

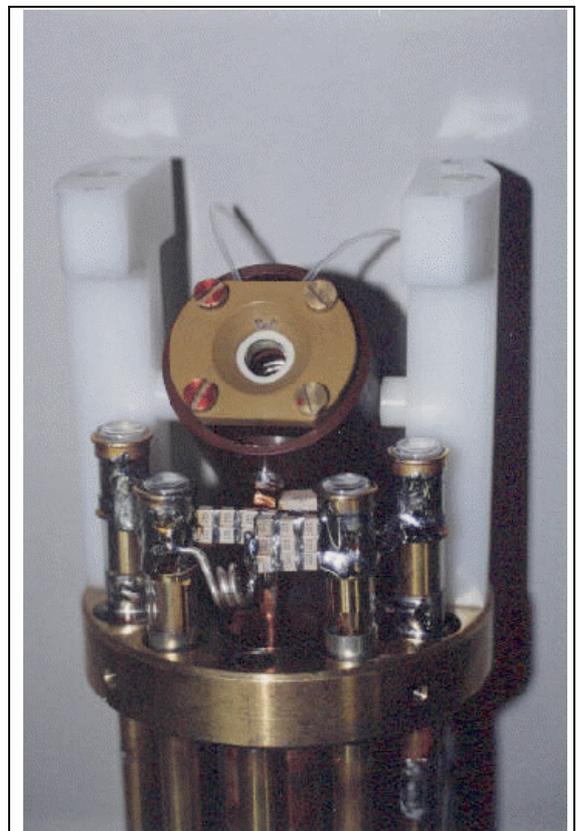
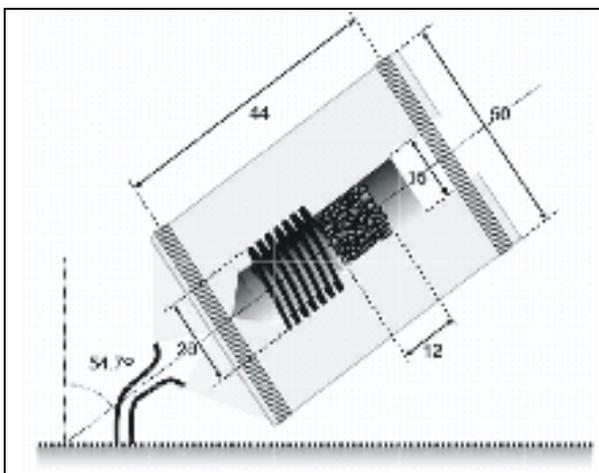
4.4 MAS

Viele Anwendungen der Flüssigkeits-NMR beruhen darauf, dass Spektren mit hochaufgelösten Resonanzlinien vorliegen, die eine Strukturbestimmung oder eine Untersuchung des chemischen Austausches erlauben. Kühlt man eine Flüssigkeit jedoch ab, so werden die Linien schließlich so breit, dass sie überlappen und es ergibt sich dann häufig eine sehr breite relativ unstrukturierte Linie. In der Festkörper-NMR ist es daher häufig ein Ziel, sozusagen künstlich eine "Bewegungsver schmäl erung" zu erreichen und damit aufgelöste Festkörperspektren. Konzeptionell am einfachsten geht dies, indem man die Probe schnell im Magnetfeld bewegt. Dies kann man auch so betrachten, dass man den Hamiltonoperator manipuliert, unter dem sich die Magnetisierung in der Probe entwickelt. Da der Hamiltonoperator neben dem Ortsanteil auch einen Spinanteil besitzt, kann man zur Linienverschmälerung nicht nur Rotationen im Ortsraum einsetzen, sondern auch solche im Spinraum. Letztere kann man durch die Einstrahlung einer Vielzahl von RF-Pulsen erreichen.

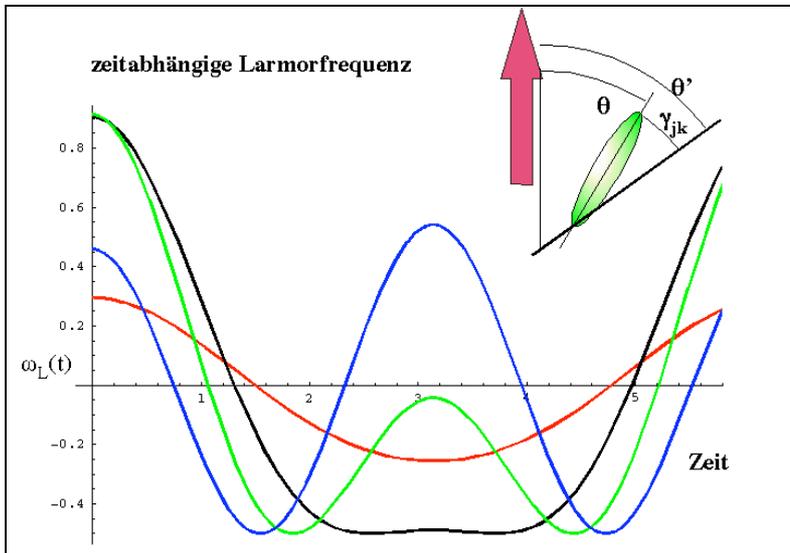
4.4.1 Prinzip

In nichtkristallinen Proben bilden liegen unterschiedliche Orientierungen der Moleküle und Kristallite vor. Da prinzipiell alle Wechselwirkungen der magnetischen Resonanz orientierungsabhängig sind führt dies dazu, dass die entsprechenden NMR Spektren inhomogen verbreiterte Pulverlinien enthalten. Sie sind deshalb zum einen wenig empfindlich, zum andern sind sie schwierig zu interpretieren. Es ist deshalb von großer Wichtigkeit, Techniken zu verwenden, welche diese inhomogene Verbreiterung eliminieren.

Die wichtigste Methode dafür ist die magisch Winkel Rotation (MAS; Magic Angle Spinning). Sie basiert darauf, dass bei einer Rotation (molekulare oder Probenrotation) um eine Achse die Anisotropie der Wechselwirkungen ausmittelt. Im Bild ist ein MAS Probenkopf dargestellt; das Magnetfeld zeigt senkrecht nach oben, während die Rotationsachse schräg nach oben zeigt.



Das Prinzip einer MAS Turbine ist in der Figur schematisch dargestellt. Ein Gas wird unter Druck in den Stator eingeblasen und so auf den Rotor gerichtet, dass es einerseits die Rotation antreibt, andererseits den Rotor in einer stabilen Lage hält. Die RF Spule ist um den Rotor gewickelt und damit ebenfalls im magischen Winkel zum statischen Feld orientiert. Rotationsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von einigen kHz bis zu maximal 50 kHz.

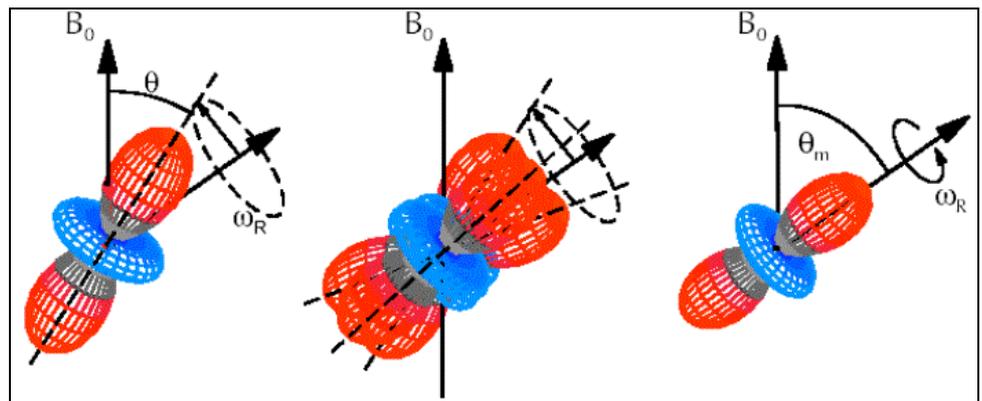


Die Rotation führt dazu, dass der Winkel θ zwischen der Hauptachse des Tensors und der Magnetfeldrichtung zeitabhängig wird. In der Figur ist die Larmorfrequenz von vier Spins als Funktion der Zeit dargestellt. Die Spins unterscheiden sich durch die Orientierung ihres Tensors gegenüber der Rotationsachse. Je nach dem Winkel γ_{jk} zwischen der Tensor-Hauptachse und der Rotationsachse variiert die Larmorfrequenz unterschiedlich stark. Für diese vereinfachte Darstellung wurde angenommen dass

alle Hauptachsen bei $t=0$ in der Bildebene liegen; in einer dreidimensionalen Probe ist dies nicht der Fall und die einzelnen Kristallite zeigen unterschiedliche Phasen.

4.4.2 Mittelung

Ähnlich wie beim chemischen Austausch (siehe Kapitel 4.1) findet ein Mittelungsprozess statt, wobei der gemittelte Tensor axial symmetrisch ist – analog zum Fall des 3-Platz Sprungs. Um den Mittelwert zu berechnen



genü es, wenn wir den anisotropen Teil der Wechselwirkung betrachten – der isotrope Teil wird dadurch nicht berührt. Wir betrachten hier nur den Fall eines axialsymmetrischen CSA Tensors. In diesem Fall ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz proportional zu $3 \cos^2\theta - 1$, wobei θ den Winkel zwischen der Hauptachse und dem Magnetfeld darstellt. Durch die Rotation wird dieser Winkel zeitabhängig. Für den Mittelwert über eine Rotationsperiode findet man

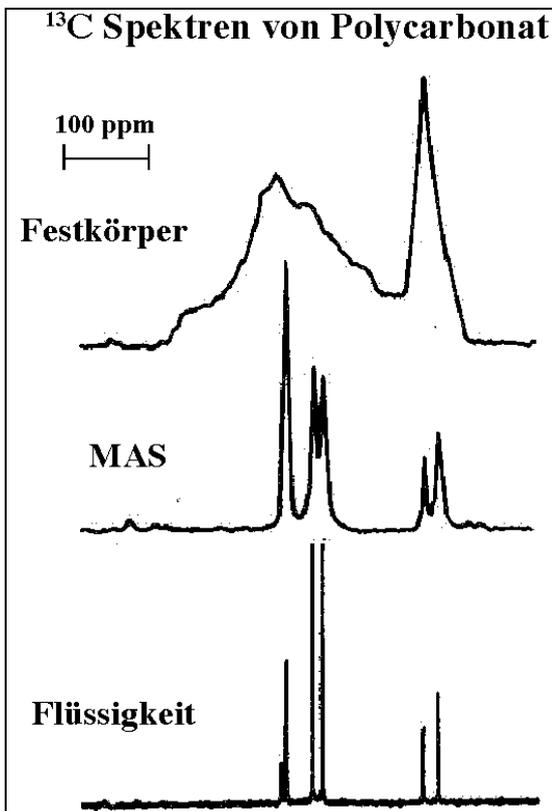
$$\langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle = (3 \cos^2\theta' - 1) (3 \cos^2\gamma_{jk} - 1)/2 .$$

Hier stellt γ_{jk} den Winkel zwischen der Tensor-Hauptachse und der Rotationsachse dar und θ' den Winkel zwischen der Rotationsachse und der Richtung des Magnetfeldes. Die erste Klammer auf der rechten Seite ist somit durch die Geometrie der Rotationsachse bestimmt, unabhängig von der Orientierung der Kristalliten. Setzt man ihn zu Null, so verschwindet die zeitlich gemittelte Wechselwirkungsstärke für alle Orientierungen γ_{jk} . Dafür muss die Rotationsachse auf den Winkel

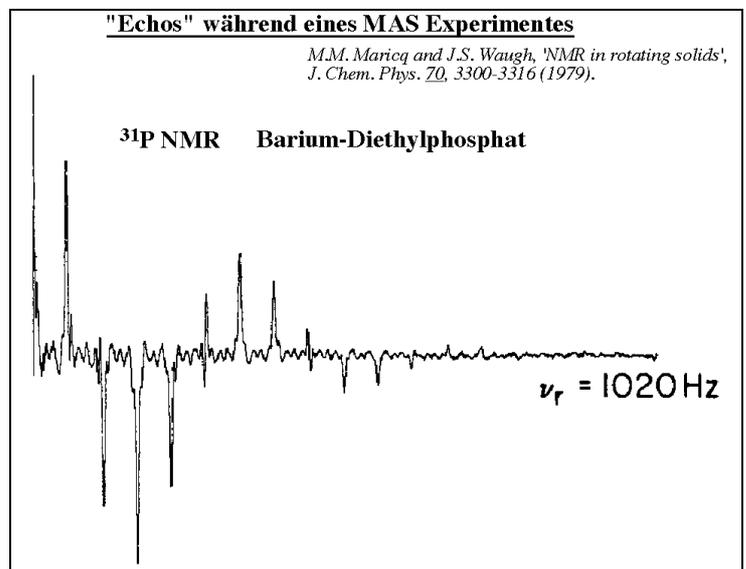
$$\theta_m = \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54.7^\circ$$

eingestellt werden. Dieser Winkel wird als magischer Winkel bezeichnet; er entspricht dem Winkel zwischen der Raumdiagonalen und einer der Kanten im Würfel. In der obigen Figur wurde die Rotationsachse auf den magischen Winkel gelegt; wie man erkennen kann, ist hier die mittlere Larmorfrequenz für alle Spins identisch.

Auf diese Weise kann insbesondere die Anisotropie der chemischen Verschiebung ausgemittelt werden. Da die mittlere Frequenz für alle Spins identisch wird erhält man schmale Linien, d.h. hoch aufgelöste Spektren, welche praktisch einem Flüssigkeitsspektrum entsprechen.



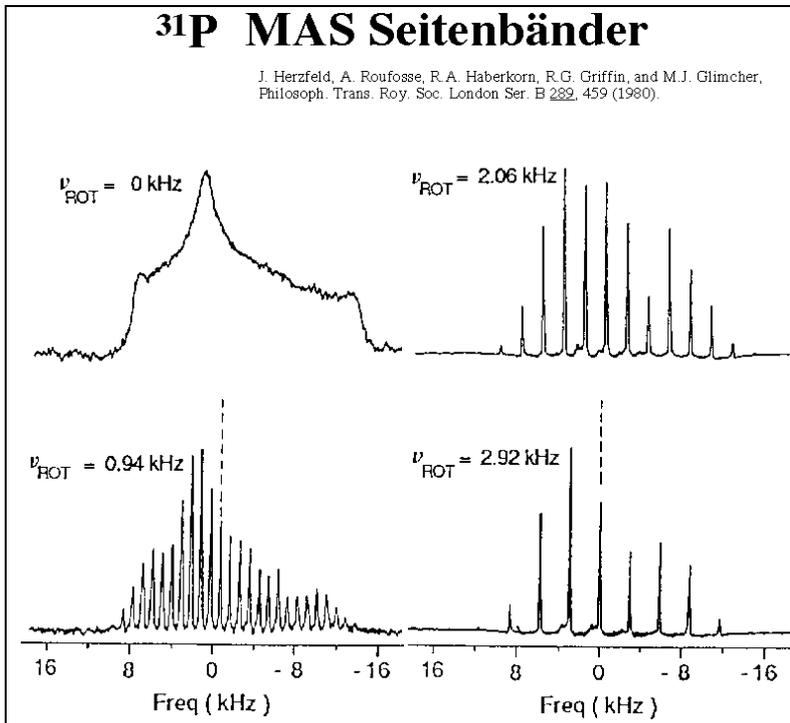
4.4.3 FID, Spektrum



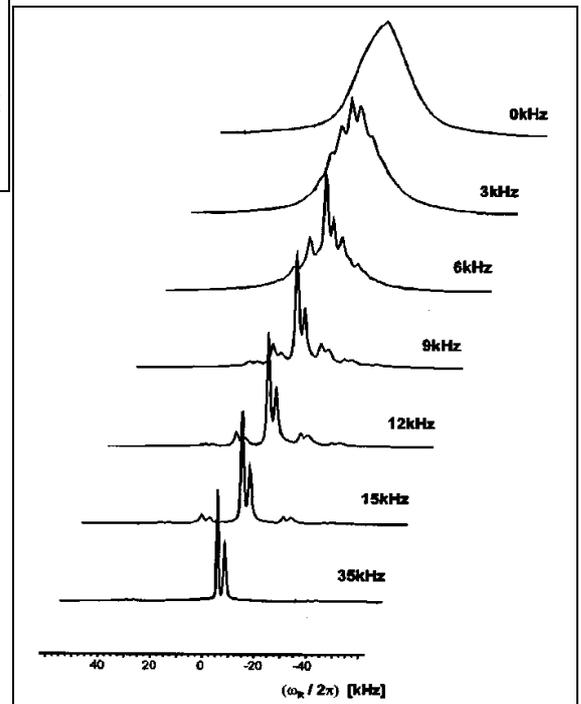
Im Zeitbereich zerfällt der FID auf kurzen Zeiten wie bei einem statischen Experiment. Nach einer vollen Umdrehung kompensiert sich jedoch der Zerfall aufgrund der Orientierungsanisotropie, da zu diesem Zeitpunkt die mittlere Frequenz (und damit die akkumulierte Phase) für alle Orientierungen identisch ist.

Man erhält deshalb einen FID der aus einer Reihe von Echos besteht, wobei die Enveloppe die gleiche Zerfallszeit besitzt wie der isotrope FID. Die Modulation der Echos mit

einer Frequenz von 150 Hz zeigt dass die RF Frequenz um diesen Betrag von der Mitte der Linie entfernt ist. Die Rotationsfrequenz von 1 kHz war damals recht hoch; heute kommt man bis auf 70 kHz.



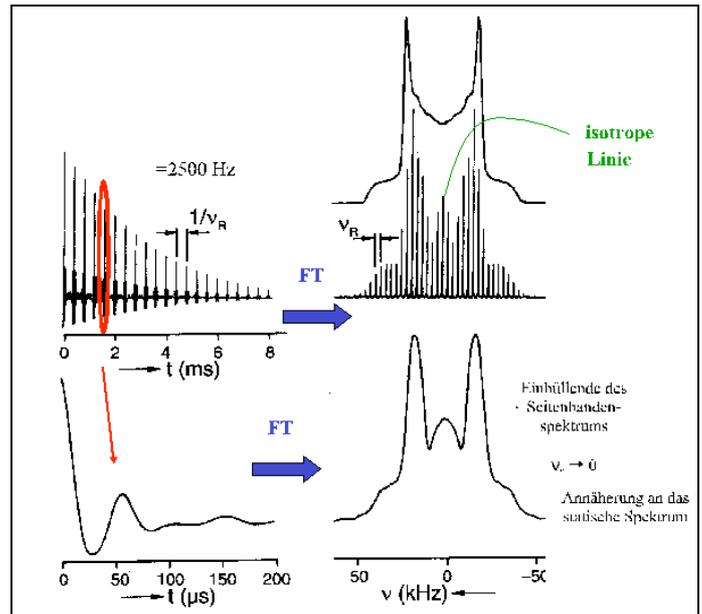
Die wiederkehrenden Echos entsprechen einer Modulation des FID's, welche sich auch im Spektrum niederschlagen muss. Man erhält deshalb im Spektrum nicht eine einzelne Resonanzlinie, sondern so genannte Seitenbänder, deren Abstand von der Zentrallinie mehrfachen der Rotationsfrequenz entspricht. Die Einhüllende der Seitenbänder ist in erster Näherung durch das Pulverspektrum gegeben.



Um die Spektren zu vereinfachen wählt man heute gerne sehr hohe Rotationsfrequenzen, so dass praktisch keine Seitenbanden mehr entstehen. Gleichzeitig wird dadurch auch die Linienbreite geringer. In diesem Beispiel (Polycarbonat, ¹H) wird durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit vor allem die Auflösung verbessert. Die Linienbreite wird hier vor allem durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung bestimmt, welche nur dann ausgegittelt wird, wenn die Rotationsgeschwindigkeit deutlich höher als die stärkste Kopplung ist. Deshalb findet man hier nur wenige Seitenbanden.

Die MAS Technik ist besonders dann nützlich wenn eine große Zahl von Linien im Spektrum vorhanden ist, welche in einem statischen Spektrum so stark überlappen dass sie nicht getrennt werden können. In diesem Beispiel erhöht die bessere Auflösung des MAS Spektrums in Kombination mit der höheren Empfindlichkeit gegenüber dem statischen Spektrum die Nützlichkeit um Größenordnungen.

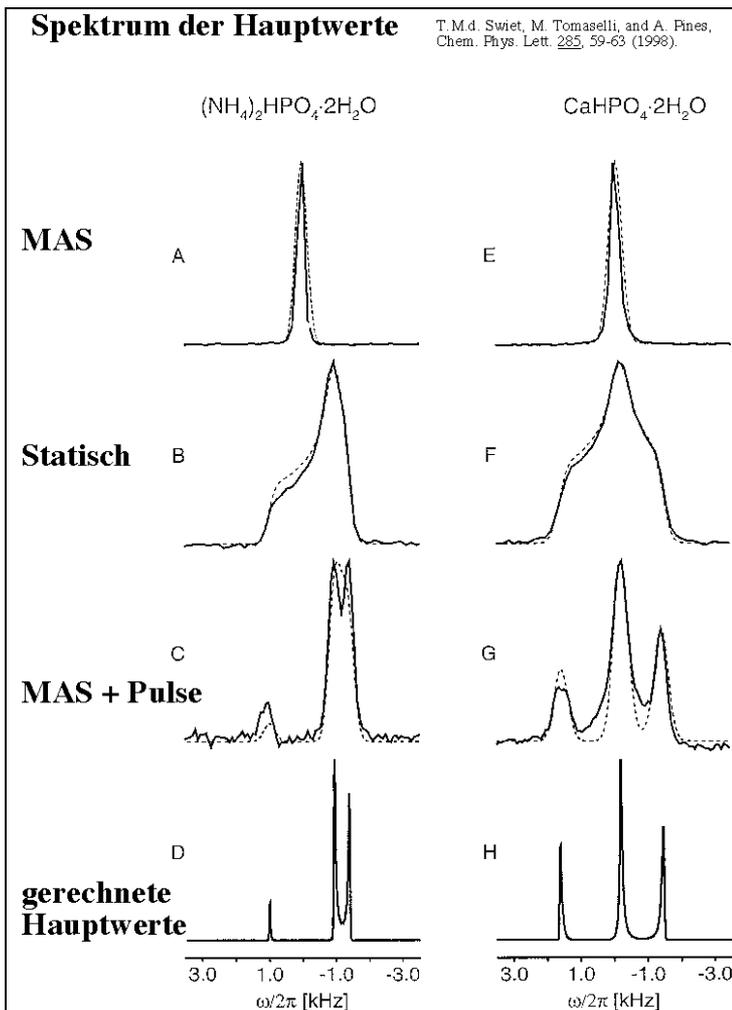
Durch die MAS-Mittelung geht die Information über die Anisotropie der chemischen Verschiebung verloren. Sie kann aber jedoch wieder zurückgewonnen werden, indem man sich die Einhüllende des Seitenbandmusters anschaut oder (gleichwertig) indem man eines der Rotationsechos Fourier transformiert. Das resultierende Spektrum ist gleich der Einhüllenden und nähert das statische Pulverspektrum an.



4.4.4 Erweiterungen

Ein MAS Spektrum eliminiert die Anisotropie und liefert eine einzelne Linie, welche dem isotropen Mittelwert entspricht. Für die chemische Verschiebung ist damit die Resonanzfrequenz gegeben durch

$$1/3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) .$$



Es gibt auch die Möglichkeit, die Anisotropie nicht wegzumitteln, sondern Spektren zu erzeugen, welche an den Hauptwerten des Pulverspektrums Linien zeigen und damit Zugang zu den Werten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} einzeln bieten. Dies ist deshalb attraktiv weil die Anisotropie interessante Informationen enthält, welche für die Untersuchung von Materialeigenschaften verwendet werden können. Diese Anwendung benötigt einen doppelten Mittelungsprozess, bei dem korrelierte Rotationen der räumlichen Koordinaten (MAS Rotation) und der Spinkoordinaten (mit Pulsen) durchgeführt werden.

4.4.5 Tensoren höherer Stufe

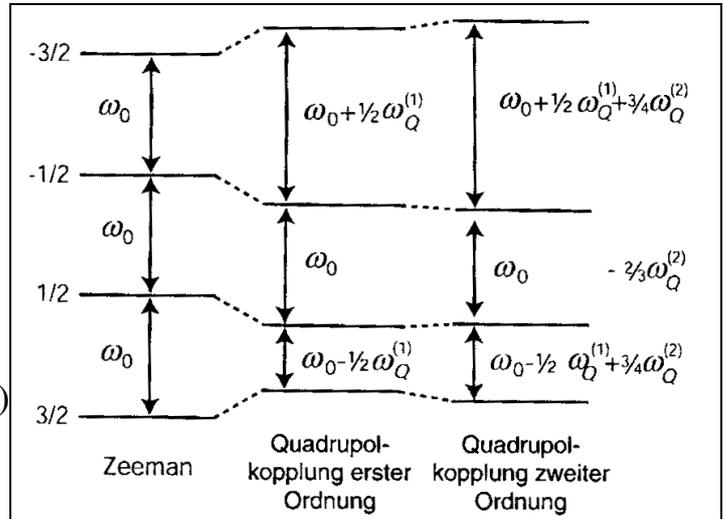
Magisch Winkel Rotation mittelt Tensoren zweiter Stufe aus, d.h. Tensoren, deren Winkelabhängigkeit durch das zweite Legendrepolynom

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

gegeben ist.

Eine Wechselwirkung, welche eine andere Orientierungsabhängigkeit aufweist ist die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, welche den Zentralübergang von halbzahligen Spins $I > 1/2$ verbreitert. Die Frequenzabhängigkeit lässt sich für axialsymmetrische Tensoren schreiben als

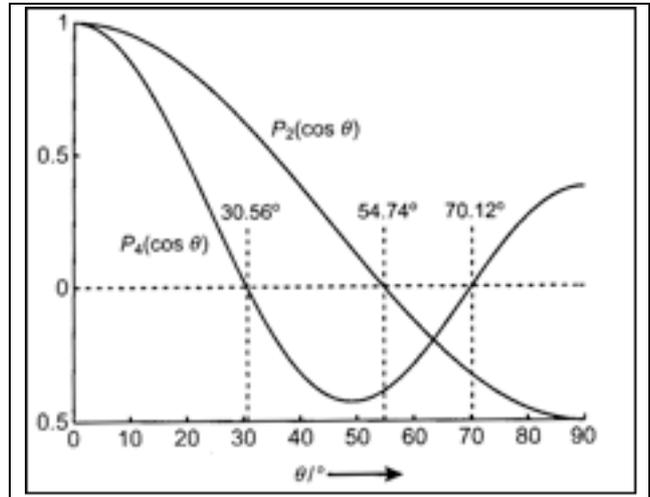
$$\omega(\theta) = \omega + \omega_q^{(1)} P_2(\cos \theta) + \omega_q^{(2)} P_4(\cos \theta)$$



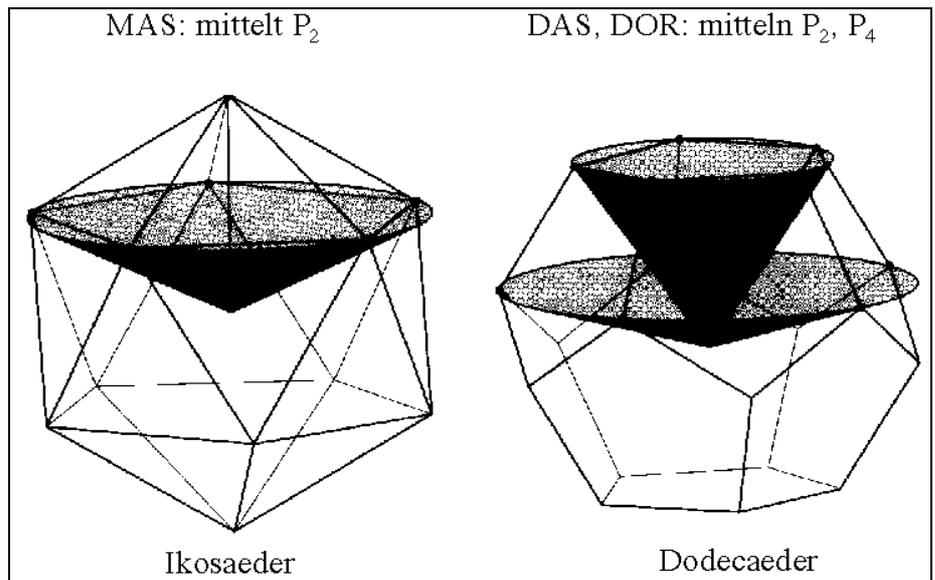
Diese Linien bleiben deshalb auch unter MAS Bedingungen verbreitert, weil das Legendre-Polynom vom Rang 4

$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3)$$

andere Nullstellen bei anderen Winkeln als 54.7° aufweist.

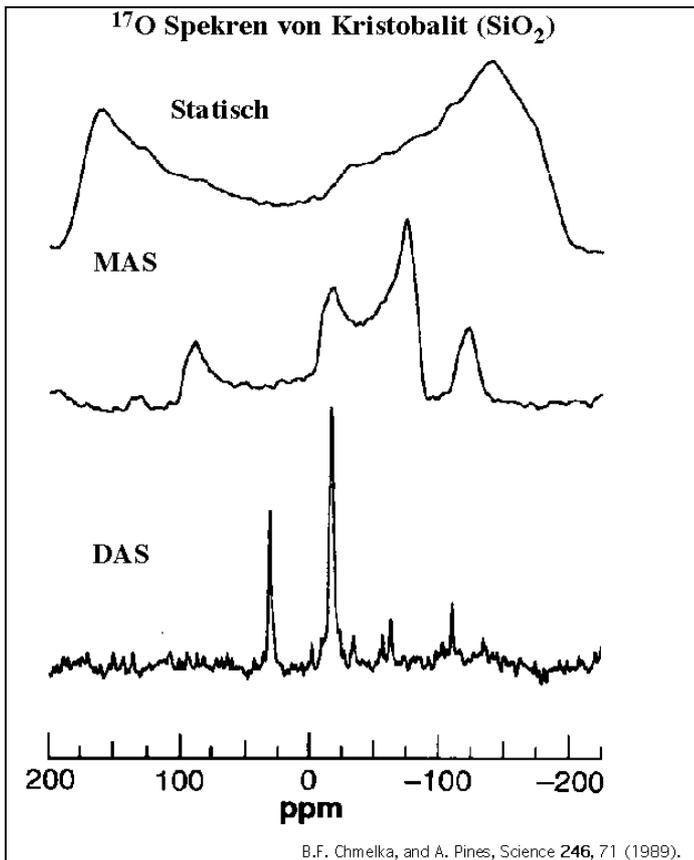
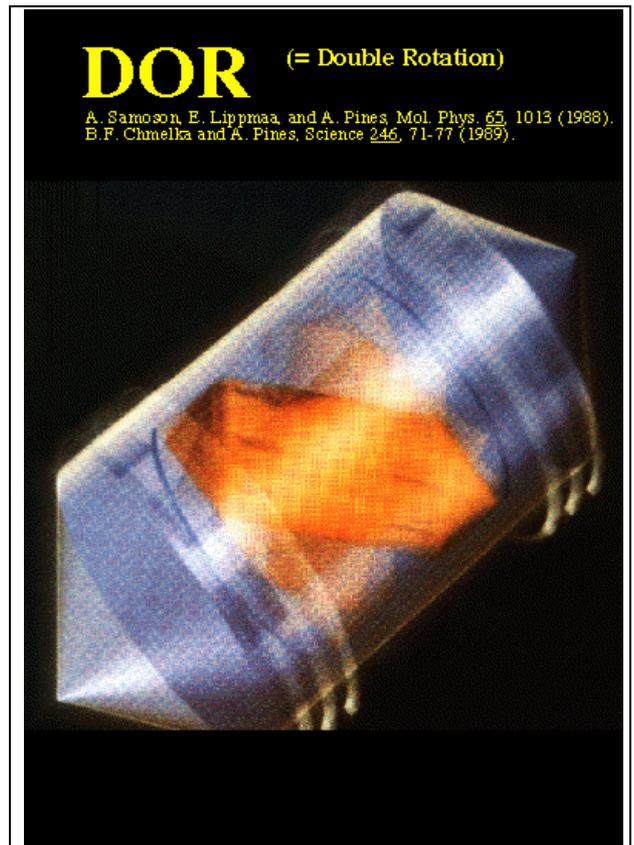


Um diese Verbreiterung zu eliminieren muss man die Probe um zwei Achsen gleichzeitig rotieren um andere Wechselwirkungen zu eliminieren, welche eine andere Orientierungsabhängigkeit zeigen. Für die Eliminierung dieser Wechselwirkungen höherer Ordnung ist es notwendig, um mehr als eine Achse zu rotieren. Man kann die beiden Mittelungsprozesse in reguläre Polyeder einfügen.



4.4.6 DOR und DAS

Die gleichzeitige Rotation um zwei verschiedene Achsen ist experimentell nicht einfach zu realisieren. Es gibt dazu verschiedene Verfahren, z.B. DAS (=Dynamic Angle Spinning) oder DOR (=Double Rotation). In diesem Fall sind zwei Spinner ineinander geschachtelt, welche um unterschiedliche Achsen rotieren.



Ein Kern, welcher relativ starke Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung zeigt ist ^{17}O – das einzige Isotop von Sauerstoff, welches in der NMR verwendet werden kann. Wie die Figur zeigt ist der Zentralübergang der statischen Spektren durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung stark verbreitert. MAS reduziert die Linienbreite etwas und ermöglicht die Trennung der Hauptwerte, ergibt jedoch immer noch eine Pulver-Linienform. Erst mit DAS erhält man scharfe Linien. Bei DAS mittelt man die beiden Legendre-Polynome

$$\overline{P_\ell(\cos\theta)} = \int_0^T P_\ell(\cos\theta(t)) dt = 0$$

in zwei Schritten, indem man bei zwei verschiedenen Winkeln θ_1 und θ_2 rotiert. Die Probe wird dazu für eine Zeit t_{1a} unter dem Winkel θ_1 rotiert und anschließend für eine Zeit t_{1b} unter dem Winkel θ_2 . Die resultierende mittlere Frequenz ist für alle Spins gleich wenn gleichzeitig

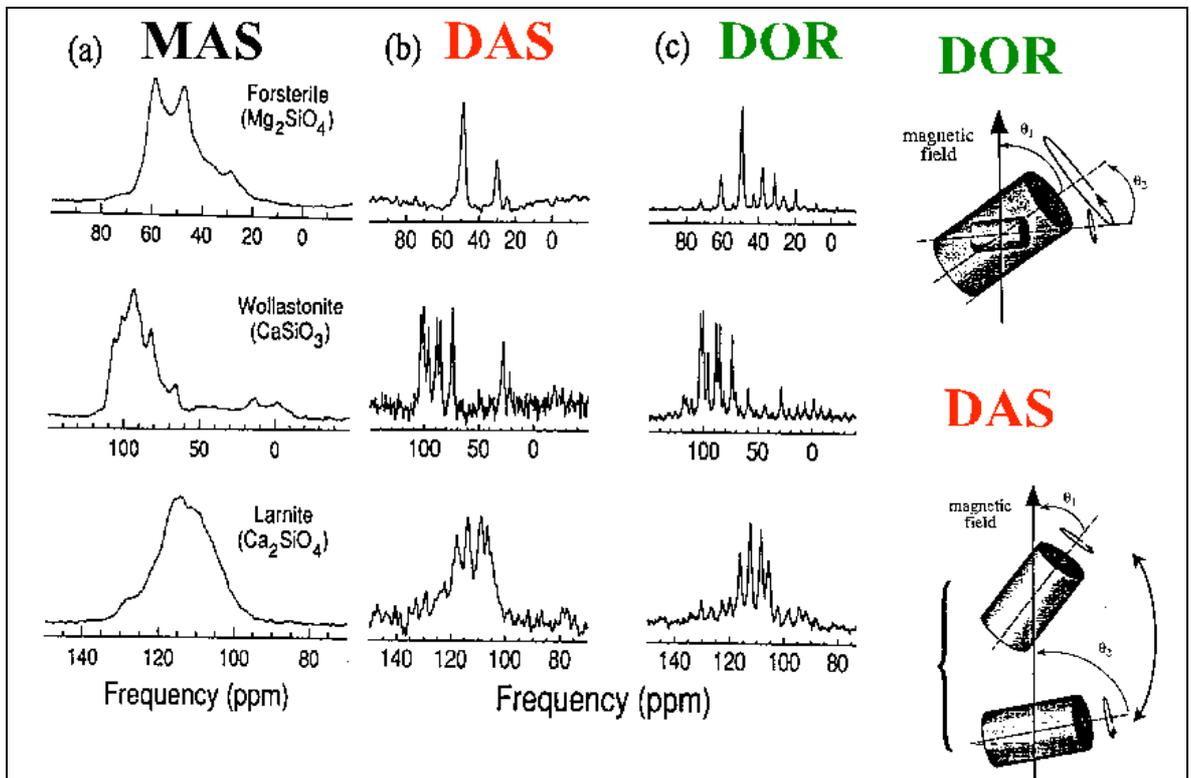
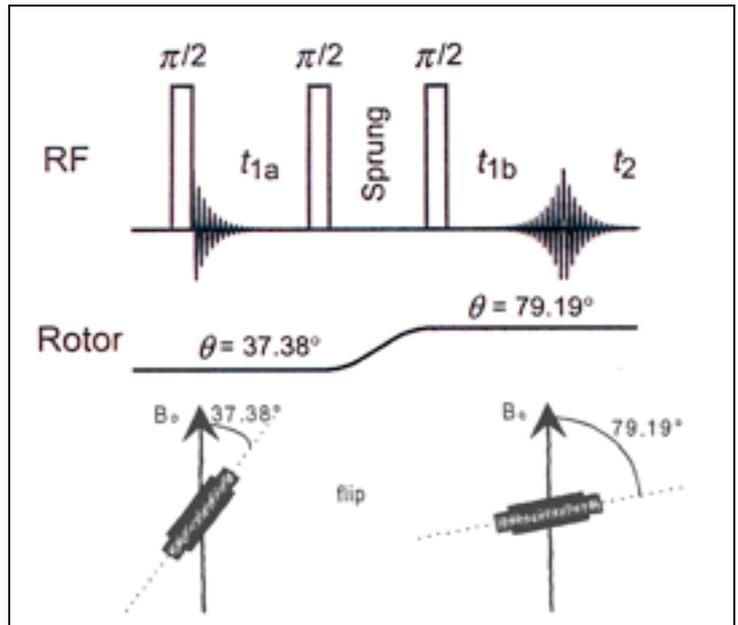
$$t_{1a} P_2(\cos\theta_1) + t_{1b} P_2(\cos\theta_2) = 0,$$

$$t_{1a} P_4(\cos\theta_1) + t_{1b} P_4(\cos\theta_2) = 0$$

ist. Sind beide Gleichungen simultan erfüllt verschwindet die Abhängigkeit von der Orientierung der Kristallite und man erhält schmale Linien. Es gibt beliebig viele Kombinationen von Zeiten und Winkeln, die das leisten. Fordert man beispielsweise $t_{1a} = t_{1b}$, dann liefert das

$$\frac{P_2(\cos\theta_1)}{P_2(\cos\theta_2)} = \frac{P_4(\cos\theta_1)}{P_4(\cos\theta_2)}$$

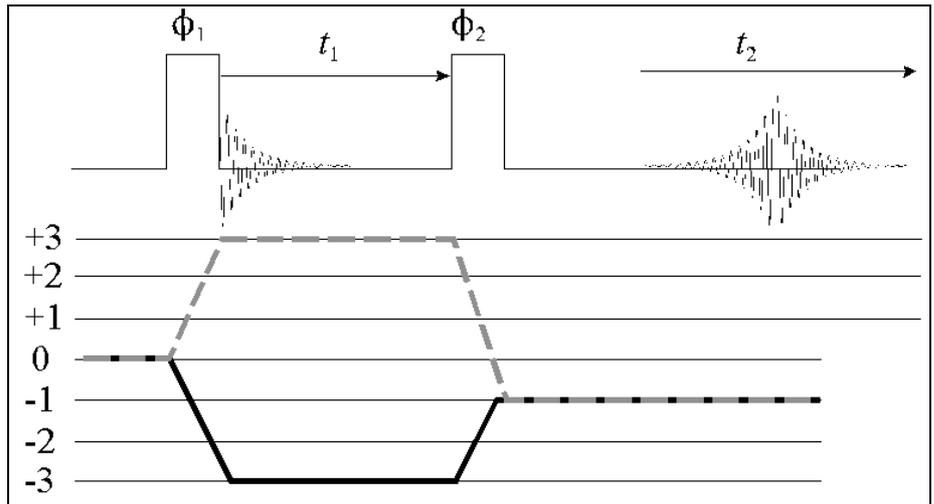
was durch $\theta_1 = 37.38^\circ$ und $\theta_2 = 79.19^\circ$ erfüllt werden kann. Bei der praktischen Realisierung des Experimentes muss beachtet werden, dass man eine endliche Zeit benötigt, um die Orientierung des sich weiterdrehenden Rotors zu flippen. Während dieser Zeit speichert man die Magnetisierung entlang der z-Achse ab.



DOR und DAS liefern beide vergleichbare, hoch aufgelöste Spektren. Wegen der damit verbundenen mechanischen Probleme werden sie aber nur von relativ wenigen Gruppen eingesetzt. Günstiger ist es die "zweite" Rotation nicht im Ortsraum, sondern durch eine Multipulsfolge zu realisieren. Eine Methode, die das bewerkstelligt ist unter dem Namen Multiquanten-MAS (MQMAS) bekannt.

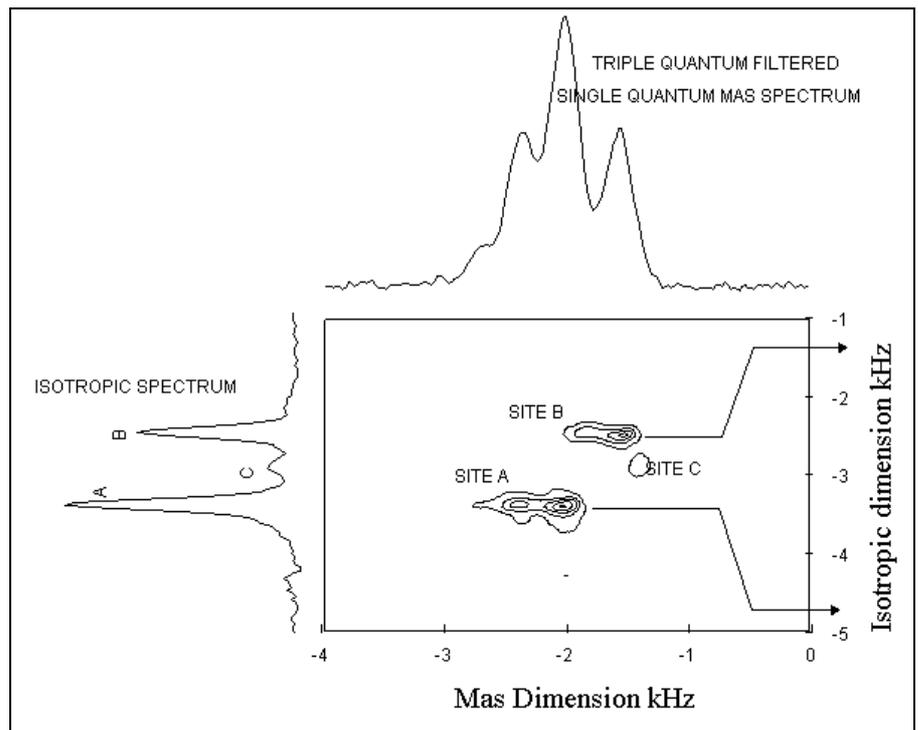
4.4.7 Multiquanten-MAS

Man verwendet dabei die Tatsache, dass die Mehrquantenübergänge eine andere Orientierungsabhängigkeit aufweisen als die beobachtbaren Einquantenübergänge. Indem man Mehrquantenübergänge (3QT oder 5QT) mit einem Einquantenübergang korreliert erhält man Spektren, bei



denen die Orientierungsabhängigkeit verschwindet. Dafür regt man zuerst Kohärenz in einem 3-Quantenübergang an, in dem sie während einer Zeit t_1 evolviert. Ein zweiter Radiofrequenzpuls bringt überträgt sie dann in beobachtbare Einquantenkohärenz. Das Signal wird als Funktion der beiden Zeiten t_1 und t_2 aufgezeichnet und aus einer zweidimensionalen Fouriertransformation erhält man ein 2D Spektrum.

Das Spektrum zeigt als Beispiel das ^{23}Na Spektrum von Na_2SO_3 . Das normale MAS Spektrum erscheint als Projektion auf die MAS Achse.



direkten 2D Spektrum einer schrägen Richtung, das Spektrum muss also nach der 2D FT „geschert“ werden um diese Darstellung zu erhalten.

Die Trennung der Linien im 2D Spektrum erlaubt einem, für die einzelnen Sites auch separate Pulverlinienformen zu messen, indem man einen geeigneten Schnitt durch das 2D Spektrum rechnet.

