

## 4. Experimentelle Methoden

### 4.1 Einpuls-Spektren

Evolution einzelner Spins oder Kopplung einiger weniger. Situation brauchbar für Einkristalle. Materialforschung oft Pulverproben bisher Situation von Einkristallen betrachtet. Für isotrope Verteilung charakteristische Spektrenform, d.h. aus Abweichungen kann man auf Texturen schließen, oder man kann auf Grad der Anisotropie schließen.

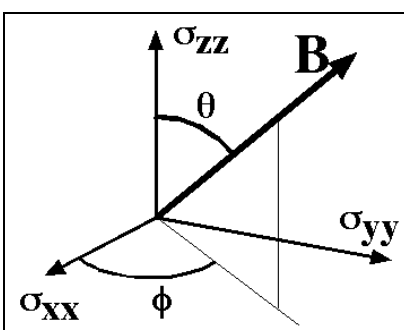
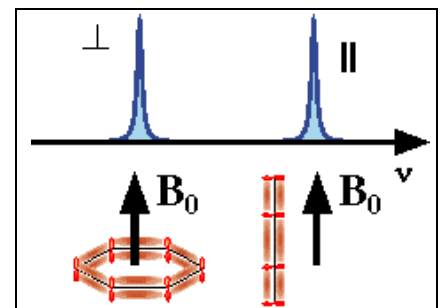
Dazu ist es notwendig das Spektrum "naturgetreu" aufzuzeichnen. Dies ist insbesondere bei Festkörpern schwierig und erfordert die Verwendung sehr kurzer Pulse oder spezieller Techniken.

Dann wollen wir die Voraussetzung aufgeben, dass jeder Kern eine feste Umgebung und damit auf der Zeitskala des Experimentes eine feste Präzessionsfrequenz aufweist. Natürlich kann sich etwa aufgrund von Umlagerungsprozessen die nukleare Umgebung im Verlauf eines Experimentes ändern.

#### 4.1.1 Pulverspektren

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

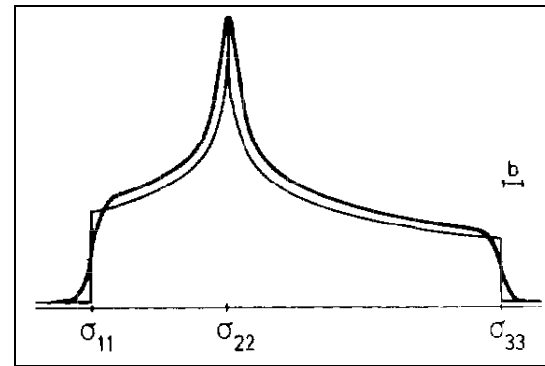
Jede Orientierung eines Moleküls trägt zum Signal an derjenigen Stelle des Spektrums bei, welcher seiner Resonanzfrequenz entspricht. Im einfachsten Fall ist die Intensität an einer Stelle des Spektrums gegeben durch die Anzahl der Moleküle, deren Resonanzfrequenz in ein bestimmtes Frequenzintervall fällt. Sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, so hängt die Intensität nur noch davon ab, wie schnell die Resonanzfrequenz mit der Orientierung variiert.



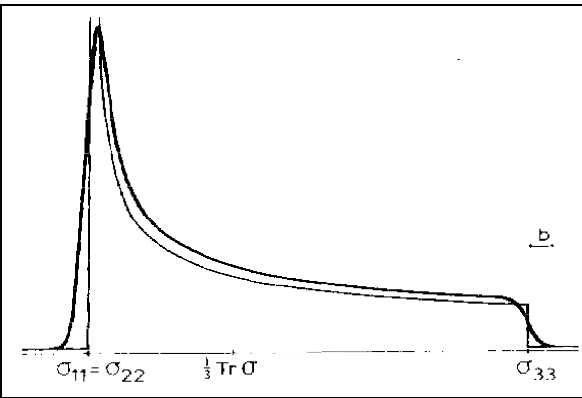
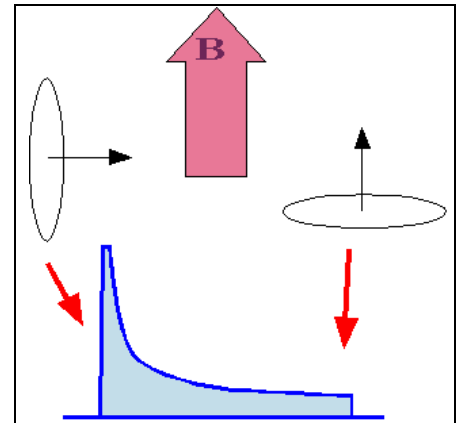
Wie in Kapitel 2.2.4 für die chemische Verschiebung gezeigt, variiert die Resonanzfrequenz mit der Orientierung des Magnetfeldes gemäß

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

Dies führt für das Pulvermittel auf ein Spektrum, welches durch zwei Hauptwerte begrenzt wird. Der dritte Hauptwert (falls alle drei unterschiedlich sind) liegt irgendwo dazwischen. Die Orientierungsabhängigkeit ist am geringsten für den mittleren Hauptwert, so dass hier die größte Intensität auftritt.

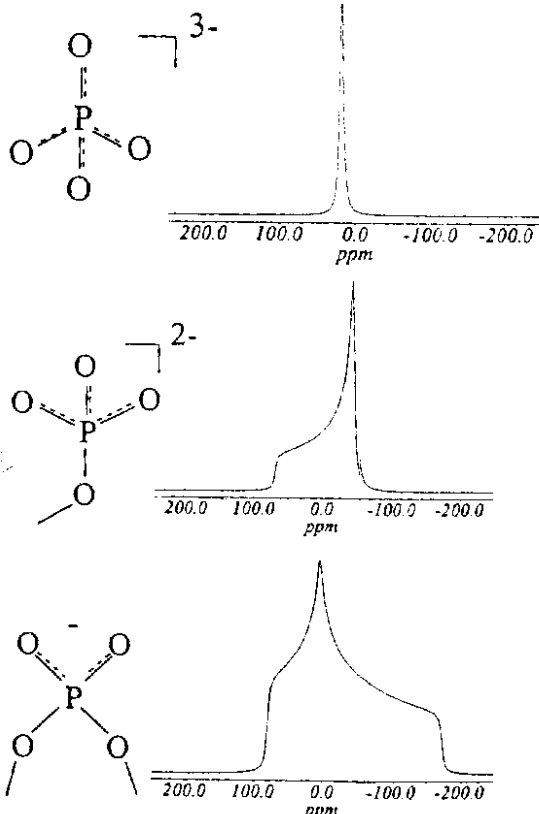


Ist das Molekül axial symmetrisch und besitzt damit nur zwei Hauptwerte, so verschiebt sich das Maximum des Pulvermittels an den Rand des Spektrums. Betrachtet man die Resonanzbedingung als exakt, d.h. beschreibt man die Linien als Deltafunktionen, so besitzt das Spektrum an dieser Stelle einen Pol.



resonanzbedingung als exakt, d.h. beschreibt man die Linien als Deltafunktionen, so besitzt das Spektrum an dieser Stelle einen Pol.

### Symmetry in Powder Patterns

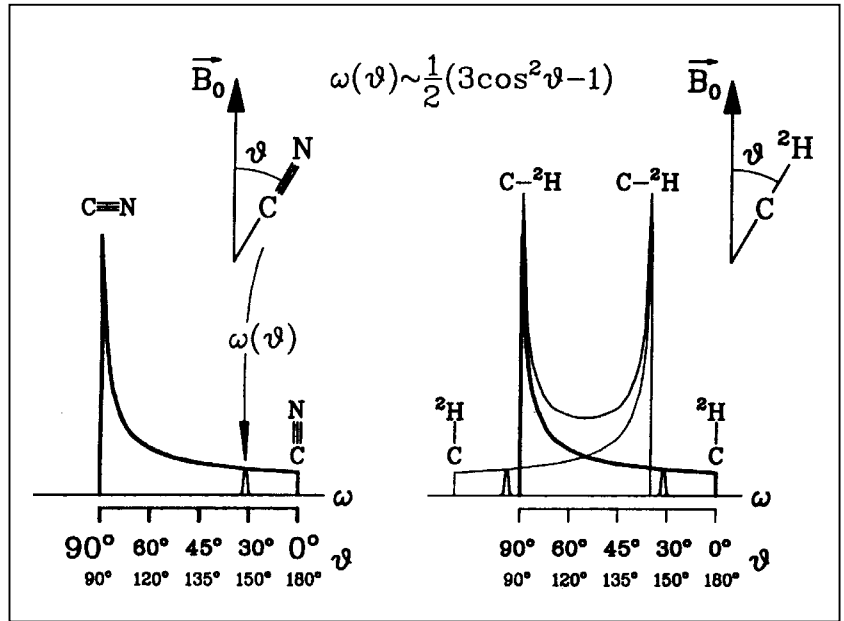


Die entsprechende Frequenz stammt von denjenigen Molekülen, bei denen das Magnetfeld in der xy-Ebene liegt. Offensichtlich gibt es sehr viel mehr Moleküle mit dieser Orientierung als mit der Orientierung bei der das Magnetfeld parallel zur z-Achse liegt.

Die Form des Pulverspektrums erlaubt einen unmittelbaren Schluss auf die Umgebung des Kerns, welcher in diesem Spektrum beobachtet wird. Ist die Umgebung hoch symmetrisch wie im obersten Fall (tetraedrisch), so wird die Resonanzlinie schmal. Die Figur zeigt dies für ein  $^{31}\text{P}$  Spektrum von  $\text{PO}_4^{3-}$ , in dem der Phosphor Kern sich an einer Stelle mit tetraedrischer Symmetrie befindet. Existiert eine mindestens dreizählige Achse so wird die Wechselwirkung axial symmetrisch bezüglich dieser Achse. Im allgemeinen Fall (hier: Spiegelebene) erhält man einen Tensor mit drei Hauptwerten.

J.W. Zwanziger, K.K. Olsen, and S.L. Tagg, 'Structure and disorder of phosphates an Ag20-Agl-P205 glasses', Phys. Rev. B 4Z, 14618-14621 (1993).

In den bisherigen Beispielen haben wir die Anisotropie der chemischen Verschiebung betrachtet, die für viele Kerne (z.B.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  etc.) die Orientierungsabhängigkeit der NMR-Frequenz bestimmt, welche im Falle axial-symmetrischer Tensoren durch das 2. Legendre Polynom von  $\cos\theta$  gegeben ist. Die gleiche Orientierungsabhängigkeit tritt auch bei der Quadrupolwechselwirkung auf, die ein Deuteron ( $I = 1$ ) in einer C- $^2\text{H}$ -Bindung erfährt. Allerdings tritt hier nicht nur das Spektrum eines  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  Übergangs, sondern die Überlagerung von zwei Teilspektren, die zu den beiden Übergängen eines Spin-1 Kerns korrespondieren. Die hier auftretende Linienform hat die Form eines Pake-Spektrums.



Von entscheidender Bedeutung ist generell die Größenordnung der Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus und damit die Breite des Spektrums. Die folgende Übersicht zeigt die Größenordnung von Effekten, wie sie für die NMR typisch sind. Natürlich spielt nicht bei jeder Substanz jede Wechselwirkung eine Rolle und außerdem fehlen in der Liste noch einige wie z.B. die Fermi'sche Kontaktwechselwirkung, die in Metallen berücksichtigt werden muss. Außerdem hängen der Zeeman-Term und die chemische Verschiebung vom externen Magnetfeld ab und in 2. Ordnung auch die Quadrupolwechselwirkung.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q + \hat{H}_{\text{RF}} + \hat{H}_D + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_J$$

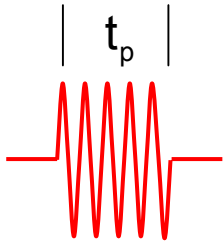
$> 100 \text{ MHz}$	$250 \text{ kHz}$	$100 \text{ kHz}$	$50 \text{ kHz}$	$1 \text{ kHz}$	$10 \text{ Hz}$
---------------------	-------------------	-------------------	------------------	-----------------	-----------------

#### 4.1.2 Pulslängeneffekte

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass wir durch Anwendung z.B. eines  $90^\circ$  Pulses alle Magnetisierungskomponenten in die gleiche Richtung drehen. Das gilt aber nur, falls die Stärke des eingestrahlten Pulses, d.h. die Rabi-Frequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$  wesentlich stärker ist als die internen NMR-Wechselwirkungen. Bisweilen erreicht man im Labor nicht mehr als  $\omega_1 \approx 2\pi \times 100 \text{ kHz}$ . Damit ist die Pulsdauer eines  $360^\circ$ -Pulses durch  $(0,1 \text{ MHz})^{-1} = 10 \mu\text{s}$  gegeben. Dies entspricht einer  $\pi/2$ -Pulslänge von  $2,5 \mu\text{s}$ . Typische, dipolar verbreiterte Protonenspektren mit Breiten von ca.  $50 \text{ kHz}$  lassen sich dadurch noch einigermaßen gleichmäßig anregen. Bei quadrupolar gestörten System, z.B. Deuteronen mit Kopplungen von  $125 \text{ kHz}$ , wird es schon erheblich schwieriger.

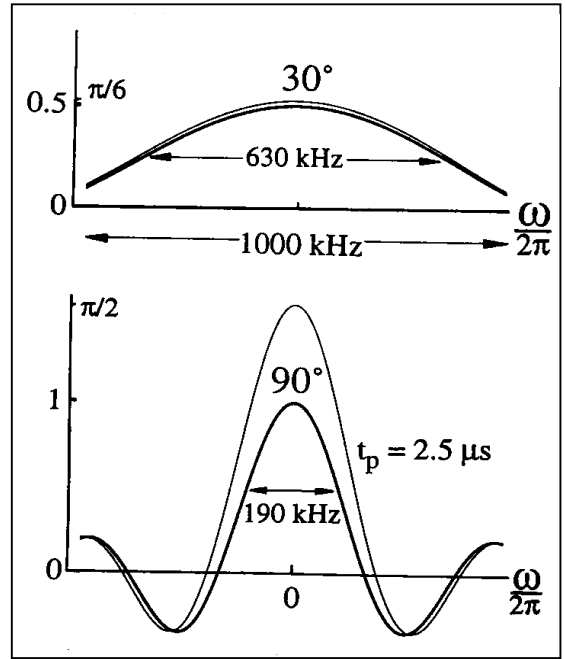
Könnte man mit einem beliebig starken und beliebig kurzen Puls anregen, einem so genannten  $\delta$ -Puls, dann wäre die ganze spektrale Breite erfasst. Für einen unendlich langen "Puls" (continuous wave), ist andererseits die Anregungsfrequenz beliebig scharf definiert.

Um nun das Frequenzspektrum eines endlich langen Pulses der Dauer  $t_p$  abzuschätzen wollen wir annehmen, dass er eine kastenförmiges Einhüllende aufweist. Dann ist das Anregungsprofil  $S(\omega)$  in 1. Näherung durch die Fouriertransformierte dieses Kastens, also durch

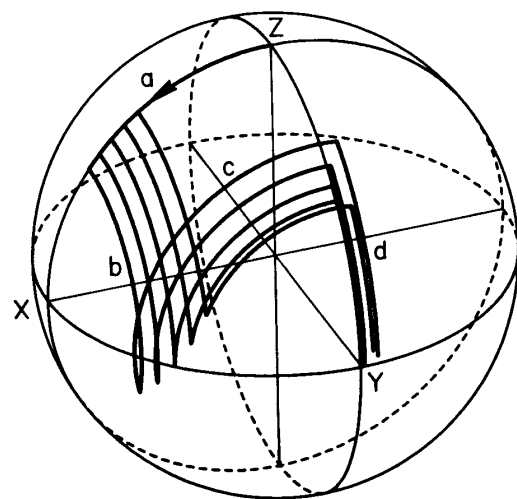
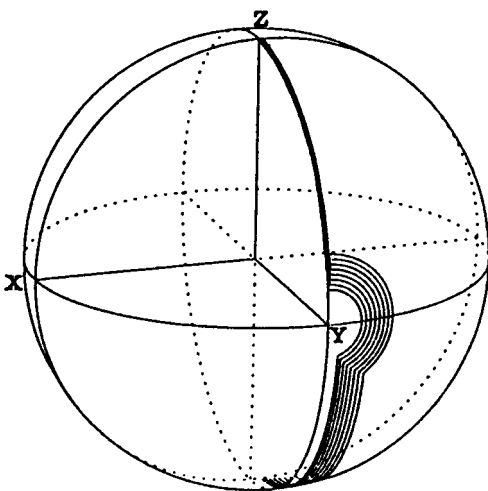


$$S(\omega) \propto \frac{\sin(\omega t_p)}{\omega t_p}$$

gegeben. Wegen der endlichen Trägerfrequenz  $\omega_0$  ist dieses Profil natürlich um diese Frequenz zentriert, d.h. eigentlich betrachten wir  $S(\omega - \omega_0)$ . Ein korrekte Beschreibung des Problems erhält man, in dem man die Präzession der Magnetisierung um das effektive Feld betrachtet (dicke Linien, für  $I = 1/2$ ). Diese Behandlung zeigt nicht nur, dass die Amplituden für  $\omega \neq 0$  abgeschwächt werden, sondern dass dann auch Phasenfehler auftreten.



Das Bild zeigt, dass die einfache durch die Gleichung gegebene Näherung (dünne Linien) für die gezeigten kurze Pulslängen recht brauchbar ist. Schafft man es auch durch Einstrahlung starker Hochfrequenzpulse nicht, das Spektrum einigermaßen homogen anzuregen, dann können zusammengesetzte Pulse (composite pulses) einen Ausweg darstellen. Wie das funktioniert ist hier für einige Beispiele angedeutet:



$(180^\circ)_Y$  mit nominellen  
 $(90^\circ)_X(180^\circ)_Y(90^\circ)_X$  Pulsen

$(90^\circ)_{-X}$  mit nominellen  
 $(45^\circ)_{+X}(90^\circ)_{-X}(90^\circ)_{-Y}(45^\circ)_{-X}$  Pulsen

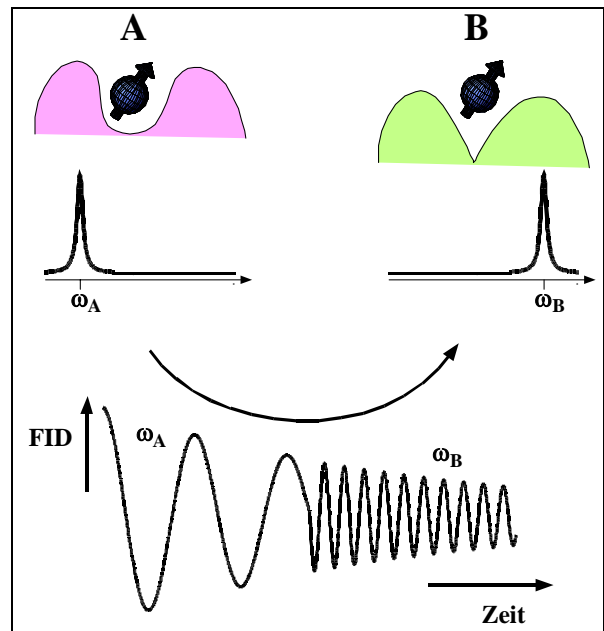
Die tatsächlichen Kippwinkel sind in diesen Beispielen zum Teil deutlich von den nominalen Winkeln verschieden, aber im Endergebnis kompensieren sich diese Fehler weitgehend.

Sind große quadrupolare Kopplungen im Spiel, die Breiten von 1 MHz oder oft sogar deutlich mehr aufweisen, dann ist es technisch nicht mehr möglich das ganze Spektrum anzuregen. Für den meist interessierenden Fall von halbganzzahligen Spins ( $^{14}\text{N}$  mit  $I = 1$  ist eine Ausnahme) beobachtet man dann häufig nur noch "selektiv" den Zentralübergang.  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ). Im folgenden betrachten wir jedoch praktisch nur den Fall nichtselektiver Anregung.

### 4.1.3 Chemischer Austausch

Wie bereits diskutiert, sind die Resonanzfrequenzen der NMR empfindlich auf die Details der Umgebung eines Kernspins. Die Beeinflussung kann über die chemische Verschiebung oder über die Quadrupolwechselwirkung geschehen. Man kann dies nicht nur dazu verwenden, die einzelnen Resonanzlinien einem bestimmten Kern zuzuordnen, sondern man kann damit auch feststellen, ob sich die Umgebung eines Kerns ändert. Dies kann wiederum dadurch geschehen, dass in der Umgebung Bewegungsprozesse ablaufen, aber es kann auch auf einen Bewegungsprozess des Kerns selber zurückzuführen sein.

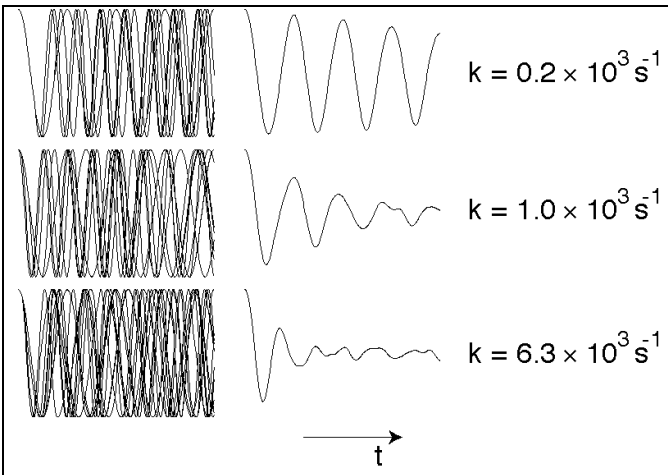
Wir betrachten zunächst einen einzelnen Spin, der zwischen zwei Positionen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung hin- und her springen kann. Wenn die Aufenthaltszeit an einem bestimmten Ort lang ist, verglichen mit der transversalen Relaxationszeit, so wird sich während jeder Messung ein Teil der Spins an der einen Position befinden, ein Teil an der anderen, und mit ihrer jeweiligen Resonanzfrequenz zum Signal beitragen. Handelt es sich um einen Gleichgewichtsprozess, sind in der Probe also beide Positionen mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit besetzt, so findet man im Spektrum zwei Linien, deren Amplitude durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Plätze gegeben ist.



Könnte man den FID eines einzelnen Spins beobachten, so würde man sehen wie sich beim Sprung die Larmorfrequenz ändert. Dies ist natürlich nicht möglich und man beobachtet statt dessen eine Überlagerung der Frequenzen, welche für ein System im Gleichgewicht stationär ist.

In der Figur werden drei solche Überlagerungen und die dazu gehörige Summe dargestellt, jeweils für unterschiedliche Austauschraten. Mit zunehmender Austauschrate wird der gemittelte FID kürzer, was einer breiteren Resonanzlinie entspricht.

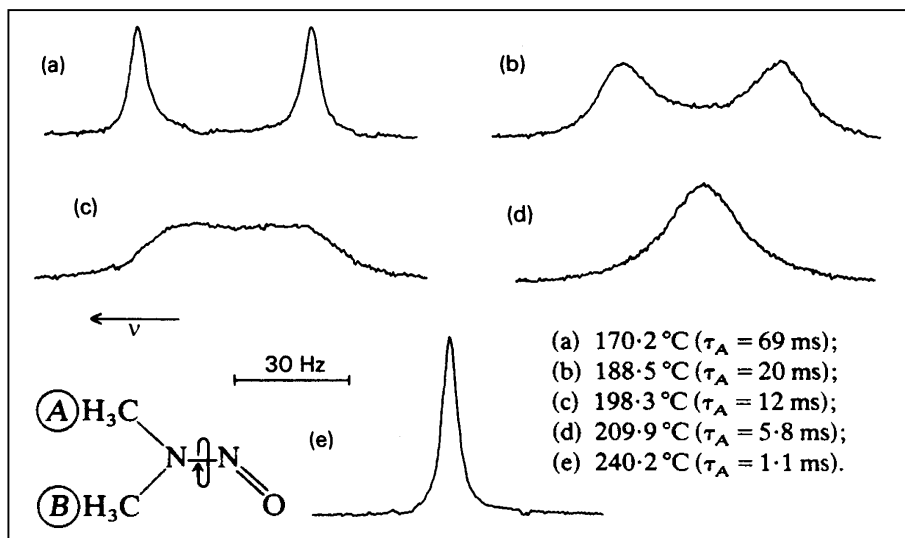
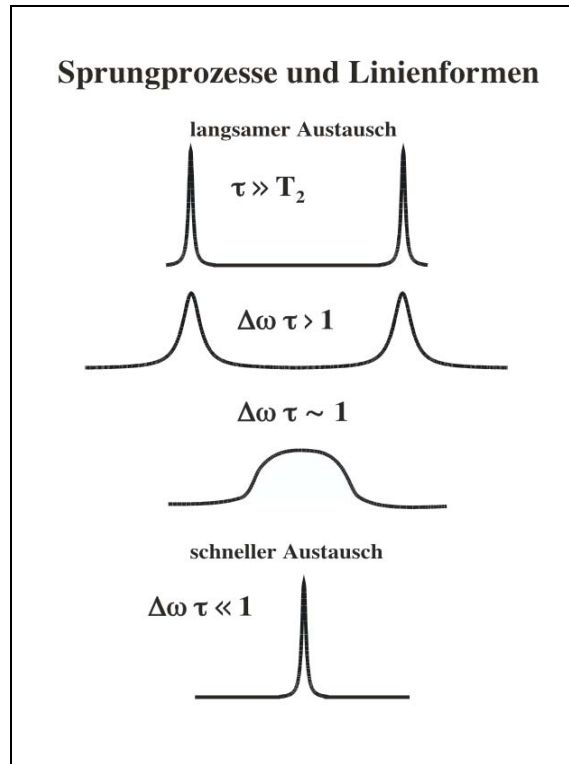
So lange der mittlere Abstand  $\tau$  zwischen zwei Sprüngen lang im Vergleich zur transversalen Relaxationszeit ist, wird das Spektrum



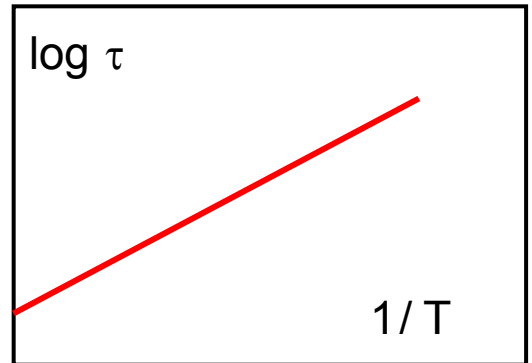
rum durch die Sprünge nicht beeinflusst. Wird der Austausch schneller, so ist jedoch die Kohärenzzeit durch die Sprünge limitiert und die Linie wird breiter. Nähert sich die Austauschrate  $\kappa = 1/\tau$  der Differenz  $\Delta\omega$  der beiden Larmorfrequenzen, so können die beiden Plätze nicht mehr einzeln beobachtet werden; statt der beiden einzelnen Resonanzlinien findet man eine einzelne in der Mitte zwischen den beiden. Diese ist stark verbreitert, weil die Präzession noch beide Frequenzen enthält. Erst wenn die Sprungrate weiter steigt und dadurch die Mittelung auf einer sehr kurzen Zeitskala abläuft wird die nun verbleibende einzige Linie wieder schmaler.

Für eine Herleitung dieses Sachverhaltes kann man zum Beispiel auf die klassischen Bewegungsgleichung für die Magnetisierung der beiden Komponenten A und B zurückgreifen, die man um Austauschsterme erweitert. Am einfachsten ist es, wenn man die stationäre Lösung für die Gesamtmagnetisierung dieses gekoppelten Systems berechnet. Mit  $\Delta\omega_{A,B} = \omega_0 - \omega_{A,B}$  erhält man unter der Annahme beliebig langer Relaxationszeiten ( $T_1, T_2 \rightarrow \infty$ ) für das Absorptionssignal

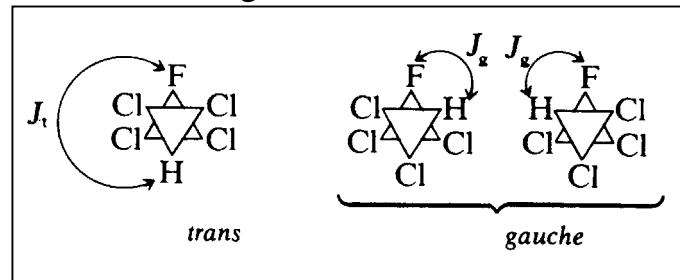
$$M_y \propto \frac{\tau(\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)^2}{(\Delta\omega_A + \Delta\omega_B)^2 + \tau^2 \Delta\omega_A^2 \Delta\omega_B^2}$$



Aus experimentellen Spektren kann man für bekannte  $\Delta\omega$  somit die Austauschrate  $\kappa = 1/\tau$  bestimmen. Hier sind Protonen-Austauschspektren des Dimethylnitrosaminmoleküls zu sehen, das in der flüssigen Phase eine interne Rotation um die N-N-Achse ausführen kann. Liegen die Korrelationszeiten  $\tau = \kappa^{-1}$  temperaturabhängig vor, dann kann man häufig ein Arrhenius-Gesetz  $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$  beobachten und so, wie im vorliegenden Fall, etwas über die Energiebarriere  $E$  lernen, welche die intramolekulare Rotation behindert.



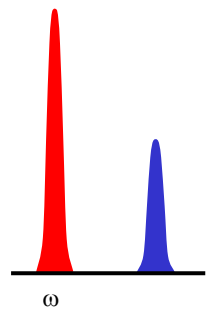
Bisher sind wir davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtspopulationen der beiden Zustände gleich sind. Dies ist häufig nicht der Fall. Als einfaches Beispiel betrachten wir die interne Rotation des organischen Moleküls Tetrafluorchlorethan. Für die Protonenresonanz des statischen Moleküls erwarten wir 2 Resonanzlinien bei  $\omega_A$  und  $\omega_B$ , denn in der energetisch günstigeren trans Konformation ist die Kopplung durch  $J_t$  gegeben und in der gauche Konformation durch  $J_g$ . Da sich das Konformationsgleichgewicht mit der Temperatur ändert, sind die Linien, gemäß die unterschiedlichen Populationen  $p_A$  und  $p_B = 1 - p_A$  unterschiedlich stark. Springt die NMR Frequenz genügend schnell zwischen den beiden Werten hin und her, dann detektiert man nur die mittlere Frequenz



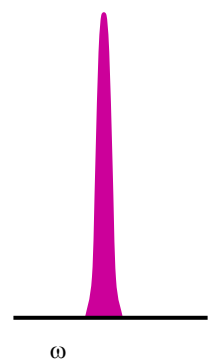
unterschiedlichen Populationen  $p_A$  und  $p_B = 1 - p_A$  unterschiedlich stark. Springt die NMR Frequenz genügend schnell zwischen den beiden Werten hin und her, dann detektiert man nur die mittlere Frequenz

$$\omega_{\text{mittel}} = p_A \omega_A + p_B \omega_B = \sum_i p_i \omega_i$$

Die Zeitskala des Experimentes wird in einem mit  $\omega_{\text{mittel}}$  rotierenden Koordinatensystem offenbar durch die beiden Frequenzen, also durch die Skala  $|\omega_A - \omega_B|$  festgelegt. Das bedeutet dass der Grenzfall schnellen Austausches dann erreicht ist, wenn die Austauschrate  $\kappa$  viel größer ist als  $|\omega_A - \omega_B|$ . Dann finden während eines Umlaufs im rotierenden Systems viele Austauschprozesse und damit Frequenzsprünge statt.



Damit hängt die Unterscheidung zwischen schnell und langsam nicht lediglich von der relevanten Wechselwirkung ab (J-Kopplungen sind oft um Größenordnungen kleiner als quadrupolare), sondern, wie bei der chemischen Verschiebung, sogar vom externen Magnetfeld. Oft ändert sich die Austauschrate mit der Temperatur, in den allermeisten Fällen impliziert eine höhere Temperatur eine schnellere Bewegung. Deshalb kann man für den Fall des intermediären Austausches, also bei der Temperatur, bei der das starre Spektrum in das gemittelte Spektrum übergeht und also  $\Delta\omega \tau \approx 1$  gilt, auch ohne eine detaillierte Datenanalyse die Austauschrate bestimmen.



#### 4.1.4 Bewegungsverschmälerte Pulverspektren

Bei den oben besprochenen Beispielen verbleibt im Grenzfall schnellen Austausches  $\Delta\omega \tau \ll 1$  nur eine einzige Linie. Den Kollaps in eine einzige Resonanzlinie findet man allerdings nur in einfachen Fällen. Insbesondere in der NMR-Spektroskopie von Substanzen, die durch anisotrope innere Bewegungen gekennzeichnet sind, gibt häufig noch Zwischenformen, die weder dem "starreren" noch dem vollständig "ausgemittelten" Einlinien-Spektrum entsprechen. Dann kann meist nicht nur etwas über die Zeitskala erfahren, sondern sogar über den Typ der Bewegung.

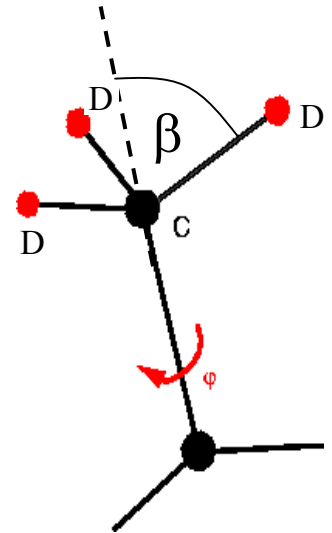
Als Beispiel betrachten wir  $-\text{CD}_3$  Methylgruppen, die sich um ihre jeweiligen dreizähligen Symmetrieachsen drehen können. Diese Achsen selbst werden sich in einem ansonsten starren Festkörper nicht bewegen. Ist bei tiefen Temperaturen die Methylgruppenrotation ausgefroren und sind die Symmetrieachsen zufällig verteilt, dann resultiert ein Pake-förmiges Spektrum. Aus dessen Breite und Form kann die Quadrupolkopplung bestimmt werden, die wir hier mit  $\delta$  bezeichnen.

Erhöht man die Temperatur, so dass sich die Methylgruppen schnell um die immer noch als ortsfest angenommenen dreizähligen Achsen drehen, dann resultiert ein axialsymmetrischer Kopplungstensor  $\langle \underline{\sigma} \rangle = \sum_i p_i \underline{\sigma}_i$ . Von diesem gemittelten Tensor müssen wir nun die Eigenwerte bestimmen, um herauszufinden welches Spektrum daraus resultiert. Da eine Rotationsbewegung die Komponenten entlang der Drehachse invariant lässt, ist somit aus Symmetriegründen klar, dass eine der Hauptachsen mit der Rotationsachse zusammenfallen muss. Außerdem ist bei einer  $N (>2)$  zähligen Bewegung keine dazu senkrechte Achse ausgezeichnet, falls alle  $N$  Lagen gleich stark populiert sind. Deshalb muss der gemittelte Tensor axialsymmetrisch sein.

Um die gemittelte Kopplung  $\langle \delta \rangle$  zu berechnen, kann man von einem Tensor starten, dessen größte Hauptachse (entsprechend der Kopplung  $\delta$ ) entlang der Symmetrieachse orientiert ist. Bringt man einen Tensor 2. Stufe in eine dazu um den Winkel  $\beta$  verdrehte Orientierung, so transformiert sich sein größter Hauptwert gemäß

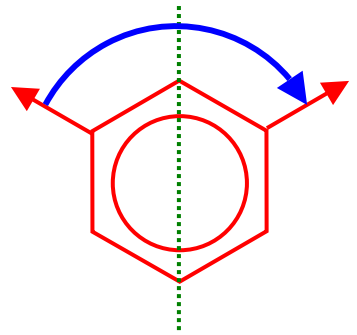
$$\langle \delta \rangle = \delta \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1)$$

wobei die Forderung  $\eta = 0$  bereits berücksichtigt ist. Aus experimentellen Spektren kann man somit den genauen Wert des Öffnungswinkels  $\beta$  ermitteln. Man findet häufig, dass  $\beta$  in der Nähe von  $70,5^\circ$  liegt, was gegenüber dem starren Spektrum einer Reduktion der Breite um einen Faktor 3 entspricht. Es muss allerdings betont werden, dass anhand des Spektrums alleine nicht entschieden werden kann, ob beispielsweise eine dreizählige oder eine sechszählige Rotation vorliegt, da diese Information bei der Berechnung von  $\langle \delta \rangle$  nicht eingeht.

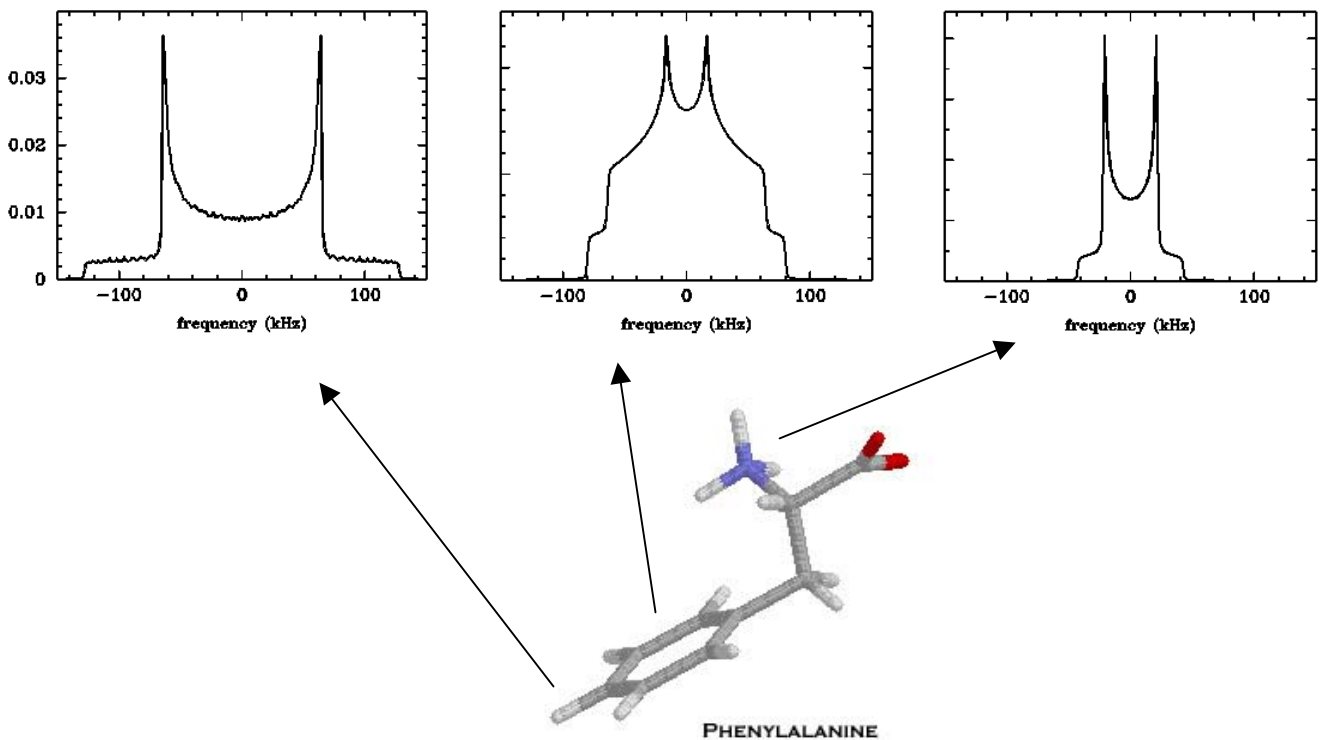




Für den Fall  $N = 2$  wollen wir hier eine Phenylengruppe betrachten. Bei einem  $180^\circ$  Flip dieser Gruppe ändert sich die Orientierung eines Tensors (durch rote Pfeile gekennzeichnet) um typischerweise  $120^\circ$ , der Öffnungswinkel beträgt demnach  $\beta = 60^\circ$ . Ist der Ausgangstensor axialsymmetrisch, dann können wir  $\langle \delta \rangle$  wie oben berechnen.



Während die in der Molekülebene liegenden Komponenten des gemittelten Tensors von  $\beta$  abhängen, ist das für die dazu senkrechten Anteile nicht der Fall. Damit ist  $\langle \sigma \rangle$  im allgemeinen nicht axialsymmetrisch. Unten sind Spektren dargestellt, die mit den für Deuteronen in C-D Bindungen typischen Ausgangsparametern  $\delta = 2\pi \times 128$  kHz und  $\eta = 0$  mit Hilfe des NMR-Weblab berechnet wurden. Wer dies nachvollziehen oder andere Fälle ausprobieren möchte, findet dazu unter der Adresse [www.mpip-mainz.mpg.de/weblab41/weblab.html](http://www.mpip-mainz.mpg.de/weblab41/weblab.html) ein nützliches Programm. Dargestellt sind ein starres Spektrum, ein Phenylenflipspektrum und ein Methylgruppenspektrum.



Erst wenn die Symmetrieachsen selbst eine isotrope Bewegung ausführen, mittelt sich die effektive Kopplung zu Null. Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass dafür die Bewegung nicht völlig isotrop sein muss. Der gemittelte Tensor verschwindet bereits, für eine schnelle kubische Bewegungen (die Tensoren springen zwischen den 3 Raumrichtungen hin und her) oder tetraedrische Bewegungen, falls die beteiligten Orientierungen alle gleich stark besetzt sind.