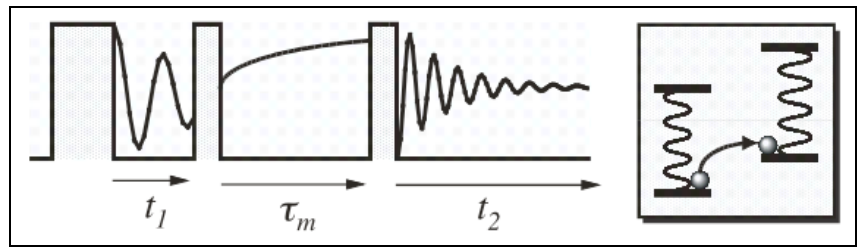


## 4.4 Mehrdimensionale Spektroskopie

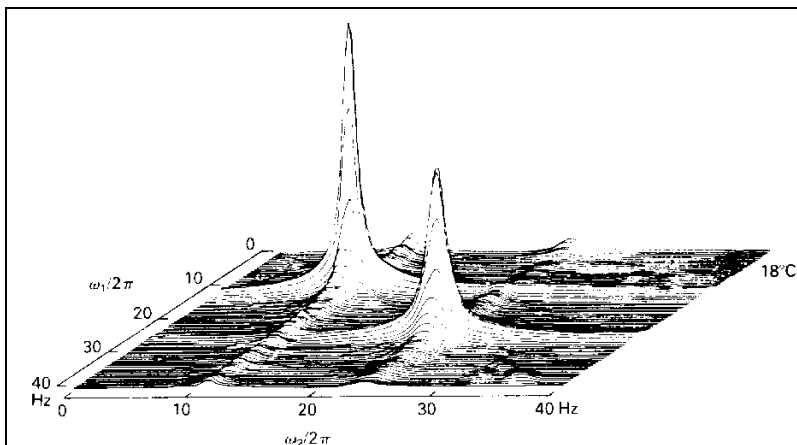
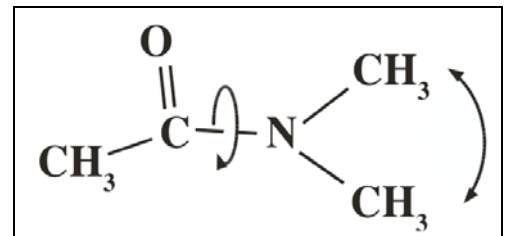
### 4.4.1 2D Austausch

Eine nützliche Methode zur Verfolgung von Austauschprozessen ist die 2D Spektroskopie. Sie erlaubt eine direkte Korrelation der Positionen zwischen denen Austausch stattfindet; dies ist insbesondere dann nützlich, wenn es sich um einen Austausch zwischen mehr als zwei Plätzen handelt. Es steht dafür ein Zeitfenster zur Verfügung, welches nach unten durch die relevanten Frequenzdifferenzen, nach oben durch die Lebensdauer  $T_1$  der Spinzustände beschränkt wird.

Dabei markiert man die Präzessionsfrequenz der Spins und speichert diese Information in den Populationen der Spins. Man wartet anschließend eine gewisse Zeit, Mischzeit genannt, welche nicht wesentlich länger als die longitudinale Relaxationszeit der Spins sein darf, und fragt anschließend die Präzessionsfrequenz nochmals ab. Hat in dieser Zeit ein Austausch stattgefunden, so äußert sich dies in einer Resonanzlinie im 2D Spektrum, welche nicht auf der Diagonalen liegt: sie zeigt an, dass sich für einen Teil der Spins die Larmorfrequenz während der Mischzeit geändert hat.



In der Figur ist die Rotation eines Molekülteils von Dimethylacetamid gegen ein anderes angedeutet. Amidbindungen (wie sie z.B. in Proteinen vorkommen) zeigen eine behinderte Rotation, welche in der Nähe der Raumtemperatur etwa einmal pro Sekunde rotieren. Die Protonen der beiden Methylgruppen haben unterschiedliche chemische Verschiebung, können also im NMR Spektrum getrennt beobachtet werden. Die Methylprotonen der Acetylgruppe zeigen eine größere Verschiebung und sind im gezeigten Ausschnitt des Spektrums nicht zu sehen.

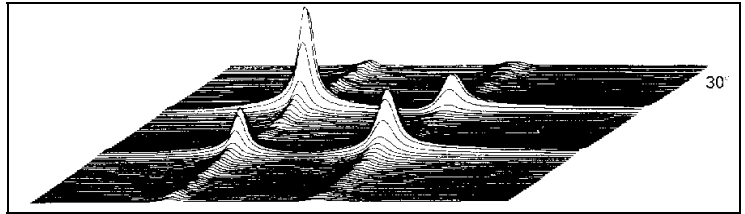


Bei niedrigen Temperaturen ist der Austausch der  $\text{NCH}_3$ -Gruppen langsam und man kann beide Linien getrennt beobachten. Im 2D Spektrum findet man unter diesen Bedingungen das 1D Spektrum entlang der Diagonalen und keine Linien außerhalb der Diagonalen.

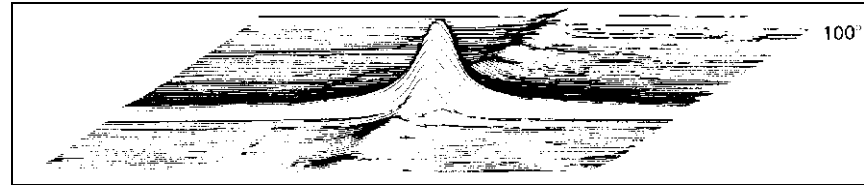
Steigt die Temperatur so wird der Austausch schneller.

Man kann dann während der Mischzeit einen Austausch beobachten, welcher zu Kreuzpeaks mit  $\omega_1 \neq \omega_2$  führt.

Ist der Austausch sehr schnell, d.h. ist die mittlere Aufenthaltszeit kurz im Ver-



gleich zur Larmorperiode, so beobachtet man im Spektrum (1D und 2D) nur eine gemittelte Resonanzfrequenz. Im Zwischenbereich verbreitern sich die Linien. Mittels Variation der Temperatur kann man deshalb in



vielen Systemen sowohl den Bereich des langsamen Austausches, wie auch den Bereich des schnellen Austausches und den Übergangsbereich untersuchen.

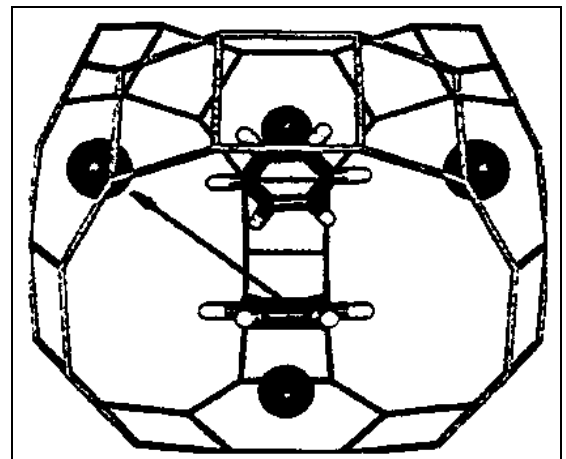
#### 4.4.2 Sprungprozesse in Festkörpern

Solche Prozesse können auch in Festkörpern beobachtet werden. Am direktesten sind die Beobachtungsmöglichkeiten bei molekularen Festkörpern.

In diesem Beispiel wurde die Bewegung von Molekülen in Zeolithen untersucht. Zeolithe sind kristalline Festkörper, welche Käfigstrukturen bilden, wobei die Größe dieser Käfige im Bereich von etwa  $< 1$  nm liegt. Sie haben eine große wirtschaftliche Bedeutung erhalten u.a. weil sie in der chemischen Synthese als Katalysatoren

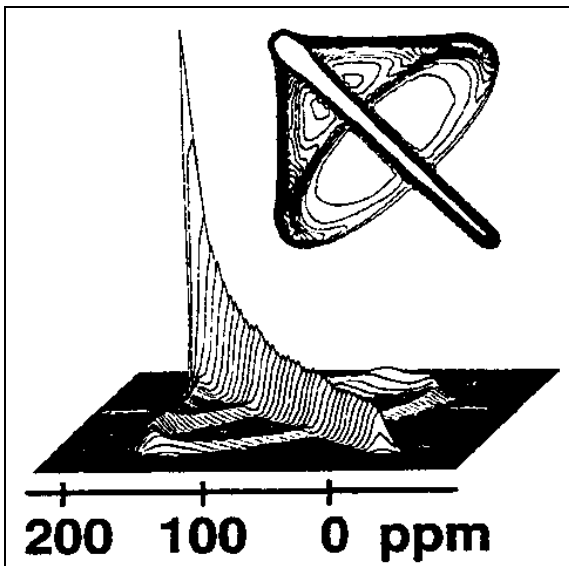
verwendet werden.

Bringt man ein Molekül wie Benzol in einen solchen Käfig, und misst man das NMR Spektrum einer polykristallinen



Probe, so beobachtet man aufgrund der Orientierungsunordnung ein typisches Pulverspektrum. Finden Sprungprozesse statt, so ändert sich dadurch die Larmorfrequenz der Spins. Sind die Sprungprozesse

beliebig, so können dadurch alle möglichen Resonanzfrequenzen entstehen. Experimentell beobachtet man aber, dass für eine bestimmte Ausgangsfrequenz nur diskrete „Zielfrequenzen“ angesprungen werden. Die beobachteten Spektren können exakt simuliert werden (in der Figur als Höhenkurvenplot), wenn man als Bewegungsmodell postuliert, dass die Mole-



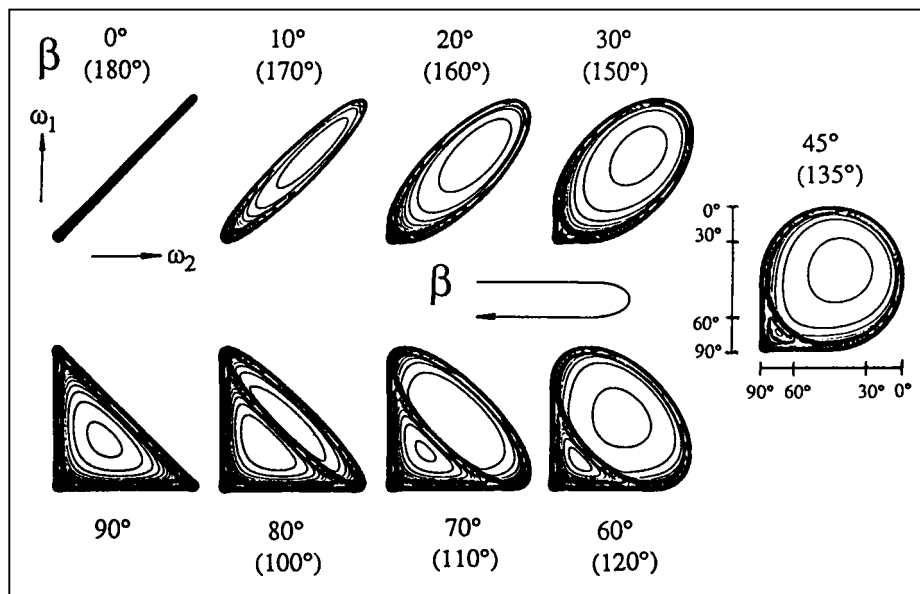
küle Sprünge zwischen vier Orientierungen durchführen, welche zueinander tetraedrisch angeordnet sind.

Dies passt auch auf die Symmetrie des Kristalls. Man findet im Spektrum zu jeder Startfrequenz ( $\omega_1$ ) vier verschiedene Endfrequenzen ( $\omega_2$ ), welche den vier möglichen Orientierungen entsprechen.

Bei einem idealen Tetraedersprung ändert sich die Orientierung um einen Sprungwinkel von  $\beta = 70.5^\circ = 180^\circ - 109.5^\circ = 180^\circ - 2 \cdot 54.7^\circ$ . Bezeichnet  $\theta_1$  einen beliebigen Ausgangswinkel, dann ist die Schar der betroffenen Frequenzen für axialsymmetrische Tensoren gegeben durch die Lissajous-Darstellung

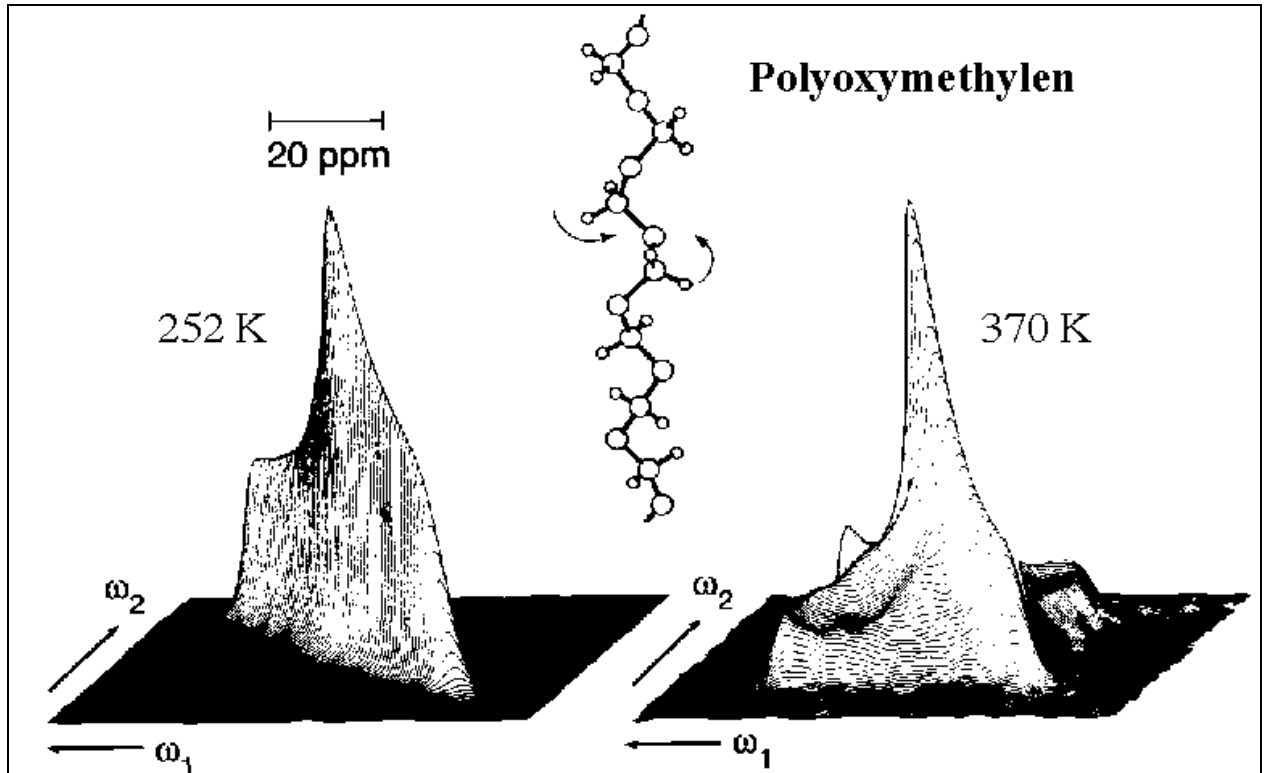
$$\begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \delta \begin{pmatrix} 3 \cos^2 \theta_1 - 1 \\ 3 \cos^2 (\theta_1 \pm \beta) - 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \delta \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{3}{4} \delta \begin{pmatrix} \cos 2\theta_1 \\ \cos(2\theta_1 \pm 2\beta) \end{pmatrix}.$$

Hierbei haben wir  $2\cos^2\theta = 1 + \cos 2\theta$  benutzt. Der erste Term auf der rechten Seite bezeichnet offensichtlich einen Punkt auf der Diagonalen des Spektrums. Der zweite Term entspricht der Darstellung einer Ellipse mit  $\theta_1$  als implizitem Parameter. Ein verschwindender Rotationswinkel,  $\beta = 0^\circ$ , d.h.  $(\cos 2\theta_1, \cos 2\theta_1)$  liefert eine Gerade, wenn  $\theta_1$  seinen Wertebereich durchläuft. Dies stellt ein Diagonalspektrum dar. Mit  $\beta = 45^\circ$  ist die Ortskurve durch  $(\cos 2\theta_1, \cos(2\theta_1 - 90^\circ)) = (\cos 2\theta_1, \sin 2\theta_1)$  also durch einen Kreis gegeben. Für  $\beta = 90^\circ$  entartet die Ellipse zur Nebendiagonalen und die Frequenzexkursionen (Abstand von der Hauptdiagonalen!) sind maximal. Im allgemeinen Fall kann der Winkel  $\beta$  aus dem Halbachsenverhältnis  $b/a = \tan \beta$  der Ellipse ermittelt werden. Wie untenstehende Abbildung zeigt, kann man damit quasi per Mustererkennung Sprungwinkel aus experimentellen Spektren extrahieren. Es ist auch klar, dass man Sprungwinkel  $\beta$  nicht von ihren zu  $180^\circ$  komplementären Winkeln unterscheiden kann. Beide führen zur gleichen Frequenzänderung.



Bewegungsprozesse spielen insbesondere für die Eigenschaften von Kunststoffen eine wichtige Rolle. Sie bestimmen unter anderem die mechanischen Parameter wie Steifigkeit,

Flexibilität und Bruchfestigkeit, aber auch die Verarbeitungsfähigkeit. Die Untersuchung der molekularen Bewegungsprozesse kann mit verschiedenen NMR Methoden erfolgen. Für langsame Bewegungen eignet sich besonders die 2D Spektroskopie.

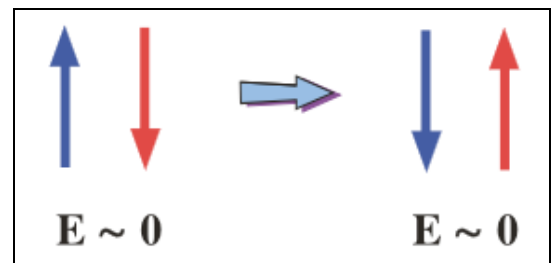


In diesem Beispiel wurden  $^{13}\text{C}$  Austauschspektren verwendet, um die molekulare Bewegung in Polyoxymethylen zu untersuchen. Bei 252 K findet man nur auf der Diagonale Signalbeiträge, was andeutet, dass hier keine Bewegungen stattfinden. Bei 370 K finden offensichtlich Austauschprozesse statt. Die diskrete Natur deutet darauf hin, dass die Sprünge um gut definierte Winkel erfolgen. Eine Simulation des Spektrums bringt gute Übereinstimmung, wenn man von einem Sprungwinkel von 200 Grad ausgeht.

#### 4.4.3 Spindiffusion

Ein Austausch von Kohärenz zwischen zwei unterschiedlichen Spins muss nicht unbedingt auf chemischen Austausch zurückzuführen sein.

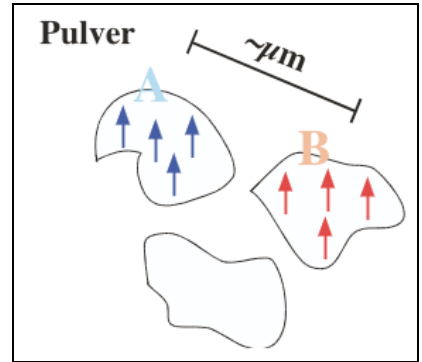
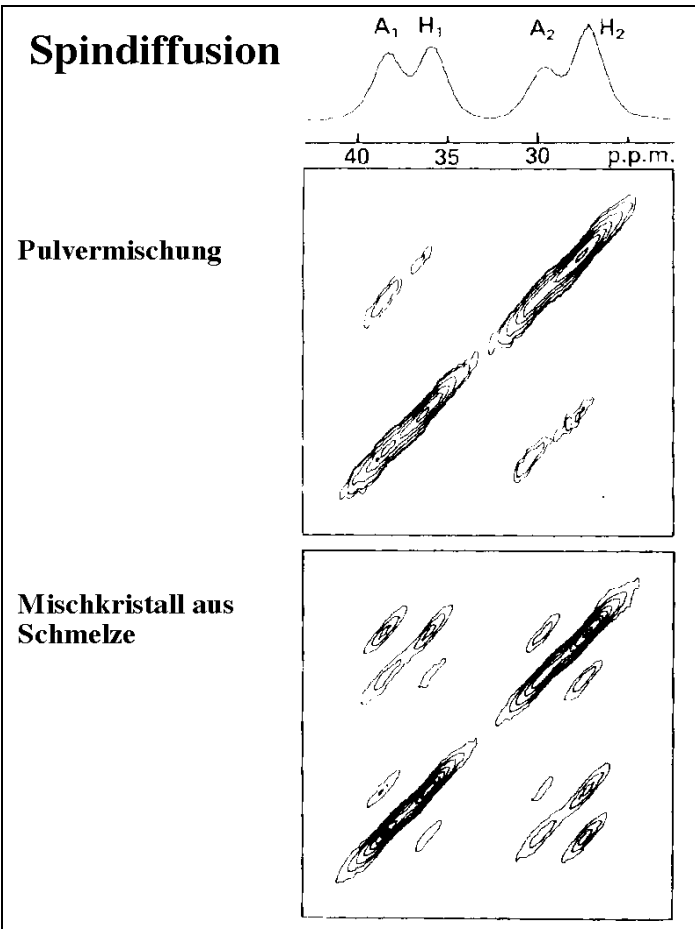
Es gibt auch die so genannte Spindiffusion, einen Prozess der durch den B-Term des Dipolalphabetes getrieben wird: er entspricht einem simultanen Umklappen von zwei antiparallelen Spins. Auf diese Weise kann Spin-Ordnung sich diffusionsartig in einem Festkörper ausbreiten.



Abhängig von der Diffusionszeit beträgt die Diffusionslänge dieses Prozesses typischerweise einige nm. Man kann ihn deshalb dazu verwenden, Nachbarschaft in einem Festkörper zu analysieren.

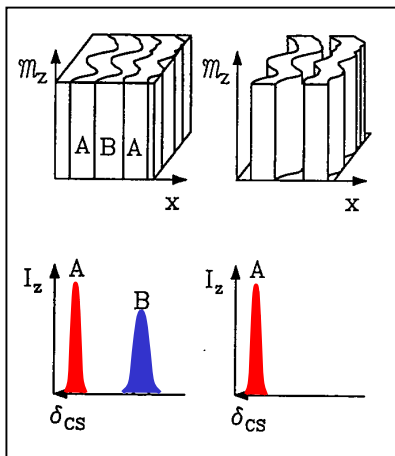
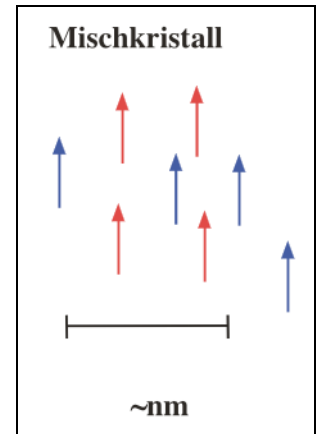
Hier wurde z.B. Spindiffusion in einem Mischkristall aus Adamantan und Hexamethylbenzol gemessen.

Für das obere Spektrum wurde eine Mischung von Pulvern der beiden Substanzen hergestellt und daran Spindiffusion gemessen. Jedes der beiden Moleküle enthält zwei unterschiedliche  $^{13}\text{C}$  Kerne, trägt also zwei Linien zum Spektrum bei. Da beide Kerne in der gleichen Einheitszelle vorkommen, ist die Distanz kürzer als die Diffusionslänge,

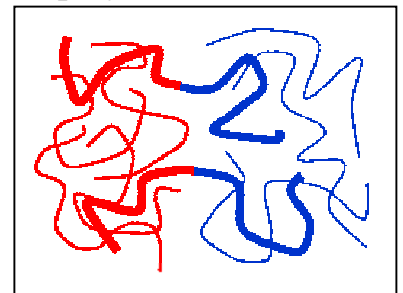


es findet eine Übertragung statt. Wir sehen jedoch keine Übertragung von Hexamethylbenzol nach Adamantan. Der Grund dafür ist, dass die Distanz zwischen Molekülen unterschiedlichen Typs zu groß ist, so dass die Spindiffusion zu langsam wird.

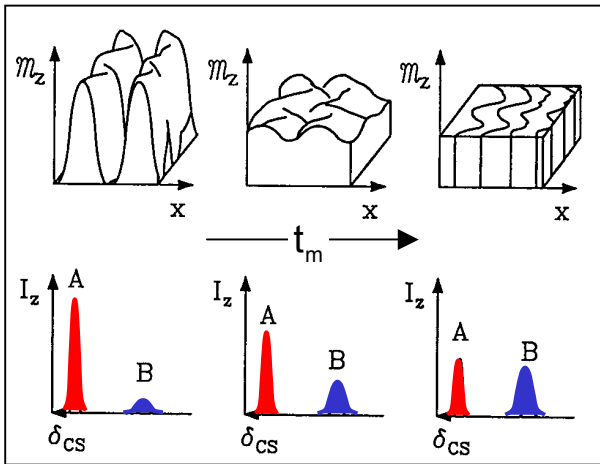
Für das untere Spektrum wurde ein Mischkristall hergestellt, indem beide zusammen geschmolzen und daraus ein Pulver kristallisiert wurde. In diesem Fall befinden sich Moleküle von beiden Spezies in unmittelbarer Nachbarschaft und es findet Polarisationstransfer zwischen den beiden statt.



Ein Variante dieser Methode kann dazu benutzt werden, die Längenskalen von heterogenen Systemen zu studieren, Ein Beispiel hierfür sind sogenannte Block-Copolymere. Hier besteht eine Polymerkette aus zwei Anteilen A und B, die chemisch miteinander verbunden, aber normalerweise nicht mischbar sind. Abhängig vom Mischungsverhältnis der beiden Anteile findet man globulare, lamellare oder bikontinuierliche



Phasen, die auf einer Längenskala von bisweilen nur einigen 10 nm phasensepariert sind. Oft zeigen die beiden Anteile unterschiedliche Beweglichkeiten und damit Linienbreiten. Dies erlaubt die Trennung der Magnetisierung der beiden Anteile, indem man nach einem

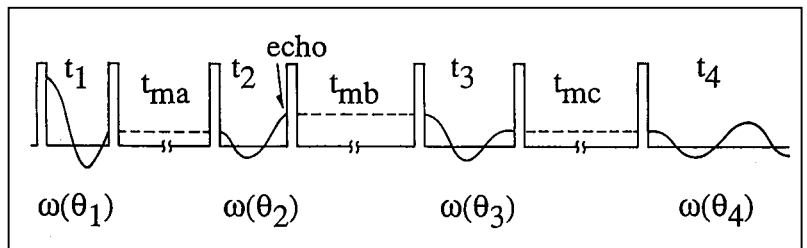


90° Puls so lange wartet, bis die Magnetisierung der unbeweglicheren Komponente praktisch vollständig dephasiert ist. Mit einem weiteren Puls wird jetzt die Magnetisierung der anderen Anteils abgespeichert. Der Polarisationstransfer in der sich jetzt anschließenden Mischphase ist diffusiv, d.h. sie entwickelt sich mit  $t_m^{1/2}$ . Der Ausgleich zwischen den beiden Anteilen wird umso länger benötigen, je größer die separierten Domänen sind. Die Verteilung der Magnetisierung  $M(t_m)$  wird als Funktion der Mischzeit mit einem 3. Puls abgefragt. Ein Vergleich mit Lösungen der Diffusions-

gleichung mit  $M(t_m)$  ermöglicht die Bestimmung von Domänengrößen im Bereich von ca. 5 - 200 nm, der mit anderen Methoden oft nur schwer zugänglich ist.

#### 4.4.4 Mehrzeiten-Korrelationen

Will man mehr als nur 2 Frequenzen miteinander korrelieren, dann kann man die grundlegende Dreipuls-Sequenz entsprechend erweitern. Man speichert die mit dieser Sequenz rephasierte Magnetisierung gewissermaßen ein weiteres Mal, was den Beginn einer zusätzlichen Mischzeit markiert. Mit weiteren lässt sich so eine fast beliebige Sequenz von Misch- und Evolutionszeiten realisieren. Die in der Abbildung dargestellte Sequenz erlaubt die Korrelation von Frequenzen zu vier Zeitpunkten.



Inkrementiert man die Evolutionszeiten systematisch, dann kann man damit im Prinzip vierdimensionale Spektren aufzeichnen. Wegen der exorbitanten Messzeiten, die das erfordern würde, hält man in der Praxis eine oder mehrere Evolutionszeiten fest, was zu "reduzierten" n-dimensionalen Spektren führt. Die maximale Reduktion ergibt sich, wenn man alle Evolutionszeiten fixiert. Wählt man sie gleich lang,  $t_e = t_1 = \dots = t_n$ , dann erhält man ein Echosignal, etwa von der Form

$$\langle \sin\omega_1 t_e \sin\omega_2 t_e \sin\omega_3 t_e \sin\omega_4 t_e \rangle$$

Solche Experimente mit  $n = 3$  und  $4$  erlauben es dynamische Tiefpassfilter zu realisieren, mit denen beispielsweise die Relaxation am Glasübergang amorpher Materialien detailliert untersucht werden kann.