenlage aufweist, nämlich Absorption, wohingegen das aus dem Parawasserstoff stammende g-Proton einen hohen Dispersionsanteil zeigt. Offensichtlich hat sich die Phaseninformation so auf die Protonen verteilt, dass die beiden geminal ständigen und deshalb schwach koppelnden Kerne ($gem^{-2}J_{H,H} = 2$ Hz) eine Phasenlage haben, die nicht durch Kopplung beeinflusst wird, eines steht in Emission, das andere in verstärkter Absorption, wohingegen die Phase des g-Protons, das mit beiden Partnern stark koppelt ($cis^{-3}J_{H,H} = 10$ Hz, $trans^{-3}J_{H,H} = 17$ Hz), undefinierbar ist.



Die Phasen der Protonen verändern sich in Abhängigkeit von Feldstärke und Wartezeit. Durch den dritten Kopplungspartner ist ein hochdynamischer Prozess zu beobachten. Es scheint, dass dieser Prozess symmetriebedingte Auswirkungen auf die Phasenverhältnisse hat. Nach einer gewissen Entwicklungszeit im schwachen Feld ist es offenbar nicht wichtig, ob das Proton ehemals vom Parawasserstoff stammt oder schon vorher an das Molekül gebunden war. Das g-Proton, das mit beiden Partnern in unterschiedlicher Weise koppelt, ist demgemäß am stärksten von Phasenverschiebungen betroffen. Die Signalformen der

beiden anderen Kerne, die zwar jeweils eine Kopplung mit dem g-Proton, aber nur eine vernachlässigbare zweite Kopplung untereinander aufweisen, sind relativ stabil. In diesem Fall relaxiert dasjenige Proton am langsamsten, das ehemals vom Parawasserstoff stammt und das nicht durch eine zweite Kopplung gestört ist.



Nichtsdestotrotz ist die Hyperpolarisation deutlich länger zu sehen, wenn sich die Probe zwischen Hydrierung und Detektion im schwachen Feld befindet (s. Tabelle 4 und Abbildung 41). Dieser Faktor dürfte sogar eher höher sein als 1,6, denn die Signalintensitäten nach sieben Minuten bei dem einen ALTADENA-Experiment entsprechen etwa den Intensitäten des anderen nach 3-4 Minuten. Auch die Zeit bis zum

vollständigen Verschwinden der Signale ist etwa doppelt so lang (ca. 15 Minuten). Die Messung der Signalintensität von Signalen mit den beobachteten Phasenlagen ist jedoch schwierig, daher der große Fehler in den Berechnungen.

Als Information bei PHIP-Experimenten wurden die Signalverstärkung und die Intensitätsverteilung der Linien zu einem Muster betrachtet. Als zusätzliche Information wurde hier die zeit- und kopplungsabhängige Form der einzelnen Signale beobachtet, also eine Phaseninformation. Diese könnte für die Interpretation von Polarisations-, Relaxations- und Kopplungsphänomenen herangezogen werden.

Sowohl nach der Hydrierung von Phenylpropiolsäureethylester als auch von Propiolsäuremethylester gibt es jeweils einen Faktor, der den Relaxationszeit-verlängernden Symmetrieeffekt herabsetzt. Bei dem phenylsubstituierten Produkt ist dies der Transfer („Isotropes

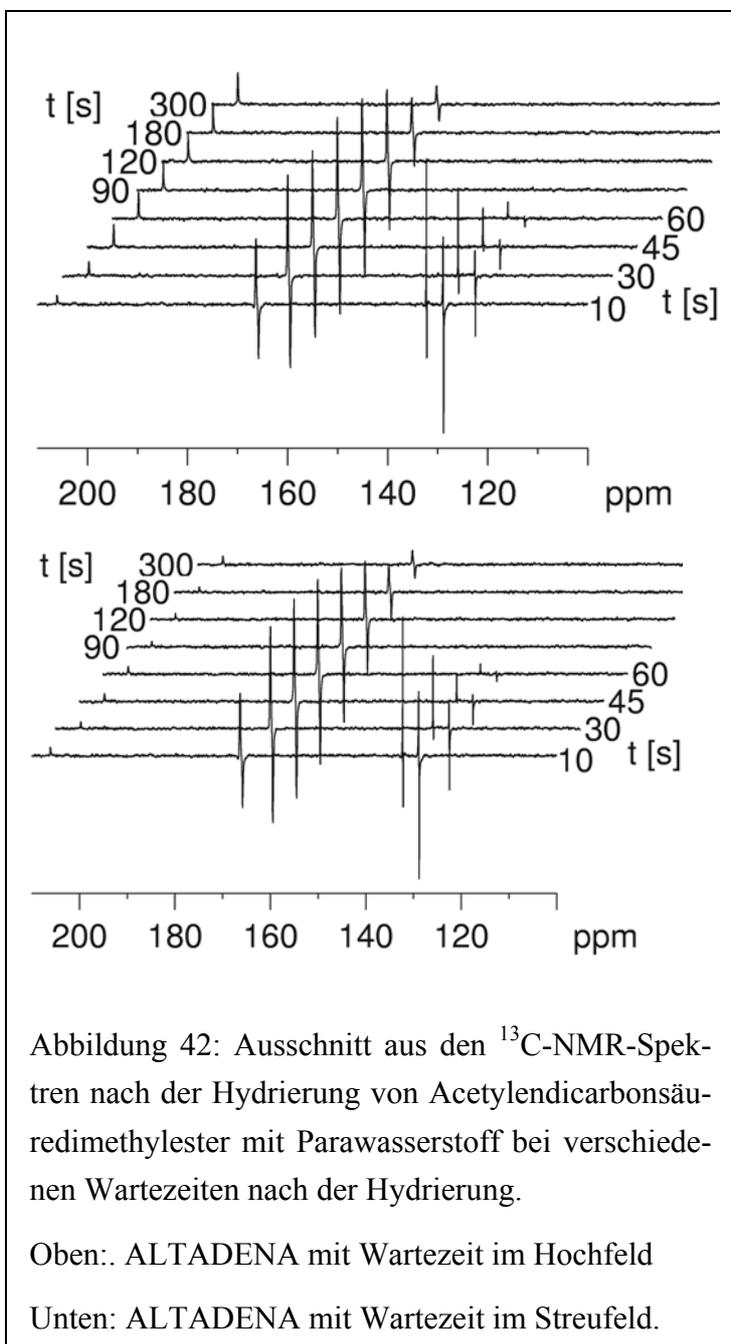
Mischen^{d)}) auf die aromatischen Protonen, die einen weiteren Relaxationskanalⁱⁱ „freimachen“. In dem hydrierten terminalen Alkin ist dies die Kopplung zum dritten Proton, das die Symmetrie stört. Allerdings ist die geminale Kopplung schwach und man kann zeigen, dass ein Phasenverlust in einem Dreispinsystem, in dem es nur zwei (und nicht drei) verschiedene Kopplungskonstanten gibt, sehr unwahrscheinlich ist, bzw. dass der Symmetriebruch erst durch eine dritte Kopplung ausgelöst wird[100]. Auch ein thermisches AA'X Dreispinsystem zeigt für die A-Komponenten nur eine Linie, wenn die dritte Kopplung zu klein ist, weil die Kerne A und A' ihre Phasenbeziehung nicht verlieren. Bei dem phenylsubstituierten System kann auch die Kopplung zu den Protonen in Orthoposition des Phenylrings eine Rolle spielen. Sie kann trotz der Entfernung (vier Bindungen) noch recht groß sein, denn das System ist vergleichsweise starr und elektronisch konjugiert und skalare Kopplungen wechselwirken über das Elektronensystem.

Schließlich fällt auf, dass die Relaxationszeiten des hyperpolarisierten Acrylsäuremethylesters auch bei Wartezeit im Feld mit etwa einer Minute erstaunlich lang sind. Mit Wartezeit im schwachen Feld konnten von Acrylsäuremethylester Hyperpolarisationssignale noch nach 15 Minuten detektiert werden. Die thermischen Relaxationszeiten in Aceton-d₆ des am langsamsten relaxierenden Protons beträgt 48 s, die der anderen Protonen 18 s und 24 s[89]. Dies überrascht, denn bislang wurde von einer gegenüber thermischen Systemen schnelleren Relaxation ausgegangen[101]. Auch für die Relaxation der Hyperpolarisation von ODIP-Experimenten unter PASADENA-Bedingungen wurden sowohl die Hyperpolarisations- als auch die thermischen Relaxationszeiten von Alkensignalen vermessen. Es zeigte sich, dass die thermischen Signale schneller relaxierten[89]. Dies ist sehr erstaunlich, aber noch mit Vorsicht aufzunehmen, da insbesondere in den Experimenten mit Deuterium der Fehler sehr groß ist. Dennoch zeigt die starke Feld- und Symmetrieabhängigkeit der beschriebenen Relaxation, dass eine makroskopische Magnetisierung mit einer anderen Zeitkonstante relaxieren kann als eine intramolekulare Phasenbeziehung. Die in Kapitel 9.2.2 beschriebenen Phänomene weisen darauf hin, dass solche Beziehungen auch durchaus heteronuklear sein können.

ⁱ „Isotrop“ heißt, dass es keine Vorzugsrichtung bezüglich eines äußeren Feldes gibt, „Mischen“ bezeichnet die Entwicklung der Spindichtematrix unter dem Einfluss des Hamilton-Operators, der nur Kopplungs- und keine Verschiebungsterme enthält. Im Hochfeld kann man dies durch Spin-Echo-Teilsequenzen erreichen.

ⁱⁱ Eigentlich sind es fünf Kanäle, es sind ja fünf Protonen. Diese „Kanäle“ haben aber einen kleineren „Durchmesser“, so dass die Hyperpolarisation langsamer dadurch abfließt.

11.2.3 Hydrierung von Acetylendicarbonsäuredimethylester



Als letztes Experiment wurde über die ALTADENA-Experimente mit dem Substrat Acetylendicarbonsäuredimethylester die Relaxation der ^{13}C -Kerne gemessen, die aufgrund eines spontanen Transfers im schwachen Feld hyperpolarisiert waren. Abbildung 42 zeigt die beiden Messreihen. Man erkennt die Abhängigkeit der Lösemittelsignalintensität (Aceton- d_6 , 206 ppm) von der Wartezeit. Je länger sich die Probe vor dem Puls im Magnetfeld befand, desto intensiver ist aufgrund der Relaxation das Signal (oberes Bild der Abbildung 42). Bei der Messreihe, mit dem Einbringen der Probe ins Hochfeld erst unmittelbar vor der Detektion (unteres Bild) sind alle Lösemittelsignale gleich klein.

In dem Molekül gibt es sechs C-Atome, von denen jeweils zwei symmetrieverknüpft sind. Dieses Molekül ist allerdings nicht tatsächlich symmetrisch,

sondern von den sechs C-Kernen ist aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit (fast) immer nur einer ein ^{13}C -Kern. Man sieht daher als Signal die Summe der Spektren dreier verschiedener Isotopomere jeweils mit der doppelten natürlichen Häufigkeit 2,2 %. Die beiden Methyl-C-Kerne werden nicht hyperpolarisiert, ihre thermischen Signale verschwinden im Rauschen. Das olefinische C-Atom sieht man in starker Hyperpolarisation mit

vergleichsweise schneller Relaxation.ⁱ Man erkennt zwei Antiphasensignale (jeweils A/E) entsprechend der beiden C,H-Kopplungen. (*trans*- $^3J_{H,H} = 165$ Hz, *gem*- $^2J_{C,H} = 3,5$ Hz).

Die Hyperpolarisation des an die Sauerstoffatome gebundenen C-Kerns ist ebenfalls ein Antiphasensignal mit der Reihenfolge A/E und der Kopplungskonstante *cis*- $^3J_{C,H} = 25$ Hz. Die Intensität steigt zunächst an. Das kann damit erklärt werden, dass sie weiter von den hyperpolarisierten Protonen entfernt sind und dass die dipolaren Wechselwirkungen, die meist für solche spontanen Transferphänomene verantwortlich sind, stark abstandsabhängig sind. Dadurch ist dieser Prozess gebremst. Nach etwa zwei Minuten werden die Signale schwächer. Aufgrund des langen Anstiegs der Signalintensität wurde die Relaxationszeitmessung nur mit den letzten Datenpunkten gemacht (s. Tabelle 4). Dementsprechend hoch ist der Fehler. Die Relaxation ist in beiden Messreihen im Rahmen des Fehlers gleich schnell. Die Spektrenreihen sind – abgesehen vom Lösemittelsignal – auch optisch kaum zu unterscheiden. Dies überrascht nicht, weil es keinen (symmetriebedingten) Grund gibt, der die Relaxation bremst. Auch die Phasenlage der Signale ist stabil.

Beides kann man dadurch erklären, dass die ^{13}C -Kerne auch im schwachen Feld mit einer anderen Larmor-Frequenzⁱⁱ präzidieren als die Protonen. Daher ist dieses System immer schwach gekoppelt und die hyperpolarisierten ^{13}C -Kerne haben keine feste Phasenbeziehung zu einem Partner und somit auch keine Symmetrieverknüpfung. Damit gibt es auch keinen symmetriebedingten Relaxationszeit-verlängernden Effekt.

Normalerweise hängt die T_1 -Relaxation nur wenig vom B_0 -Feld ab, bei schwachen Feldern ist sie aber eher kürzer[100].ⁱⁱⁱ In den hier betrachteten Fällen hat ein schwaches Feld auf die Hyperpolarisationssignale einen deutlich bremsenden Einfluss. Die Relaxationszeiten von Hyperpolarisationssignalen hängen von vielen Faktoren ab. Die hier untersuchten symmetriebedingten Faktoren sind ein sehr neues Forschungsgebiet, dass sicherlich für die

ⁱ Die Relaxation von ^{13}C -Kernen ist allgemein sehr langsam, weil sie aufgrund der natürlichen Häufigkeit nicht miteinander koppeln. Die Kopplung zu anderen Protonen setzt jedoch die Relaxationszeiten herab. Daher haben quartäre C-Atome allgemein die längsten Relaxationszeiten.

ⁱⁱ Bei einem Streufeld von $5 \cdot 10^{-4}$ T unterscheiden sich die Präzessionsfrequenzen von ^1H und ^{13}C um 15 kHz. Das sind zwei bis drei Größenordnungen mehr als die beobachteten Kopplungen.

ⁱⁱⁱ Dies kann man sich mit den Korrelationszeiten, bzw. der spektralen Dichte der jeweiligen Prozesse bei der entsprechenden Frequenz erklären. Die longitudinale Relaxation hat zwar in Abhängigkeit von der Korrelationszeit ein Minimum, aber die Relaxation ist die Summe von Prozessen verschiedener Frequenzen und die wird bei hohen Feldstärken größer. Die Feldabhängigkeit ist bei niederviskosen Lösungen erst bei Flussdichten von mehr als 5 T von Bedeutung und unterscheidet sich für T_1 und T_2 .

Praxis viel Potential bietet, wenn man an langen Relaxationszeiten insbesondere von Hyperpolarisationssignalen interessiert ist. Daraus könnten beispielsweise Strategien entwickelt werden, wie magnetisch markierte Substanzen in der MR-Bildgebung einzusetzen sind.

12 Experimentelles

12.1 DIE NMR-SPEKTROMETER

Die Experimente mit überkritischem CO₂ in Kapitel 8.2.2 wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ Avance AMX 200 (*wide bore*, 200 MHz Protonenresonanz) aufgenommen. Der Probenkopf wurde im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn gebaut.

Eines der in Kapitel 0 beschriebenen D,H-Polarisationstransferexperimente wurde mit einem mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ VRX 300 (*narrow bore*, 300 MHz Protonenresonanz) aufgenommen.

Alle weiteren beschriebenen Experimente wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ Avance DRX 200 (*narrow bore*, 200 MHz Protonenresonanz) aufgenommen.

Zur Aufnahme der Deuteriumspektren musste der *lock*-Verstärker verwendet werden, da der Breitbandverstärker in diesem Frequenzbereich durch einen Filter geschützt ist, um nicht vom *lock*-Signal beeinflusst zu werden.

12.2 DIE LÖSEMittel

Die Experimente mit überkritischem CO₂ in Kapitel 8.2.2 wurden mit CO₂ aus einer Flüssiggasflasche durchgeführt. Die Gasflasche war über Edelstahlkapillaren mit einer Hochdruckpumpe, diese wiederum mit dem Probenkopf verbunden.

In den anderen Experimenten in Kapitel 8.2.2 wurde die Probe in verschiedenen konventionellen, deuterierten Lösemitteln gelöst.

Alle anderen beschriebenen Protonenresonanzexperimente wurden in Aceton-d₆ durchgeführt, die Deuteriumresonanzexperimente in Aceton.

12.3 $^1\text{H}_2$, $^2\text{H}_2$ UND WEITERE STOFFE

Beide Gase wurden einer Druckgasflasche entnommen. In den Experimenten in Kapitel 8.1 wurde der Wasserstoff auch mit einem Wasserstoffgenerator der Firma DBS (PG-H2 160) aus H_2O elektrolytisch hergestellt.

Bis auf die in Kapitel 8.2.2 eingesetzten Katalysatoren wurden alle beschriebenen Substanzen kommerziell erworben.

12.4 DIE ANREICHERUNG

Für die Anreicherung eines Kernspinisomers wurde das Gas den Experimenten in Anwesenheit von Aktivkohle gekühlt.

In Kapitel 8.1 geschah dies in einem U-Rohr, das in einen mit flüssigem Stickstoff befüllten Dewar getaucht wurde, das bei 5 bar über eine Zuleitung mit $^1\text{H}_2$ aus der Gasflasche befüllt wurde. Bis zu diesem Druck können die Druckprobenröhrchen belastet werden.

In allen anderen beschriebenen Experimenten wurde das Gas zunächst durch eine Kühlfalle bei 77 K geführt um eventuelle Feuchtigkeit auszufrieren. Von dort gelangte das Gas in die Anreicherungsanlage der Firma Oxford, wo sie mit einem Kryostaten der Firma Edwards (Modell CS2/9) auf beliebige Temperaturen bis zur Kondensation des Wasserstoffs – je nach Druck (bis 2,5 bar) und Isotopenzusammensetzung 21-30 K – gekühlt werden konnten. Aus Sicherheitsgründen wurde fast ausschließlich bei 30 K angereichert, in Kapitel 10.3 wurden verschiedene Temperaturen eingestellt.

12.5 DIE PROBENVORBEREITUNG

Zur Herstellung der Proben wurden ca. 5 mg Katalysator eingewogen und in ein Standard-NMR-Röhrchen, bzw. ein Druckprobenröhrchen gefüllt. Anschließend wurde das Lösemittel zugegeben. Zur Beschleunigung der Auflösung wurde ein Ultraschallbad verwendet. 20 μl Substrat wurden der Lösung hinzu gegeben und zur Vermischung geschüttelt. Bei der Verwendung undeuterierter Lösemittel wurden 20 μl Aceton- d_6 als interner Standard hinzu gegeben.

12.6 REAKTIONSFÜHRUNG

12.6.1 Experimente unter PASADENA-Bedingungen

Der angereicherte Wasserstoff wurde durch ein Nadelventil geführt, mit dem der Gasstrom reguliert werden konnte. Der Gasstrom konnte durch ein Magnetventil ein- und ausgeschaltet werden. Er gelangte durch eine Glaskapillare in die Reaktionslösung, durch die er bei Atmosphärendruck durchperlte. Mit einem Motor konnte die Kapillare automatisch in die Lösung getaucht und herausgezogen werden. Das Öffnen des Magnetventils und die Steuerung des Motors übernahm der Messrechner, mit dem man auch Hydrierzeit und Posthydrierzeit (Zeit zwischen dem Ende des Gasdurchflusses und dem Hochfrequenzpuls) einstellen konnte.

12.6.2 Experimente unter ALTADENA-Bedingungen

Für die Experimente in Kapitel 11.2 wurde der Gasstrom genauso reguliert wie die Experimente unter PASADENA-Bedingungen. Die Probe befand sich bei der Hydrierung jenseits der „5-Gauß-Linie“, die Hydrierung fand also bei $< 5 \cdot 10^{-4}$ T statt.

Alle anderen ALTADENA-Experimente wurden im Druckprobenröhrchen durchgeführt. Dieses wurde zunächst mit der Reaktionsmischung befüllt und in dem Probenhalter (*spinner*) justiert. Das angereicherte Gas wurde bei erhöhtem Druck (Kryostat: 2-2,5 bar U-Rohr: 5 bar) durch eine Kanüle durch ein teflonbeschichtetes Septum gestochen, das sich im Schraubdeckel des Messröhrchens befand. Der Gasraum über der Probe in dem Röhrchen wurde mehrmals mit dem Gas aus der Kanüle gespült. Schließlich wurde das Röhrchen unter Druck etwa 2 s kräftig geschüttelt und sofort in den Magneten eingeführt, dessen Luftstrom (zum Heben und Senken der Probe) kurz zuvor ausgeschaltet worden war. Sobald ein *lock*-Signal angezeigt wurde, wurde die eigentliche Messung gestartet.

IV Zusammenfassung und Ausblick

Die Hintergründe für das Auftreten von Kernspinisomerie und für das Verhalten der Isomere im Magnetfeld sind weitreichend untersucht und lange bekannt. Die Nutzung dieses Phänomens für NMR-Methoden hat sich ebenfalls seit fast zwei Jahrzehnten etabliert. Dabei wurde bislang allerdings fast ausschließlich Parawasserstoff verwendet. Nach der Entdeckung vergleichbarer Effekte bei dem Einsatz von Orthoprotium[66] und Orthodeuterium[13] liegt eine Erweiterung auf andere symmetrische Systeme nahe.

In dieser Arbeit wurden die Hintergründe sehr allgemein betrachtet und die Eigenschaften von Spinisomeren erläutert. Dabei führen theoretische Überlegungen bis zu der Kernspinhyperpolarisation mit spinpolarisiertem $^{17}\text{O}_2$. Die Konzepte zu Signalmustern und Signalverstärkung von Ortho- und Paraisomeren wurden sehr allgemein behandelt, ebenso die experimentellen Varianten. Insbesondere wurden Eigenschaften des adiabatischen Transports ins Hochfeld nach einer Reaktion im schwachen Feld im Gegensatz zu den eher üblichen *in situ*-Methoden herausgestellt. Die doppelte Signalverstärkung und unter bestimmten Bedingungen längere Relaxationszeiten sind von der Kernsorte unabhängig und sollten sich praktisch nutzen lassen.

In Anlehnung an die theoretischen Überlegungen im ersten Teil der Arbeit konnte die Erzeugung von NMR-Hyperpolarisation, die durch thermischen Wasserstoff induziert wird, nachgewiesen und erklärt werden. Eine Anwendung der durch Kernspinhyperpolarisation ergibt sich, wenn man als Information der durch Parawasserstoff induzierten Kernspinhyperpolarisation lediglich das Signalmuster benötigt. Dieses ist dasselbe, das man auch mit spinpolarisiertem Para- $^1\text{H}_2$ erhält, es lässt sich auf diese Weise aber einfacher erhalten, weil der Wasserstoff nicht angereichert werden muss. Möchte man eine intensive Signalverstärkung erreichen, ist jedoch nur relativ wenig Aufwand nötig. Der Faktor 300 lässt sich durch katalysierte Umwandlung in flüssigem Stickstoff erreichen. Das Experiment kann auch durchaus zu Lehrzwecken dienen, zeigt es doch bei Durchführung unter Standardbedingungen einen erstaunlichen quantenmechanischen Effekt.

Eine ganz andere Anwendung der Kernspinhyperpolarisation mit nur wenig spinpolarisiertem Wasserstoff ist das Konzept einer empfindlichen Messmethode zur Detektion geringer Isomerenüberschüsse: Man könnte auf diese Weise die Effektivität von Umwandlungskatalysatoren testen oder die Haltbarkeit eines Überschusses.

Mit der PHIP-Methode wurde die Lösemittelabhängigkeit nullvalenter Palladium-katalysierter Hydrierungen untersucht, die in überkritischem CO₂ löslich sind. Dabei zeigte sich, dass sich die Selektivität und der Mechanismus beim Übergang von konventionellen Lösemitteln in überkritisches CO₂ nicht verändern.

Nachdem die PHIP-Methode sich bei Untersuchungen von Katalysemechanismen bewährt hat, liefert das ODIP-Verfahren eine ergänzende Methode, beispielsweise für Untersuchungen des Isotopeneffekts auf die Kinetik oder die Selektivität. Es sollten sich aber primär ganz andere Anwendungsgebiete ergeben als die klassische Katalysforschung, weil dort das Paraprotium-analoge Verfahren der ODIP-Variante meist überlegen ist.

Mit der durch Orthodeuterium induzierten Kernspinhyperpolarisation lassen sich Erkenntnisse zu Polarisationsphänomenen selbst gewinnen, die sich mit der PHIP-Methode nicht erreichen lassen, weil sich Deuterium sowohl in molekularer als auch in an Moleküle gebundener Form völlig anders verhält als Protium. Insbesondere die Wechselwirkung mit annähernd ubiquitären Protonen zeigt interessante Ergebnisse, die mit einem anschaulichen Modell größtenteils erklärt werden konnten. Das dadurch erlangte Wissen könnte sich schließlich allgemein auf Hyperpolarisationsphänomene anwenden lassen. Ein Beispiel aus dieser Arbeit ist der behandelte schnelle und spontane Transfer der Hyperpolarisation auf andere Kerne in Zusammenhang mit der schnellen Relaxation des Deuteriums. Durch die ursprüngliche als D,D-Ausrichtung sichtbare Hyperpolarisation der Deuteronen entsteht eine H,D-Ausrichtung, die deutlich langsamer relaxiert und dadurch größere Signalverstärkung zeigt.

Der Einsatz des Para- anstatt des Orthoisomers sollte eine Verdopplung der Signalintensität geben. Paradeuterium lässt sich bei vergleichbarem Aufwand sogar zu höherem Grad anreichern[71], was die Intensität weiter erhöhen sollte.

Eine Schwäche der erst jungen ODIP-Methode ist die schnelle Relaxation der Deuterium-Kerne. Das „Parken“ der Polarisation auf einem andern Kern ist eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu lindern. Eine völlig andere Alternative wäre die Erzeugung eines Triplettzustands, dessen Symmetrie nicht durch Kopplungen gebrochen wird. Für Protonen ist dieser Effekt bekannt, aber inwieweit die Relaxation dann bei Experimenten mit Deuterium tatsächlich verlangsamt wäre, müssten Experimente zeigen. Es ist möglich, dass der wichtigste Mechanismus der Deuteriumrelaxation, die quadrupolare Relaxation, den Symmetrieeffekt stört, bzw. von ihm unbeeinflusst bleibt.

Der relaxationsverzögernde Effekt der feldabhängigen Symmetrieverknüpfung wurde für Protonen eingehend untersucht und erklärt. Durch Parawasserstoff erzeugte Singulett-

zustände einfacher Spinsysteme relaxieren im schwachen Feld deutlich langsamer. Von 2,3-Dibromthiophen und 2-Chloracrylnitril ist bekannt, dass bei Generation des symmetrischen Zustands durch eine Pulsfolge eine Verlängerung der T_1 -Zeit gegenüber dem Hochfeld um die Faktoren sieben[97] bis 18[98] zu erreichen ist. Das Verhalten von Systemen, in denen die Symmetrie gestört ist, ist allerdings hochkomplex. Die Signalformen bei Entwicklung im schwachen Feld hängen stark vom Kopplungsverhalten ab. Eine Linienformanalyse könnte wertvolle Informationen über die ablaufenden Prozesse liefern. Nichtsdestotrotz wurden deutlich längere Hyperpolarisationsrelaxationszeiten gemessen.

Dieser Ansatz bietet das Potential, einen wichtigen Relaxationskanal zu „verstopfen“, er könnte damit die Basis für relaxationsmechanistische Untersuchungen nicht zuletzt im Zusammenhang mit der jungen ODIP-Methode liefern. Die daraus errungenen Erkenntnisse könnten sich praktisch bei dem Einsatz hyperpolarisierter Systeme in der MR-Bildgebung nutzen lassen.

So wie die beschriebenen Phänomene mit der Erzeugung der Hyperpolarisation beginnen, mit dessen zeitlichem Verlauf fortschreiten und mit der Relaxation enden, wurde die Thematik auch in dieser Arbeit behandelt. Die Ursache für den Hyperpolarisationsrelaxationszeit-verlängernden Effekt ist dieselbe wie das Auftreten der Hyperpolarisation selbst: Symmetrie. Hier schließt sich der Kreis.

Danksagung

Viele Menschen haben mir beim Anfertigen dieser Arbeit geholfen. Besonders herzlicher Dank gilt:

- ❖ Prof. Dr. Klaus Woelk. Er hat mich bei der Arbeit betreut und mir als ehemaligen Sensoriker die NMR-Spektroskopie nahe gebracht. Besonders seine Einstellung zur Lehre ist vorbildlich, noch nie hatte ich einen besseren Lehrer. Seine Art zu erklären hat an manchen Stellen auch den Stil dieser Arbeit geprägt. Dabei war unser Verhältnis stets locker und freundschaftlich.
- ❖ Prof. Dr. Joachim Bargon. Unter dem Dach seiner Abteilung durfte ich arbeiten und oft genug auch etwas anderes tun. Er hat in diesem Arbeitskreis eine Atmosphäre geschaffen, die in Forschungsabteilungen einmalig ist. Auch in fachlichen Diskussionen hat er mir oft helfen können. Ich bin stolz, dass in ihm einer der Pioniere der Kernspinhyperpolarisation meine Arbeit begutachtet.
- ❖ Dr. Jörg Stadler. In den zwei Jahren unserer wissenschaftlichen Kooperation waren wir zwar manchmal nicht so erfolgreich, wie wir uns das vorgestellt hatten, aber die Zusammenarbeit mit ihm ist dennoch sehr angenehm und er ist zweifelsfrei für jedes Team ein sehr wertvoller Mensch.
- ❖ Ute Bommerich. Sie hat meine Arbeit in der NMR-Abteilung als Einzige bis zum Schluss erlebt. Sie war es, die meine Arbeit zügig durchgesehen hat, als ich unter Zeitdruck stand. Nicht nur fachlich haben wir uns stets gut verstanden.
- ❖ Dr. Sander Kluwer und Arndt Limbacher. Mit ihnen habe ich einige erfolgreiche Experimente verwirklicht.
- ❖ Dr. Heiko Nießen und Dr. Peter Trautner. Sie waren sehr angenehme Kollegen, die mir als Anfänger viel beigebracht haben. Auch nach ihrer Zeit am Institut brachten fachliche Diskussionen mit ihnen mich das eine oder andere Mal dem Ziel ein Stück näher.
- ❖ Reinhold Fligg und Werner Wendler. Gasleitung, Computer, Kühlanlage und vieles andere würde ohne sie nicht funktionieren, ohne sie wäre ich oft verzweifelt.
- ❖ Alle anderen Bargonauten. Es war eine wirklich tolle Zeit.
- ❖ Meiner lieben Barbara. Ihr Verständnis und ihre Liebe gaben und geben mir jeden Tag Glück und legen in mir das Fundament für viel Freude am Leben im Alltag.
- ❖ Meinen Eltern. Sie haben mir auch neben dem Studium ein Leben ermöglicht, für das ich dankbar bin und auf das ich heute schon stolz sein darf. Ihre Liebe und Fürsorge haben mich stets begleitet.

13 Literaturverzeichnis

- ¹ K. F. Bonhoeffer, P. Hartek, *Z. Phys. Chem. B* **4**, 113 (1929).
- ² W. Heisenberg, *Z. f. Phys.* **38**, 411 (1926).
- ³ A. Farkas, L. Farkas, P. Hartek, *Science* **79**, 204 (1935).
- ⁴ A. Farkas, *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen*, Cambridge University Press, Cambridge (1935).
- ⁵ S. A. Sherif, N. Zeytinoglu and T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energ.* **22**, 683 (1997).
- ⁶ A. T. Stewart, G. L. Squires, *J. Sci. Inst.* **31**, 26 (1954).
- ⁷ J. J. de Groot, J. Kestin, H. Sookiazian, *Physica* **75**, 454 (1974).
- ⁸ A Adamczak, M. P. Faifman, *Phys. Rev. A* **64**, 52705 (2001).
- ⁹ C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5541 (1987).
- ¹⁰ T. C. Eisenschmidt, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, R. Eisenberg, J. Bargon, R. G. Lawler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 8089 (1987).
- ¹¹ H.-U. Kauczor, R. Surkau, T. Roberts, *Eur. Radiol.* **8**, 820 (1998).
- ¹² T. C. Eisenschmid, J. McDonald, R. Eisenberg, R. G. Lawler, *J. Am Chem. Soc.* **111**, 7267 (1989).
- ¹³ J. Natterer, T. Greve, J. Bargon, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 455 (1998).
- ¹⁴ T. Jonischkeit, K. Woelk, *Adv. Synth. Catal.* **346**, 960 (2004).
- ¹⁵ W. Greiner, A Schäfer, *Quantenchromodynamik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 239 (1989).
- ¹⁶ E. Noether, *Nachr. V. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, 235 (1918).
- ¹⁷ E. Fick, *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 233 (1968).
- ¹⁸ *Der Neue Brockhaus, Lexikon und Wörterbuch in fünf Bänden*, 5. Auflage, 5. Band, F. A. Brockhaus, Wiesbaden, 201 (1975).
- ¹⁹ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage in Deutsch, VCH, Weinheim, 417/467/543 (1990).
- ²⁰ V. P. Akulov, D. V. Volkov, *Phys. Lett. B* **46**, 109 (1973).
- ²¹ J. Wess, B. Zumino, *Phys. Lett. B* **49**, 52 (1974).
- ²² J. Ellis, *Int. J. Modern Phys. A* **17**, 3284 (2002).
- ²³ W. Rietzle, *Einführung in die Kernphysik*, 6. Auflage, Verlag R. Oldenbourg, München, 175 (1959).
- ²⁴ A. Watson, *Science* **275**, 1742 (1997).

²⁵ J. Ashman, B. Badelek, G. Baum, J. Beaufays, C. P. Bee, C. Benchouk, I. G. Bird, S. C. Brown, M. C. Caputo, H. W. K. Cheung, J. Chima, J. Ciborowski, R. W. Clifft, G. Coignet, F. Combley, G. Court, G. D'Agostini, J. Drees, M. Düren, N. Dyce, A. W. Edwards, M. Edwards, T. Ernst, M. I. Ferrero, D. Francis, E. Gabathuler, J. Gajewski, R. Gamet, V. Gibson, J. Gillies, P. Graftström, K. Hamacher, D. Von Harrach, P. Hayman, J. R. Holt, V. W. Hughes, A. Jacholkowska, T. Jones, E. M. Kabuss, B. Korzen, U. Krüner, S. Kullander, U. Landgraf, D. Lanske, F. Lettenström, T. Lindqvist, J. Loken, M. Matthews, Y. Mizuno, K. Mönig, F. Montanet, J. Nassalski, T. Niinikoski, P. R. Norton, G. Oakham, R. F. Oppenheim, A. M. Osborne, V. Papavassiliou, N. Pavel, C. Peroni, H. Peschel, R. Piegai, B. Pietrzyk, U. Pietrzyk, B. Povh, P. Renton, J. M. Rieubland, A. Rijllart, K. Rith, E. Rondio, L. Ropelewski, D. Salmon, A. Sandacz, T. Schröder, K. P. Schuler, K. Schultze, T. -A. Shibata, T. Sloan, A. Staiano, H. Stier, J. Stock, G. N. Taylor, J. C. Thompson, T. Walcher, S. Wheeler, W. S. C. Williams, S. J. Wimpenny, R. Windmolders, W. J. Womersley, K. Ziemons, *Phys. Lett. B* **206**, 364 (1988).

²⁶ B.W. Filippone & X.D. Ji, *Adv. Nucl. Phys.* **26**, 1 (2001).

²⁷ F. Kober, P.-É. Wolf, J.-L. Leviel, G. Vermeulen, G. Duhamel, A. Delon, J. Derouard, M. Décorps, A. Ziegler, *Magn. Reson. Med.* **41**, 1084 (1999).

²⁸ F. D. Colegrove, L. D. Scheerer, G. K. Walters, *Phys. Rev.* **132**, 2561 (1963).

²⁹ J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, *Z. Naturforsch. A* **22**, 1551 (1967).

³⁰ J. Bargon, H. Fischer, *Z. Naturforsch. A* **22**, 1556 (1967).

³¹ C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2645 (1986).

³² M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 255 (1988).

³³ O. Nairz, M. Arndt, A. Zeilinger, *Am. J. Phys.* **71**, 319 (2003).

³⁴ H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart 213 (1990).

³⁵ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 5. Auflage, D. van Nostrand Company, New York, 382 (1951).

³⁶ H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, 37 (1990).

³⁷ G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 2. Aufl. VCH, Weinheim, 629 (1985).

³⁸ Y. K. Syrkin, M. E. Dyatkina, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Butterworths Scientific Publications, London, 158 (1950).

³⁹ M. Greiner, C. A. Regal, D. S. Jin, *Nature* **426**, 537 (2003).

⁴⁰ M. H. Anderson, *Science* **269**, 198 (1995).

⁴¹ K. B. Davis, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995).

⁴² R. Poupka, R. L. Vold, R. R. Vold, *J. Magn. Reson.* **34**, 67 (1979).

⁴³ L. C. ter Beek, E. E. Burnell, *Phys. Rev. B* **50**, 9245 (1994).

-
- ⁴⁴ A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, W. De Gruyter, Berlin, 268 (1990).
- ⁴⁵ H. Kawakita, J. Watanabe, H. Ando, W. Aoki, T. Fuse, S. Honda, H. Izumiura, T. Kajino, E. Kambe, S. Kawanomoto, K. Noguchi, K. Okita, K. Sadakane, B. Sato, M. Takada-Hidai, Y. Takeda, T. Usuda, E. Watanabe, M. Yoshida, *Science* **294**, 1089 (2001).
- ⁴⁶ S. Cureton-Chinn, P. B. Kelly, M. Augustine, *J. Chem. Phys.* **116**, 4837 (2002).
- ⁴⁷ J. S. Waugh, *Advances in Magnetic Resonance*, Academic Press, Inc., New York, 138 (1977).
- ⁴⁸ M. Bogdan, K. R. Jeffrey, R. L. Armstrong, *J. Chem. Phys.* **98**, 6154 (1993).
- ⁴⁹ P. Malmi; M. Punkkinen; E. Ylinen; V. Shevtsov, *J. Magn. Reson.* **145**, 326 (2000).
- ⁵⁰ E. E. Burnell, C. A. de Lange, J. G. Snijders, *Phys. Rev. A* **25**, 2339 (1982)
- ⁵¹ K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV: Constants of Diatomic Molecules*, 2. Auflage, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 250/258/266/498 (1979).
- ⁵² Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. J. Bargon
- ⁵³ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II: Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Auflage, D. van Nostrand Company, New York, 64 (1950).
- ⁵⁴ M. Jang, S. B. Duckett, R. Eisenberg, *Organometallics* **15**, 2863 (1996).
- ⁵⁵ P. Hübler, *Dissertation*, Universität Bonn (2000).
- ⁵⁶ P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5311 (1999).
- ⁵⁷ A. Eichhorn, *Dissertation*, Universität Bonn (2002).
- ⁵⁸ H. G. Niessen, A. Eichhorn, K. Woelk, *J. Mol. Catal. A* **182**, 463 (2002).
- ⁵⁹ J. Natterer, *Dissertation*, Universität Bonn (1997).
- ⁶⁰ A. B. Permin, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12406 (2002).
- ⁶¹ J. Natterer, J. Bargon, *Progr. NMR Spectrosc.* **31**, 293 (1997).
- ⁶² M. Haake, J. Barkemeyer, J. Bargon, *J. Phys. Chem.* **99**, 17539 (1995).
- ⁶³ Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. K. Woelk.
- ⁶⁴ O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Progr. NMR Spectrosc.* **16**, 163 (1983).
- ⁶⁵ C. R. Bowers, *Encyclopedia of NMR* **9**, 750 (2002).
- ⁶⁶ J. Bargon, J. Kandels, K. Woelk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 58 (1990).
- ⁶⁷ H.-D. Belitz, W. Grosch, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 175 (1992).

-
- ⁶⁸ V. Shevtsov, A. Scherbakov, P. Malmi, E. Ylinen, M. Punkinen, *J. Low Temp. Phys.* **104**, 283 (1996).
- ⁶⁹ A. Harthun, R. Giernoth, C. J. Elsevier, J. Bargon, *Chem. Commun.* **22**, 2483 (1996).
- ⁷⁰ A. M. Kluwer, *Academisch Proefschrift*, Universiteit van Amsterdam (2004).
- ⁷¹ D. A. Depatie, R. L. Mills, *Rev. Sci. Instr.* **39**, 105 (1968).
- ⁷² J. Bargon, J. Kandels, P. Kating, A. Thomas, K. Woelk, *Tetrahedron Letters* **31**, 5721 (1990).
- ⁷³ A. Harthun, J. Bargon, R. Selke, *Tetrahedron Letters* **42**, 7755 (1994).
- ⁷⁴ A. Harthun, J. Barkemeyer, R. Selke, J. Bargon, *Tetrahedron Letters* **36**, 7423 (1995).
- ⁷⁵ A. Harthun, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem.* **108**, 2666 (1996).
- ⁷⁶ P. Hübler, J. Natterer, J. Bargon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 364 (1998).
- ⁷⁷ J. Natterer, O. Schedletzky, J. Barkemeyer, J. Bargon, S. J. Glaser, *J. Magn. Reson.* **133**, 92 (1998).
- ⁷⁸ J. Barkemeyer, J. Bargon, H. Sengstschmid, R. Freeman, *J. Magn. Reson. A* **120**, 129 (1996).
- ⁷⁹ J. Barkemeyer, M. Haake, J. Bargon, *J. Am Chem. Soc.* **117**, 2927 (1995).
- ⁸⁰ J. Natterer, J. Barkemeyer, J. Bargon, *J. Magn. Reson. A* **123**, 253 (1996).
- ⁸¹ J. Bargon, J. Kandels, K. Woelk, *Z. Phys. Chem.* **180**, 65 (1993).
- ⁸² C. R. Bowers, D. H. Jones, N. D. Kurur, J. A. Labinger, M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Adv. Magn. Reson.* **14**, 269 (1990).
- ⁸³ A. Harthun, *Dissertation*, Universität Bonn (1996).
- ⁸⁴ M. W. van Laren, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **111**, 3926 (1999).
- ⁸⁵ K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. D*, 1604 (1971).
- ⁸⁶ H. G. Niessen, *Dissertation*, Universität Bonn (2002).
- ⁸⁷ H. G. Niessen, P. Trautner, R. Backhausen, K. Woelk, *Concepts Magn. Reson. B* **16**, 15 (2003).
- ⁸⁸ T. Greve, *Dissertation*, Universität Bonn (1996).
- ⁸⁹ A. Limbacher, *Dissertation*, Universität Bonn (2004).
- ⁹⁰ M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of NMR*, J. Wiley & Sons, Ltd., 531 (2001).
- ⁹¹ S. Aime, R. Gobetto, F. Reineri, D. Canet, *J. Chem. Phys.* **119**, 8890 (2003).
- ⁹² Y. L. Sandler, *J. Phys. Chem.* **58**, 58 (1945).
- ⁹³ L. Kolditz, *Anorganische Chemie in 2 Teilen, 1. Teil*, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 250 (1990).
- ⁹⁴ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 45 (1990).
- ⁹⁵ E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, W. De Gruyter, Berlin, 356 (1990).

-
- ⁹⁶ H. Kasai, W. A. Diño, R. Mucida, *Progr. Surf. Sci.* **72**, 53 (2003).
- ⁹⁷ M. Carravetta, O. G. Johannessen, M. H. Levitt, *Phys. Rev. Lett.* **92**, Art. No. 153003 (2003).
- ⁹⁸ M. Carravetta, M. H. Levitt, *J. Am Chem. Soc.* **126**, 6228 (2004).
- ⁹⁹ U. Bommerich, *Dissertation*, Universität Bonn (in Vorbereitung).
- ¹⁰⁰ M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of NMR*, J. Wiley & Sons, Ltd., 583/667 (2001).
- ¹⁰¹ K. Woelk, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, (1988).