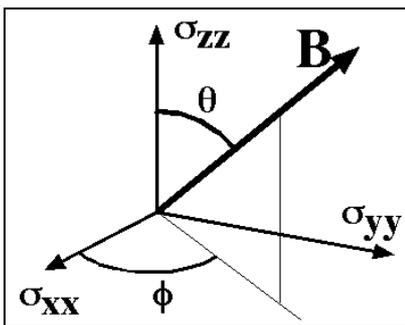
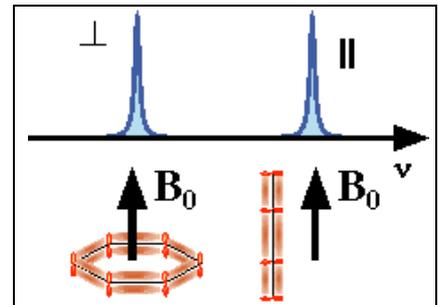


### 3.9 Pulverspektren:

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.

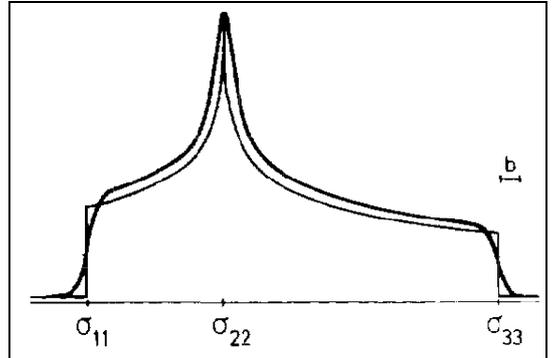
Jede Orientierung eines Moleküls trägt zum Signal an derjenigen Stelle des Spektrums bei, welcher seiner Resonanzfrequenz entspricht. Im einfachsten Fall ist die Intensität an einer Stelle des Spektrums gegeben durch die Anzahl der Moleküle, deren Resonanzfrequenz in ein bestimmtes Frequenzintervall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



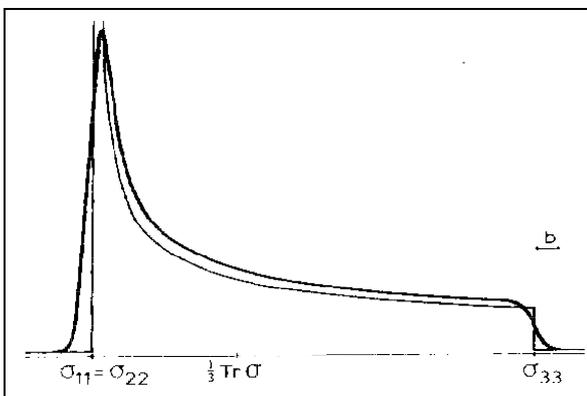
Wie in Kapitel 2.2.4 für die chemische Verschiebung gezeigt, variiert die Resonanzfrequenz mit der Orientierung des Magnetfeldes gemäß

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

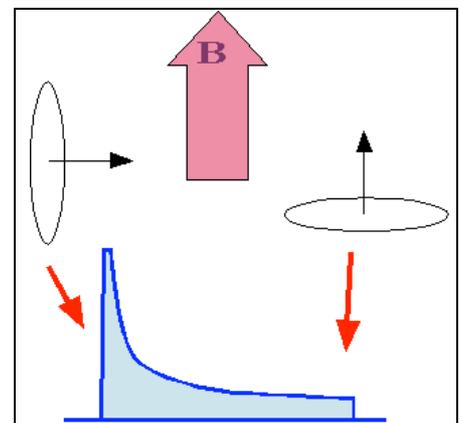
Dies führt für das Pulvermittel auf ein Spektrum, welches durch zwei Hauptwerte begrenzt wird.



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.



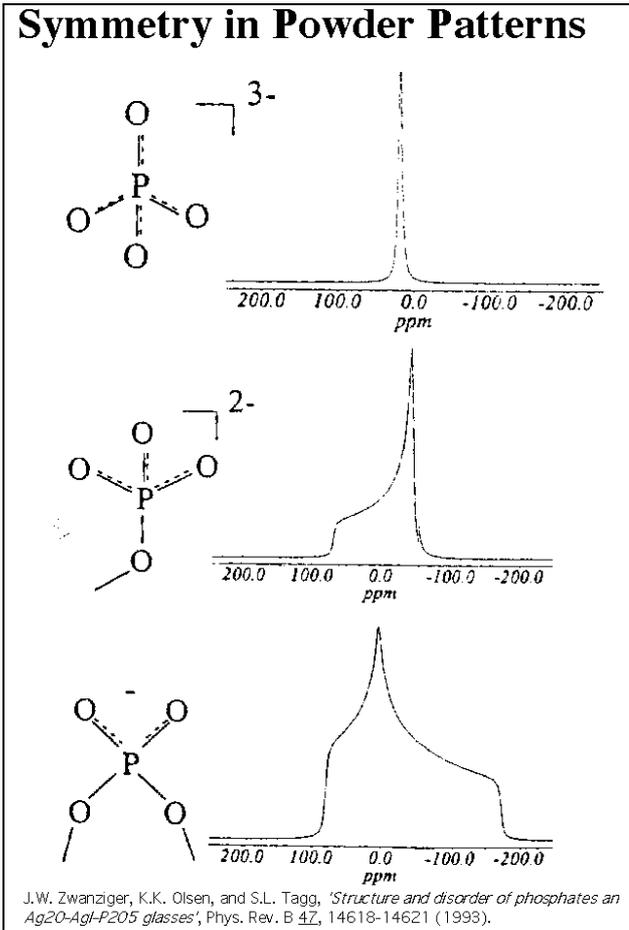
Ist das Molekül axial symmetrisch und besitzt damit nur zwei Hauptwerte, so verschiebt sich das Maximum des Pulvermittels an den Rand des Spektrums. Betrachtet man die



Resonanzbedingung als exakt, d.h. beschreibt man die Linien als Deltafunktionen, so besitzt das Spektrum an

dieser Stelle einen Pol.

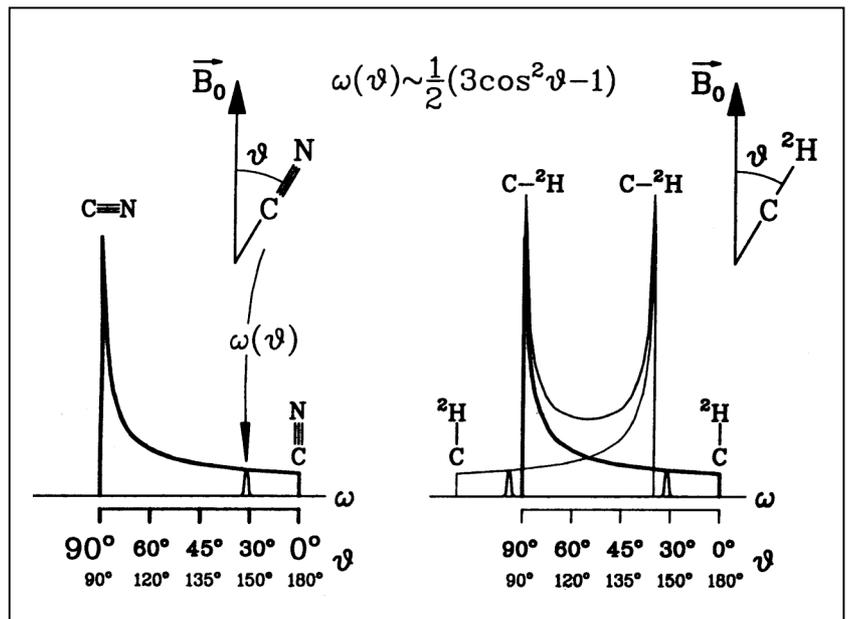
### Symmetry in Powder Patterns



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 <sup>31</sup>P Spektrum von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 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.

In den bisherigen Beispielen haben wir die Anisotropie der chemischen Verschiebung betrachtet, die für viele Kerne (z.B. <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P etc.) die Orientierungsabhängigkeit der NMR-Frequenz bestimmt, welche im Falle axial-symmetrischer Tensoren durch das 2. Legendre Polynom von cos θ gegeben ist. Die gleiche Orientierungsabhängigkeit tritt auch bei der Quadrupolwechselwirkung auf, die ein Deuteron (I = 1) in einer C-<sup>2</sup>H-Bindung erfährt. Allerdings tritt hier nicht nur das Spektrum eines + ↔ - 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.

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

|           |         |         |        |       |       |
|-----------|---------|---------|--------|-------|-------|
| > 100 MHz | 250 kHz | 100 kHz | 50 kHz | 1 kHz | 10 Hz |
|-----------|---------|---------|--------|-------|-------|