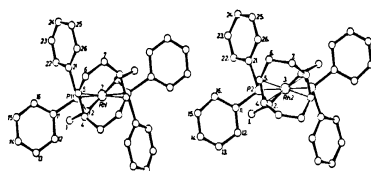
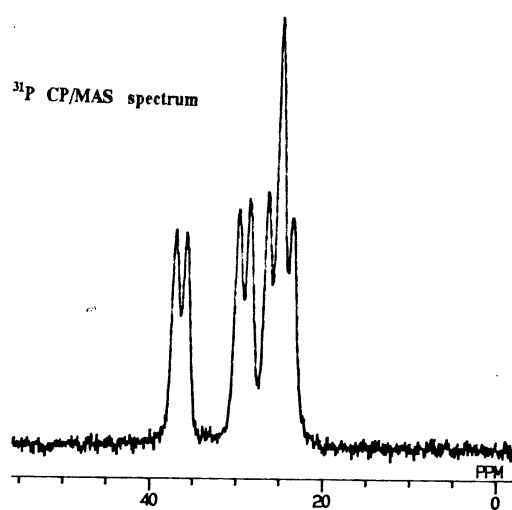


NMR vizsgálatok szilárd fázisban

A CP/MAS kísérlet és alkalmazásai



Szalontai Gábor

Veszprémi Egyetem
Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszék
NMR Laboratórium
Verziószám: 1.2 CD, 2002. január

NMR vizsgálatok szilárd fázisban

Tartalomjegyzék:

1. Kölcsönhatások mágneses momentummal rendelkező magok részvételével.....	4
2. "Bő" magok (¹H, ¹⁹F, ³¹P) alacsony felbontású vizsgálata szilárd fázisban.....	7
2.1 A dipoláris kölcsönhatás.....	7
2.2 Szilárdfázisú molekuláris mozgások tanulmányozása "bő" spineken a sávfélértékszélesség, a második momentum (ΔH) ² és a spin-rács relaxációs idők segítségével	8
2.3 Relaxációs idők, T ₁ és T _{1ρ} mérése szilárd állapotban:	10
3. „Bő magok” (¹H, ¹⁹F ³¹P) nagyfelbontású NMR spektruma szilárd fázisban.....	14
3.1 A minta gyors forgatásán alapuló sávszélesség-csökkentő eljárás (MAS) bő magok esetében (¹ H, ¹⁹ F és ³¹ P):	14
3.2 A homonukleáris dipól-dipól csatolások elnyomása pulzus-szekvenciákkal (MP) "bő" spinek (¹ H, ¹⁹ F, ³¹ P) esetében (MP=Multiple-Pulse)	15
3.3 A kémiai árnyékolási anizotrópia, CSA jelensége és vizsgálata	18
3.4 A MAS és az MP eljárások összehasonlítása	19
3.5 Kombinált változatok: CRAMPS (Combined Rotation And Multiple-Pulse Spec.)	20
4. "Híg spinek" (pl. ¹³C, ²⁹Si, ¹⁵N, ¹¹⁹Sn, stb.) nagyfelbontású szilárdfázisú NMR vizsgálata: a CP/MAS kísérlet.....	22
5. Fontosabb CP/MAS alkalmazások.....	25
5.1 Fémorganikus kémia.....	25
5.2 Polimerkémiail alkalmazások.....	32
5.3 Szilikát-, zeolit- és heterogénkatalizis kémiai alkalmazások.	34
5.3.1 Szilikátok és zeolitok : ²⁹ Si NMR.....	34
5.3.2 Adszorbeált molekulák NMR vizsgálata	39
5.4 Biológiai makromolekulák, peptidok, fehérjék	40

6. A CP/MAS kísérlet továbbfejlesztései	41
6.1 Példák a dipoláris és skaláris csatolások okozta moduláció kihasználására.....	41
6.1.1 Protonmentes szénatomok detektálása	41
6.1.2 Hetero J-csatolt spektrumok.....	42
6.2 A CSA sávalak mérése (a) lassú mintaforgatás mellett és (b) a mágikustól eltérő szöggel felvéve a spektrumot.....	43
6.3 A kémiai árnyékolási anizotrópia, CSA mérése forgatásra szinkronizált pulzusokkal és a forgatási szög "ugráltatásával"	45
6.4 Az oldalsávok elnyomása és különválasztása.....	47
6.5 További kétdimenziós (2D) kísérletek	48
6.6 Relaxációs idők mérése szilárd fázisban a CP/MAS körülményei között.....	54
7. Kvadrupól magok ($I > 1/2$) NMR spektroszkópiája és 1/2-es magok spektrumaira	
gyakorolt hatásuk vizsgálata	56
7.1 A kvadrupól kölcsönhatás lényege, spektrumok szilárd fázisban	56
7.1.1 Álló minták (egykristályok és porok) spektrumai:	56
7.1.2 Nagyfelbontású spektrumok: MAS, DAS, DOR, MQMAS stb. eljárások.....	59
7.2 A kvadrupól magok hatása 1/2 -es magok (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , stb.) spektrumaira	61
8. A CP/MAS kísérlet gyakorlati kivitelezése, egyéb lehetőségek MAS mérésekre:	67
8.1 A megfelelő kísérleti körülmények beállítása	67
8.2 A kémiai eltolódást, az elérhető felbontást és érzékenységet befolyásoló tényezők, ellenőrző tesztek	69
8.3 Eltérő magok, egyedi problémák, referencia anyagok.....	71
8.4 Mágnesek, mérőfejek, rotorok, sapkák, mintatöltés	73
8.5 Az árnyékolási tenzor komponenseinek, σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} és az árnyékolási anizotrópia, $\Delta\sigma$ értékeinek kiszámítása	74
A használt jelölések és rövidítések jegyzéke.....	77
Köszönetnyilvánítás.....	78

1. Kölcsönhatások mágneses momentummal rendelkező magok részvételével

Az anyagok NMR spektrumaiban számos kölcsönhatás jelentkezik, amelyek relatív fontossága a vizsgált magtól és a fázis tulajdonságaitól függ. Folyadékfázisú spektrumokban általában egyszerűbb a kép mint szilárd fázisban, mert a kölcsönhatások egy része átlagolódik. A szilárd anyagok is osztályozhatók a bennük lévő rendezettség mértéke és a belső mozgások jellege alapján (úgy mint egykristályok és polikristályos anyagok, amorf porok, folyadékkristályok, üvegek), ezért az azonos jellegű anyagok spektruma várhatóan bizonyos, jellegzetes sajátosságokat fognak mutatni.

A **Zeeman** kölcsönhatás (ez a legáltalánosabban ismert jelenség, amely a páratlan tömeg- vagy rendszámú atomok spinjei és a külső sztatikus mágneses tér között jön létre), a kölcsönhatást leíró Hamilton operátor, H_z az alábbi,

$$H_z = -\gamma \hbar B_0 I_z$$

ez $2I+1$ energiaszintet eredményez (ezen szintek közötti átmenetek gerjesztése eredményezi az NMR spektrumot), amelyek $\hbar\omega_0$ energiával különböznek egymástól, ω_0 a Larmor frekvenciát, B_0 a külső állandó tér erősségét, γ a magra jellemző giromágneses állandót, I_z pedig a mágneses spinkvantumszámot jelenti. A kölcsönhatás nagyságrendje 10^6 - 10^9 Hz.

A közvetlen **dipól-dipól** kölcsönhatás, H_D magspinek (pl. I és S) között:

$$H_D = H_{IS} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 / r_{IS}^3 * I [D(\text{tenzor})] S$$

ahol γ_I és γ_S a két kölcsönható spin giromágneses állandói, r_{IS} a két dipól távolsága, D pedig a dipoláris kölcsönhatást térben leíró dipoláris csatolási tenzor.

Kiemelendő, hogy H_D értéke legfeljebb néhány tízed mT-eslát érhet el, ami lényegesen kisebb mint a Zeeman felhasadás, de jóval nagyobb a kémiai eltolódásnál vagy a skaláris csatolásnál. Értéke alapvetően a kérdéses magok mágneses momentumának nagyságától függ (ami a giromágneses tényezőben tükröződik) és így elsősorban a 1H , ^{19}F és a ^{31}P magok esetében jelentős. Független az alkalmazott külső tértől és rohamosan csökken a két kölcsönható mag távolságának, r_{IS} növekedésével. Két izolált spin esetében egy dublett jelenik meg a spektrumban.

Oldat állapotú méréseknél azonban általában közvetlenül nem észlelhető a kölcsönható dipólusok egymáshoz képesti gyors izotróp mozgása miatt. Ilyen körülmények között a tenzor "zérusnyomú" azaz nullára átlagolódik. Nagyságrendje: 0 - 10^5 Hz. (De jelenléte közvetve mérhető, hiszen ezek a dipoláris kölcsönhatások gyakran felelősek a magok T_1 és T_2 relaxációjáért.)

Szilárd állapotban a spektrum a kölcsönható dipólokhoz a külső térhez viszonyított véletlenszerű elhelyezkedésének megfelelő dublettek átlapolásából adódóan igen széles burkoló görbét mutat.

A magot körülvevő **elektronok mágneses árnyékoló** hatása az I magra, ami a kémiai eltolódást (CS) okozza.

$$H_{CS} = \gamma \hbar I [\sigma(\text{tenzor})] B_0,$$

ahol a σ tenzor az árnyékolást térben leíró kifejezés

Mint látható egyenesen arányos a külső térrel, így fontossága növekszik a térerővel. (Ennek lényeges következményei vannak a szilárdfázisú felvételek esetén, lásd később). Miután értékét a magot körülvevő elektronfelhő határozza meg a vegyészek számára a "legdiagnosztikusabb" NMR paraméter. A fellépő kémiai eltolódás a kérdéses mag tulajdonságaitól függően igen erősen változik (pl. diamágneses molekulákra kb. 20-30 ppm pl. a ^1H magra, de már kb. 350 ppm a ^{15}N esetén).

Nem "zérusnyomú", a három tériránynak megfelelő σ_{xx} , σ_{yy} és σ_{zz} tenzorkomponensek átlagát, σ_{izo} -t észleljük folyadékállapotú méréseknél. Értéke függ a kérdéses mag körüli árnyékolást meghatározó tenzor és a külső mágneses tér iránya által bezárt szögtől. Szilárd fázisú felvételeknél az egyes térirányokban igen eltérő értéket mutathat, különösen nagyobb rendszámú magok (^{31}P , ^{13}C , stb) esetében. Ezt a jelenséget hívják **kémiai árnyékolási** vagy, kevésbé szerencsésen, kémiai eltolódási anizotrópiának, **HCS**.

Mikrokristályos porfelvételek esetén a spektrumban az összes lehetséges elhelyezkedésnek megfelelő eltérő kémiai eltolódásérték (önmagában éles sáv) együtt jelentkezik, ami természetesen egy nagyon széles (tipikusan 10 - 100 kHz), de jellegzetes görbét eredményez, amelyből az egyes tenzorkomponensek kiszámíthatók.

Nagyságrendje : 0 - 10^5 Hz.

A közvetett (skaláris) **spin-spin kölcsönhatás**, **HSC** amely az elektronok közvetítésével jön létre a mágneses magok között. Értéke a külső tértől független és rendszerint kicsi a többi kölcsönhatáshoz képest. (0- 10^4 Hz). Hasonlóan a kémiai eltolódáshoz, folyadékfázisú méréseknél sem "zérusnyomú", azaz átlagértékét érzékeljük. A kémiai eltolódás mellett a másik hasznos, diagnosztikai értékkel bíró adat, feltéve ha detektálható. Szilárd fázisban, a széles sávú spektrumokban erre nem sok esély van, csak a nagyfelbontású felvételeken észlelhetők a nagyobb (> 50 -100 Hz) csatolások.

A **kvadrupól kölcsönhatás**, **HQ** amely csak a $I > 1/2$ -es magok (ezekben a magon belüli töltéeloszlás négypólusúként értelmezhető) esetén létezik, a kvadrupólus és a magot körülvevő elektromos térgradiens között lép fel. Értékét a mag kvadrupól momentumának és a mag körüli, szférikus nem szimmetrikus elektroneloszlás miatt fellépő, elektromos térgradiensnek a kölcsönhatása határozza meg. Emiatt értéke független a külső tértől. Nagyságrendje olyan, hogy rendszerint teljesen uralja a spektrumot, még a legkisebb momentumú kvadrupól mag, a ^2H esetében is. Tipikus értéke más magokra több MHz. (0- 10^9 Hz). Szerencsére izotróp folyadékállapotbeli mozgás esetén szintén "zérusnyomú", mert a külső tér és az elektromos térgradienst leíró tenzor szöge állandóan változik.

$$H_Q = I [\sigma(\text{tenzor})] I$$

Egy **I** magra ható a teljes kölcsönhatást leíró Hamilton operátor természetesen minden tagot magában foglal, azonban ezek közül rendszerint csak egy vagy két tag értéke lesz meghatározó a kérdéses esetben.

$$H = H_Z + H_D + H_{CS} + H_{SC} + H_Q$$

A felsorolt kölcsönhatások fontos tulajdonsága, hogy irányfüggőek (anizotrópok). Ennek megfelelően a fenti egyenletek sajátja az, hogy vektormennyiségek közötti kölcsönhatásokat írnak le, ezért ezeket mindig 3×3 -as mátrixok (tenzorok) határozzák meg, amelyek a kölcsönhatások háromdimenziós természetét jellemzik. Mindezen tenzorok azonban szerencsére "diagonalizálhatók" azaz a koordináta-rendszer megfelelő kiválasztásával elérhető, hogy csak az átlóban lévő tagok értéke legyen nullától különböző és így a kölcsönhatások ezekkel az alapvető tagokkal (principal tensor components vagy PAS) jellemezhetők lesznek.

Az leglényegesebb különbség a folyadék és szilárd állapotú felvételek között az, hogy míg az előzőben a molekulák mindenirányú (izotróp) mozgása következtében a magoknak más magokkal illetve az elektromos tér gradienseinek a külső térhez való helyzete átlagolódik (értéke a diagonálisban lévő tagok összegének átlaga lesz), addig szilárd fázisban ez az átlagolódás nem következik be.

Mint említettük folyadékfázisban egyes kölcsönhatásokra nullától különböző átlagértéket kapunk (a kémiai eltolódás és a spin-spin csatolás is ilyenek, *gondoljuk meg mi lenne, ha ez nem így lenne?*), míg másokban (dipoláris és kvadrupól kölcsönhatás) az átlag, talán szerencsére, nulla lesz, ezért hajlamosak is vagyunk ezekről megfeledkezni.

Ajánlott általános irodalomak*:

1. C.A.Fyfe: **Solid State NMR for Chemists**, Guelph, C.F.C.Press , 1983
2. M.Mehring: **High Resolution NMR Spectroscopy in Solids**, Springer-Verlag, Berlin, 1976
3. E.O.Stejkal, J.M.Memory, **High Resolution NMR in the Solid State, Fundamentals of the CP/MAS**, Oxford Univ.Press, Oxford, 1994.
4. E.R.Andrew, E.Szczesniak, **Prog.in NMR Spec.**, 28, 11 (1996)

Összefoglaló közlemények az alapjelenségek jó leírásával:

1. **Polimerek:** R.Voelkel, **Angew. Chem.Int.Eng.Ed**, 27, 1468 (1988) és B.Blümich, W.Spieß, **Angew. Chem.Int.Eng.Ed**, 27, 1655 (1988)
2. **Proteinek:** A.E.Derome, S.Bowden, **Chem.Rev.**, 91, 1307 (1991)
3. **¹⁹F NMR szilárd fázisban:** R.K.Harris, P.Jackson, **Chem.Rev.**, 91, 1427 (1991)
J. M. Miller, **Prog.in NMR Spec.**, 28, 255 (1996)
4. **Zeolitok, szilikátok:** G.Engelhardt, D.Michel, **High-Resolution NMR of Silicates and Zeolites** John Wiley & Sons, Chichester, 1988

A témának 1992-től önálló folyóirata is van **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** címen, a füzetek közül kiemelhető az E.R.Andrew-nak szentelt különszám (Vol.9, No.1, 1997) bizonyos kölcsönhatások, jelenségek jó általános leírása miatt.

* A jegyzet feltételezi az NMR alapjelenség és a leggyakrabban használt pulzus-szekvenciák ismeretét. Ilyen célra számos kitűnő angol nyelvű monográfia áll rendelkezésre.

Ezek közül (a) A.E.Derome **Modern NMR Techniques for Chemistry Research**, Pergamon Press, Oxford, 1987, (b) R.K.Harris, **NMR Spectroscopy. A Physicochemical View**, Pitman, 1983 és (c) R.Freeman, **Handbook of NMR Spectroscopy**, 1986 című könyveit ajánlom az érdeklődők figyelmébe.

Magyar nyelven pedig a jelen jegyzet első kötetét, Szalontai Gábor, „Egy és kétdimenziós módszerek vegyészek számára” egyetemi jegyzet, Veszprém, 1994

2. "Bő" magok (^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}^*$) alacsony felbontású vizsgálata szilárd fázisban

2.1 A dipoláris kölcsönhatás

Az 1/2-es spinű, nagy természetes előfordulású, erős dipólusú magoknál a **dipoláris** kölcsönhatás a meghatározó. Ha ezeket mágneses térbe helyezzük, akkor a Zeeman felhasadásra ráülnek a kis elemi mágnesek helyi tereinek kölcsönhatásaiból kialakuló magspin **dipól-dipól** kölcsönhatások az alábbi egyenletnek megfelelően¹:

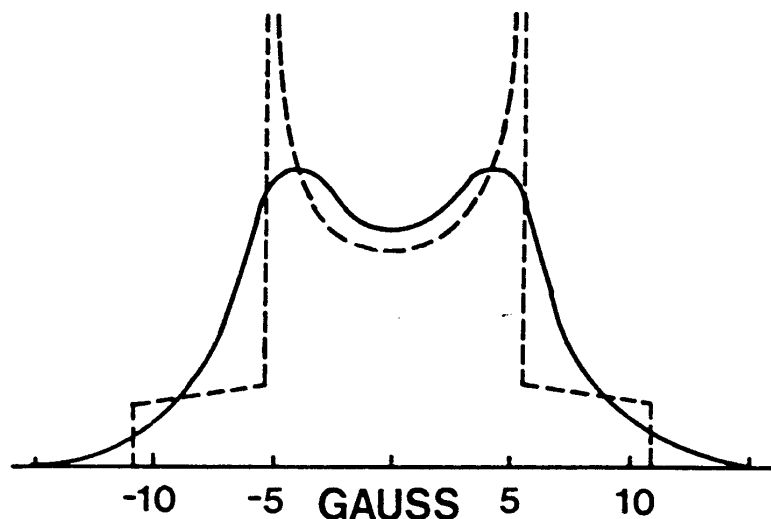
$$H_D = -g_N^2 \beta_N^2 / r_{ij}^5 [(r_{ij}^2 - 3r_{iz}r_{jz}) (I_i I_j - 3 I_{iz} I_{jz})]$$

ahol r_{ij} a kölcsönható magokat összekötő vektor, I_{iz} és I_{jz} a szögmomentum operátorok.

Folyadékfázisban a tenzor tehát "zérusnyomú" azaz nyomtalanul eltűnik a gyors véletlenszerű mozgások esetében, nem így szilárdfázisban, ahol nincsenek ilyen mértékű mozgások jelen. Ennek következtében rendkívül széles sávok jönnek létre. Így pl. az etanol szilárd fázisú spektruma kb. 100 kHz széles, szemben a folyadék spektrum kb. 1 kHz-es szélességével (90 MHz-en). Emiatt, bár az ^1H és ^{19}F magok kémiai eltolódás anizotrópiája viszonylag kicsi, nem számolhatunk a különböző eltolódású magok szeparált megjelenésével.

Ha csak kevés mag van jelen és azok egyszerű spinrendszert alkotnak, akkor a nyert spektrum is egyszerűbb. Erre példa a vízmolekula esete a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ egykristályban, ahol a két proton azonos, ennek megfelelően egy dublettből álló spektrumot kapunk, amelyben a két vonal a Zeeman szinttől azonos távolságra helyezkedik el.

Általában leggyakrabban sokkristályos mintákból porfelvételek készülnek több mint két spint tartalmazó anyagokból, ahol a kristályok egymáshoz viszonyított elhelyezkedése mindenféle szöveget jelent. Ilyenkor az eredmény egy elmosott "Pake-dublett²" (a szaggatott vonal az alábbi ábrán).



2.1 ábra

Abszorpciós görbe két spin dipoláris kölcsönhatása esetén.

A szaggatott vonal a B_0 -hoz viszonyított összes lehetséges beállásnak megfelelő eloszlásból adódó képet mutatja két izolált spin dipoláris kölcsönhatása esetén (Pake dublett²).

A folyamos vonal pedig a szomszédos dipólok hatására kialakuló módosult sávalakot ábrázolja.

A gipsz kristályhoz hasonlóan még néhány egyszerűbb spinrendszer is jellegzetes képet ad, ami elvileg szerkezetazonosítására is használható, azonban ennek gyakorlati jelentősége nincs.

* A 100 %-os természetes előfordulású ^{19}F és ^{31}P magok gyakran a „híg” kategóriában szerepelnek, ha az adott vegyületben csak 1-2 van belőlük jelen és emiatt dipoláris tereik „nem érnek össze”.

2.2 Szilárdfázisú molekuláris mozgások tanulmányozása "bő" spineken a sávfélértékszélesség, a második momentum $(\Delta H)^2$ és a spin-rács relaxációs idők segítségével

A közhiedelemmel ellentétben szilárd fázisban gyakran jelentős belső mozgások vannak jelen, bár ezek a mozgások általában anizotrópok, azaz valamilyen vagy néhány kitüntetett irányban történnek.

A szilárd anyagokból nyerhető jellegtelen, széles spektrumok két változóval írhatók le alkalmasan, a sávszélességgel és az ún. "második momentummal" (second moment), az utóbbinak a fontosságát az adja, hogy értéke elméletileg számítható, amennyiben a magok kristályrácsbeli helyzete ismert. PORKRISTÁLYOS anyagok esetén a **második momentumot** leíró egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik¹:

$$(\Delta H)^2 = \frac{K}{N} \sum \frac{1}{r_{ij}^6}$$

ahol r_{ij} a két dipól távolsága,
 N a kölcsönható magok száma,
 K állandó.

Szokásos $(\Delta H)^2$ értékét egy intra- és egy intermolekuláris részre bontani, míg az előző mindig számítható a molekulaszervezet alapján, az utóbbi feltételezi a kristályszerkezet ismeretét, ami azonban gyakran megbecsülhető. A fentiek alapján lehetséges a kristályszerkezet durva ellenőrzése is a számolt és mért spektrumok összehasonlításával.

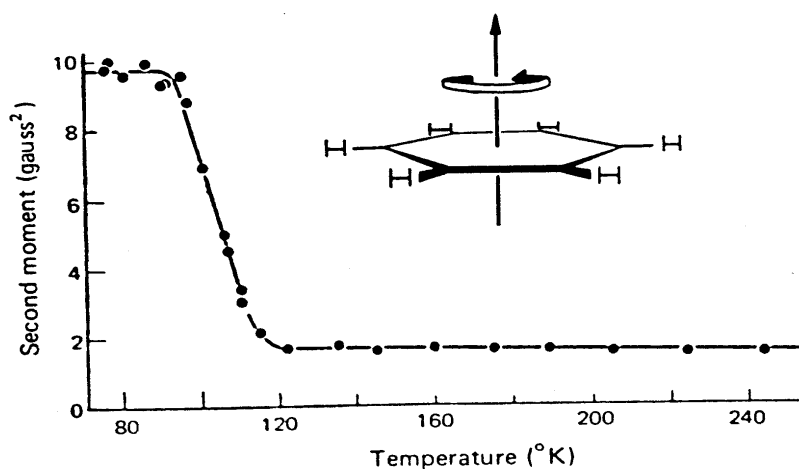
Mindezen túlmenően van azonban még egy érdekes tulajdonsága ezeknek a spektrumoknak, nevezetesen, nagyon érzékenyek a szilárdfázisbeli molekuláris mozgásokra. Az ok ismert, a már taglalt spektrumkép jelentősen változik, csökken a jelszélesség, ha - akár csak részleges - mozgás történik a szilárd fázisban, hiszen ez is a dipoláris kölcsönhatások némi átlagolódásához vezet.

A sávszélességek erős függése a mérés hőmérsékletétől a szélessávú proton NMR-t talán a legegyszerűbb módszerré teszi ezen alacsony energiájú szilárdfázisú mozgások tanulmányozására.

Mivel a második momentumok mind merev mind részlegesen mozgékony rendszerekre számolhatók, megvan az elvi lehetőség a részleges mozgások természetének felderítésére is.

Példák :

A szilárd benzolban 100 K-en beindul egy, a molekula síkjára merőleges tengely körüli forgás³ (lásd 2.2 ábrát), az alacsony hőmérséklet, ahol a folyamat elkezdődik a mozgás kis energiájára utal.



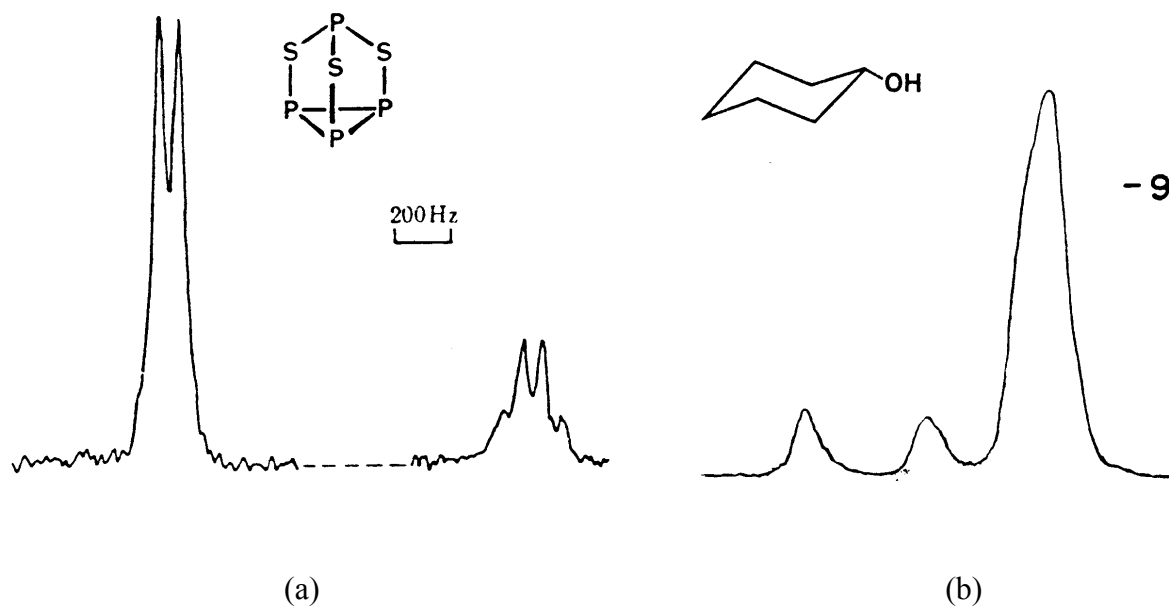
2.2 ábra

A benzol szilárd fázisú spektruma

A második momentum hőmérséklet-függése³.

Az adamantán és a kámfor a benzolhoz hasonló viselkedést mutat.

A P_4S_3 és a ciklohexanol spektrumai láthatók az alábbi ábrán az olvadáspontjukhoz közeli hőmérsékleten felvéve, bár a kémiai eltolódások csak ritkán mérhetők az alacsonyfelbontású spektrumokban, ezen a hőmérsékleten a két vegyület belső mozgásai miatt kiátlagolódnak a dipoláris kölcsönhatások.



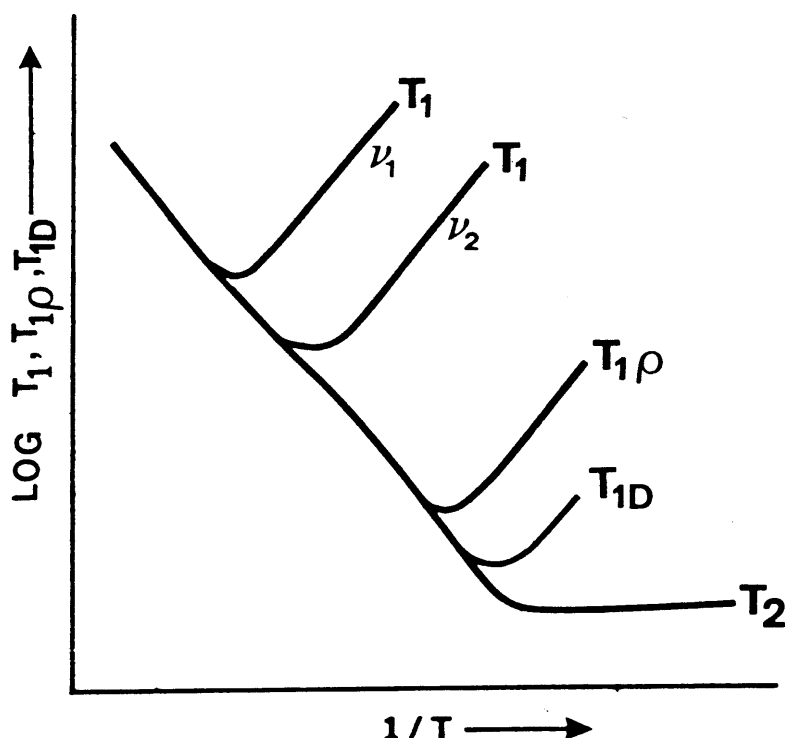
2.3 ábra (a) polikristályos P_4S_3^4 (az anyag olvadáspontja 446 K) álló (nem forgatott) ^{31}P NMR és (b) szilárd ciklohexanol ^1H NMR felvételei⁵ 420 illetve 264 K (-9°C) hőmérsékleten.

2.3 Relaxációs idők, T_1 és $T_{1\rho}$ mérése szilárd állapotban:

A szilárd állapotban meglévő molekuláris mozgások, valamint ezen folyamatok aktiválási energiái tanulmányozhatók a spin-rács relaxációs idők segítségével is. Teljesen mozdulatlan magok esetében nincsenek jelen a relaxációhoz szükséges, a Larmor frekvenciához, ω_0 közeli frekvenciakomponensek, de már kismértékű mozgások is nagyon hatékony mechanizmust nyújtanak a jelenlévő magok relaxációjához a dipoláris kölcsönhatások által. Ezért aztán a relaxációs idők mérése szilárd állapotban lehetőséget ad ezen mozgások detektálására, sőt az energiáinak számítására is. A "bő" spinekből álló rendszereknek igen fontos tulajdonsága, hogy a dipoláris kölcsönhatás erőssége valamint a magok térbeli közelsége folytán minden jelenlévő magra gyakorlatilag azonos relaxációs időket eredményeznek, ez az amit közös spinhőmérsékletnek is szoktak nevezni.

Maga a mérés a folyadékfázisú eljárásoknál már megismert módon pl. a ún. mágneszettség invertáló (inversion-recovery) szekvenciával történik, azzal a követelménnyel, hogy a szokásosnál lényegesen erősebb gerjesztő pulzusra van szükség, hogy az a sok kHz (néha több száz kHz) széles tartományt is gerjeszteni tudja.

Az alábbi ábra mutatja a különböző relaxációs idők hőmérsékletfüggését (a molekuláris mozgást jellemző korrelációs idő változásán keresztül).



2.4 ábra

A különböző relaxációs idők hőmérséklet függése¹

ν_1 és ν_2 az eltérő térerőknek megfelelő Larmor frekvenciákat jelentik

($\nu_1 > \nu_2$)

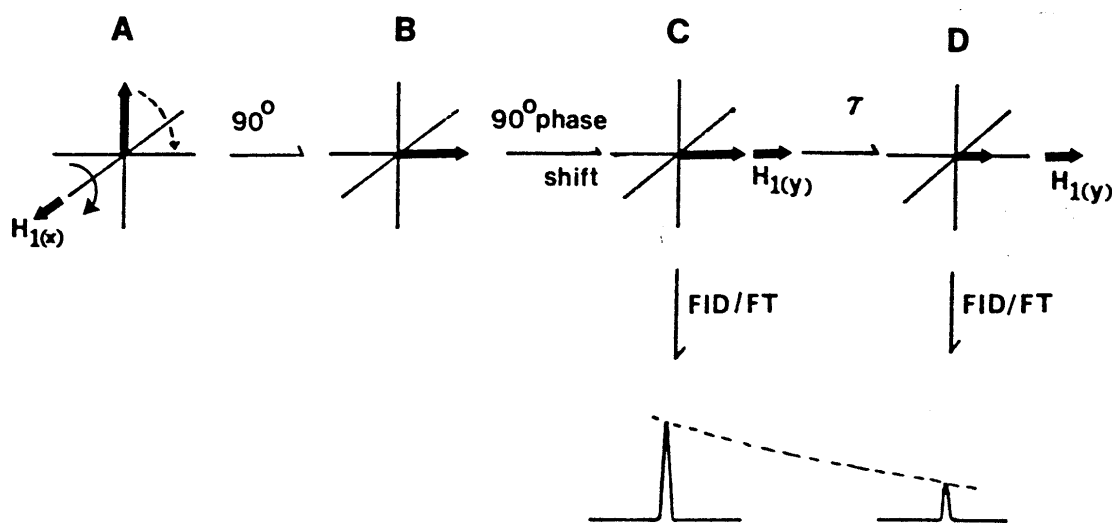
A spin-rács relaxációs időket, T_1 leíró egyenletek V alakú görbéket adnak, a minimum pont a mágneses tér erejétől függ. Ebben a pontban fennáll az $\omega_0\tau_c = 0,62$ összefüggés, tehát innen az adott hőmérsékletre vonatkozó korrelációs idő, τ_c kiszámítható.

Látható, hogy az alacsonyabb mérési frekvenciák ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$) az alacsonyabb hőmérséklettartományba nyomják el ezt a minimumot, amelyet egyébként befolyásol a kérdéses mozgás aktiválási energiája is. Ezért kisebb energiájú mozgások tanulmányozására kisebb térejeű készüléket célszerű alkalmazni.

Az aktiválási energiák, E_a közvetlenül számíthatók a görbék meredekségéből. (Mind az alacsony hőmérséklettartományú szakasz, $+E_a/R$, mind a magas hőmérséklettartomány, $-E_a/R$ alkalmas erre a célra).

A még alacsonyabb frekvenciájú mozgások tanulmányozására az ún. $T_{1\rho}$ (T_1 relaxáció a forgó koordináta rendszerben) mérése nyújt lehetőséget (lásd a 2.5 ábrát). Amíg az ún. spin-lock feltétel fennáll, azaz amíg a magok a B_0 -nál lényegesen kisebb B_1 teret érzékelik (ahol más lesz a Larmor frekvenciájuk, ω_1) és ennek megfelelően már viszonylag lassú mozgások is relaxációt indukálhatnak.

$T_{1\rho}$ jelentőségét tovább növeli az a tény, hogy a híg magok mérésénél általánosan alkalmazott keresztpolarizációs (Cross Polarisation) felvételi eljárásnál (4. fejezet) értéke határozza meg a "spin-locked" 1H magok relaxációját, ami döntő a kontakt idő (a spin-lock tér ideje) hosszának meghatározásánál. Az 1H pulzusok közötti relaxációs szünetek szempontjából azonban T_1 a meghatározó, hiszen akkor a B_0 tér "él". $T_{1\rho}$ mérése is egy spin-lock pulzus beiktatásával történik (lásd 4. fejezet).



2.5 ábra $T_{1\rho}$ mérése: Az első pulzus, 90°_x az y tengelyre fordítja az M mágnesezettséget, a második fázisa 90° fokkal el van tolvá az elsőéhez képest (90°_y), ezért iránya egybeesik M irányával. Amíg ez a pulzus tart addig a spinek a pulzus B_1 erősségű terében vannak (B_0 helyett) és ennek megfelelően fognak precessálni illetve relaxálni. τ idő elteltével a jelerősség $T_{1\rho}$ időállandóval fog csökkenni, ezért $T_{1\rho}$ a jelintenzitás csökkenéséből meghatározható.

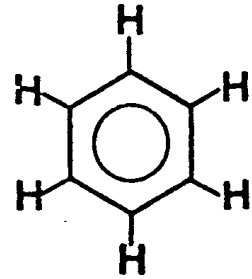
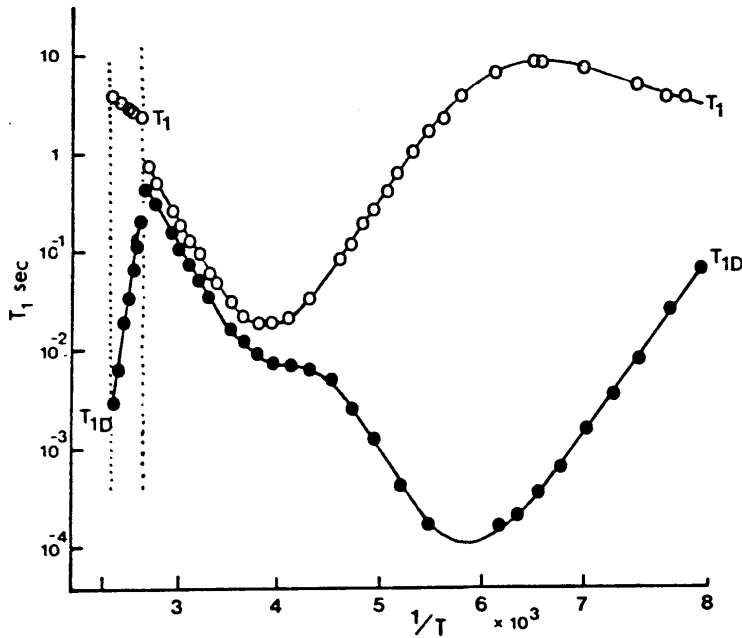
$T_{1\rho}$ hőmérsékletfüggését az alábbi egyenlet szolgáltatja¹:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = C \left[\frac{5}{2} \frac{\tau_c}{(1 + \omega_o^2 \tau_o^2)} + \frac{\tau_c}{(1 + 4\omega_o^2 \tau_o^2)} + \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{(1 + \omega_1^2 \tau_o^2)} \right]$$

Itt ω_o a Larmor frekvencia B_0 tér esetén, ω_1 pedig a B_1 tér esetén adódó Larmor frekvencia.

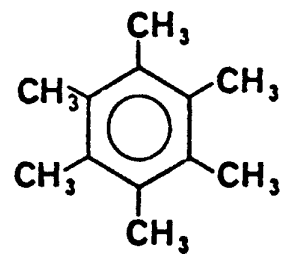
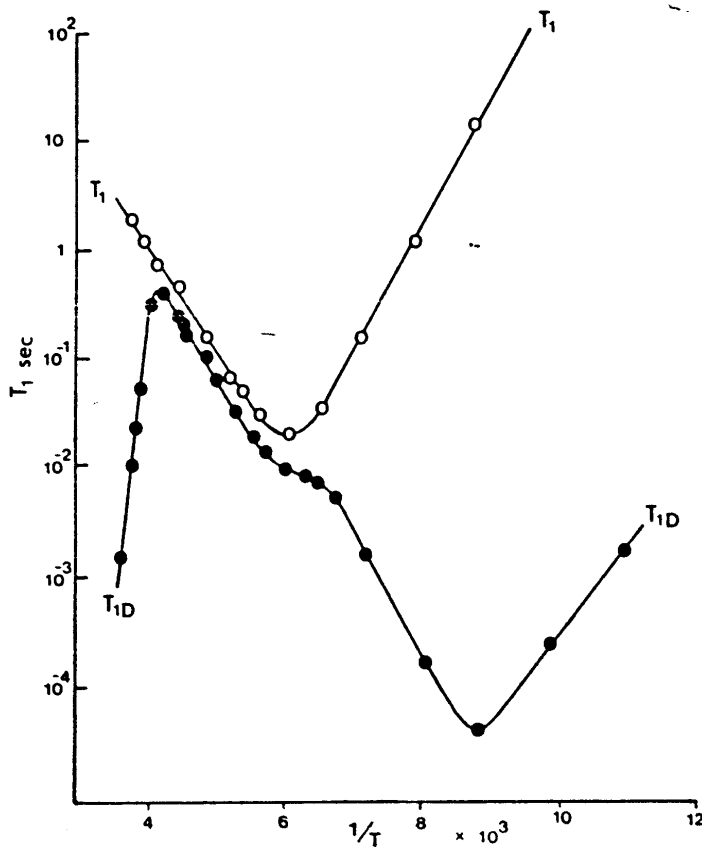
A vizsgált folyamat aktivációs energiája a nyert görbe meredekségéből számítható.

Egy további lehetőséget nyújt az ún. dipoláris relaxációs idő, **T_{1D}** mérése, amely még alacsonyabb frekvenciájú folyamatok észlelését teszi lehetővé (itt a korábbinál is kisebb térrőt a helyi dipoláris terek biztosítják). Méréséről és mibenlétéről lásd Ailion cikkét⁶.



2.6 és 2.7 ábrák⁷:

A benzol és a hexametilbenzol szilárdfázisban mért **T₁** és **T_{1D}** relaxációjának hőmérsékletfüggése.



Példaként a benzol és a hexametilbenzol proton **T₁** és **T_{1D}** méréseit mutatjuk be a hőmérséklet függvényében sztatikus spektrumból (2.6 és 2.7 ábrák). A hexametilbenzol esetében két mozgást jelez a függvény, a **T₁** mérés egy alacsony energiájú folyamatot mutat (a metilek rotációja), de nem

jelentkezik a lényegesen magasabb aktiválási energiájú, tehát lassúbb, síkbeli gyűrűrotáció, amelyet azonban egyértelműen igazol a **T_{1D}** görbe.

Irodalom:

1. C.A.Fyfe: **Solid State NMR for Chemists**, Guelph, C.F.C.Press , 1983
2. G.E.Pake, **J.Chem.Phys.**, 16, 327 (1948)
3. (a) E.R.Andrew, R.G.Eades, **Proc.Roy.Soc. Lond.**, A216, 398 (1953)
(b) E.R.Andrew, **J.Chem.Phys.**, 18, 607 (1950)
4. E.R.Andrew, W.S.Hinsaw, A.Jasinski, **Chem.Phys.Lett.**, 24, 399 (1974)
5. H.Suga, S. Seki, **Bull.Chem.Soc.Japan**, 35, 1905 (1962)
6. D.C.Ailion, **Adv.Magn.Reson.**, 5, 177 (1971)
7. R.van Steenwinkel, **Z.Naturforsch**, 24a, 1526 (1969)

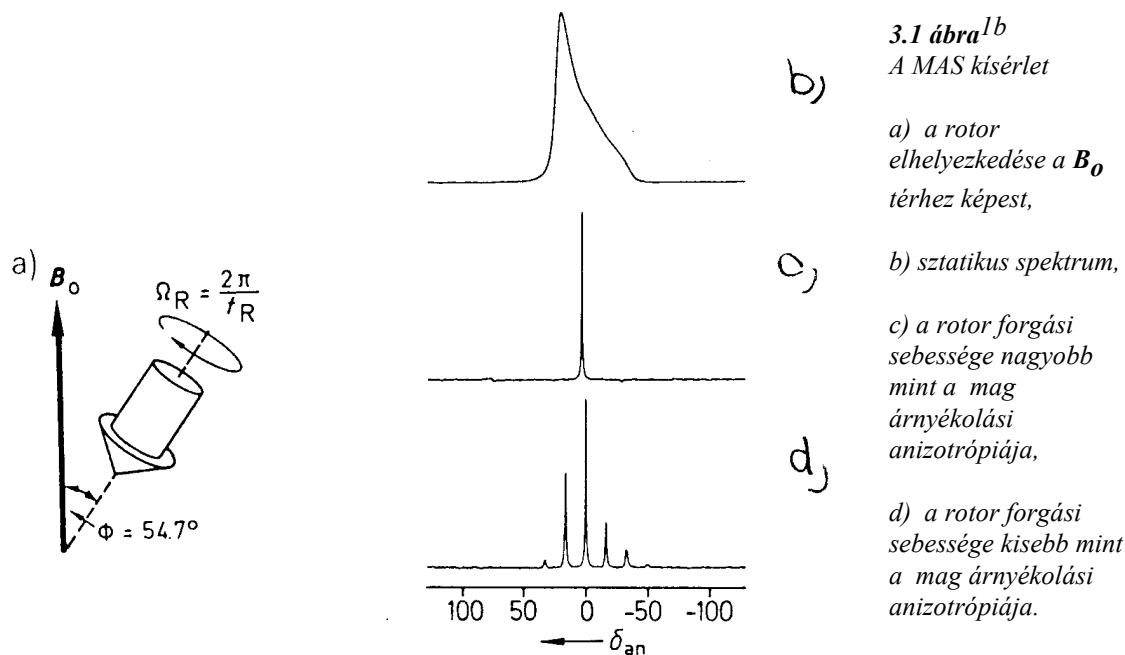
3. „Bő magok” (^1H , ^{19}F , ^{31}P) nagyfelbontású NMR spektruma szilárd fázisban.

3.1 A minta gyors forgatásán alapuló sáv szélesség-csökkentő eljárás (MAS) bő magok esetében (^1H , ^{19}F és ^{31}P):

Ahhoz, hogy a folyadékfázisban tapasztalt felbontást megközelítő ún. nagyfelbontású spektrumot nyerjünk szilárd mintákból is, meg kell szüntetnünk vagy legalábbis töredékére kell csökkentenünk a sáv szélesedésért felelős irányfüggő kölcsönhatásokat.

Míg a protonok esetében a homonukleáris dipoláris kölcsönhatásokhoz képest a kémiai eltolódás és a skaláris csatolás anizotrópiái elhanyagolhatóak, addig a másik két mag (^{19}F , ^{31}P) esetében az utóbbiak, bár nem dominálóak, de már nem lehet őket figyelmen kívül hagyni.

Amennyiben a mintát a külső mágneses térhez képest egy adott ϕ szöggel gyorsan forgatjuk az irányfüggő kölcsönhatások egy $1/2 (3\cos^2\phi - 1)$ tényezővel szorozódnak (skalázódnak). A zárójeles kifejezés értéke $\phi = 54.7$ fok esetén nulla, azaz ilyen szög esetén a kérdéses kölcsönhatások nem jelennek meg a spektrumban, feltéve, hogy a forgatási sebesség nagyobb mint a kiátlagolni kívánt kölcsönhatás. Ezért hívják ezt a szöget "mágikus"-nak és innen adódik a kísérlet elnevezése is, MAS^{1a} (Magic Angle Spinning):



Az említett dipoláris kölcsönhatások is elnyomhatók a MAS kísérlettel, de az ^1H , ^1H dipoláris csatolások mértéke olyan nagy (20-80 kHz), hogy a technikailag elérhető forgási sebességek, csak csökkenteni tudják a sáv szélességet, de a hatást teljesen kiátlagolni nem.

Folyadékállapotban azért nem észleljük a dipólok hatását, mert a mozgások következtében $\cos^2\theta_{ij}$ átlaga $1/3$ és így a skalázási tényező értéke nulla. (A θ szög a külső mágneses tér és az r_{ij} vektor által bezárt szög).

Miután a kémiai eltolódás és a skaláris csatolás irányfüggőségét leíró egyenletekben is ugyanez a kifejezés, $(3\cos^2\phi - 1)$ szerepel szorozóként, ezek is a folyadékfázisban tapasztalt ún. izotróp értékeiket veszik fel a minta gyors "mágikus" forgatása esetén.

Mivel ezen kölcsönhatások nagyságrendje még a nehezebb "híg" magok (^{13}C , ^{29}Si , stb) esetében is sokkal kisebb mint a dipoláris hatásoké, általában elérhető a teljes kiátlagolódás illetve a spektrum képe a CSA (lásd később) és a forgatási sebesség relatív mértékétől fog függni. Ha a minta forgási sebessége a sztatikus spektrum (3.1b) sáv szélességéhez képest

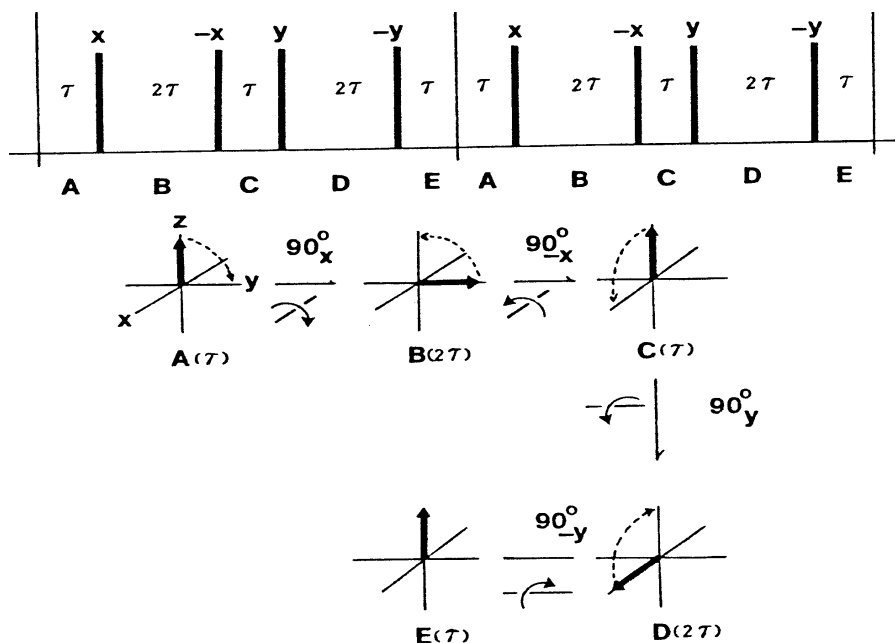
gyors, akkor csak az izotróp kémiai eltolódásnak megfelelő vonal jelenik meg (3.1c ábra), ha lassú akkor a főcsúctól a forgatási frekvenciának, illetve annak egész számú többszöröseinek megfelelő távolságban forgási oldalsávok fognak megjelenni (3.1d ábra). Mint látható a forgási oldalsávok intenzitása követi a sztatikus spektrum sávalakját, értékük alapján a sztatikus spektrum visszaállítható. Ennek ismeretében viszont kiszámíthatóak a kémiai eltolódás tenzor diagonálisának komponensei is (σ_{xx} , σ_{yy} és σ_{zz}), amelyek számtani átlaga szolgáltatja a kémiai eltolódásnak az oldatfázisban mérhető un. izotróp értékét.

3.2 A homonukleáris dipól-dipól csatolások elnyomása pulzus-szekvenciákkal (MP) "bő" spinek (^1H , ^{19}F , ^{31}P) esetében (MP=Multiple-Pulse)

Miután itt a magspineknek a külső sztatikus térhez, \mathbf{B}_0 -hoz viszonyított beállításáról van szó, azt kell elérni, hogy az átlagérték kb. a "mágikus" körül legyen, mert ekkor a spinek orientációját leíró tényező nulla lesz a dipól - dipól kölcsönhatást megadó egyenletben és ezáltal törlődik az egész dipoláris hozzájárulás is. Más szóval, itt a dipoláris Hamilton operátor geometria paramétereivel való manipuláció helyett, a spin Hamilton operátor átlagolásáról van szó. A mágikus irány a vektortérben az 1,1,1 iránynak felel meg, ez elérhető pl. a WAugh, HUber és HAbleren által kidolgozott WAHUAH szekvenciával²:

$$(-\tau - 90^\circ_x - 2\tau - 90^\circ_{-x} - \tau - 90^\circ_y - 2\tau - 90^\circ_{-y})_n \quad (\text{lásd a 3.2 ábrát és a 2.1 fejezetet})$$

Az eljárás lényege az, hogy időátlagban azonos időt töltsenek a magok minden tengely mentén, amit aztán egyszer a ciklus során mintavételeznek, az x és a $-x$ pulzusok közötti 2τ időpont felénél. Itt a homonukleáris dipoláris Hamilton operátor hatása nulla. Ugyanakkor a homonukleáris izotróp indirekt (azaz skaláris) csatolások megmaradnak.



3.2 ábra A homonukleáris dipól-dipól kölcsönhatások törlését szolgáló WAHUAH kísérlet pulzus-szekvenciája és vektordiagramja²

Szigorú követelmények vannak azonban a szekvenciával szemben: a mintavételezés idejének, jóval rövidebbnek kell lennie mint a nem csökkentett sávszélesség ($\pi \cdot T_2$), különben eltűnik a jel! Protonokra ez az idő általában kevesebb mint 40 mikroszekundum, továbbá rendkívül erős B_1 gerjesztő tér kell, ami nagyon rövid 90 fokos pulzust jelent, $PW_{90}=1.5$ mikroszekundum. Az elérhető sávszélességsökkenés kb. 10^3 -szoros, ami bizonyos alkalmazásokhoz elégséges, másokhoz azonban nem.

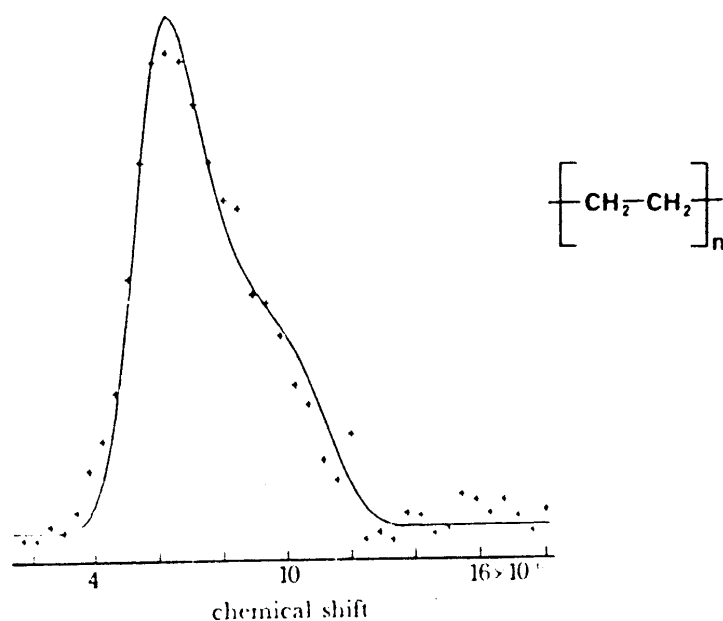
Pulzus-szekvencia változatok: ezekre azért volt szükség, mert rendkívül fontos pontos pulzusok alkalmazása és az eredeti szekvenciában a pulzushibák nincsenek jól kiegyenlítve.

MREV-8³: ebben az esetben két WAHUHA-t kapcsolnak össze, a másodikban eltérő fázisokkal, ettől törődnek a B_1 tér inhomogenitásból és a pulzushibákból adódó problémák.

BR-24⁴: hatásosabb mint az MREV-8. Az eljárás során nem törődnek viszont a kémiai eltolódás értékek vagy az azok anizotrópiája, CSA miatti sávalakváltozások, ezért ha értékük jelentős, felbontott spektrumot illetve aszimmetrikus sávokat kapunk. Változik azonban a skála, a változás mértéke az alkalmazott szekvenciától függ.

A gyakorlatban legcélszerűbb az adott szekvenciára az adott készüléken meghatározni a skálázási tényezőt, ez egyszerűen megtehető a hordozó frekvencia ismert értékkel való megváltoztatásával.

Példák: lineáris polietilén⁵ (nagy dipólsűrűségű, szilárd fázisban is flexibilis anyag)

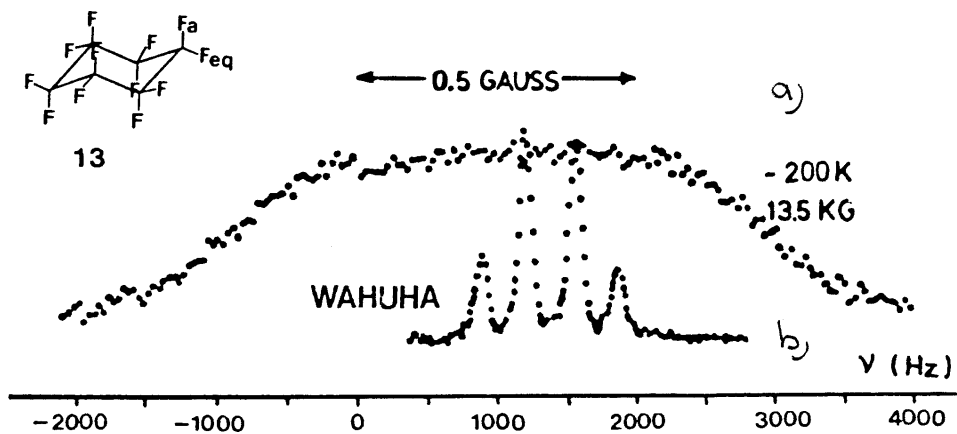


3.3 ábra

A lineáris polietilén statikus 1H MP (MREV-8^{3a}) spektruma.

A spektrum aszimmetriáját a kémiai árnyékolás anizotrópiája okozza.

Polikristályos perfluoro-ciklohexán⁶: egy szimmetrikus kvartett adódik a geminális $^2J_{FF}$ csatolások miatt (3.4 ábra), ha a dipoláris kölcsönhatásokat megszüntetjük a WAHUHA szekvencia alkalmazásával. Ebben a plasztik-kristályos műanyagban a belső mozgások átlagolják a kémiai árnyékolás anizotrópiáját. Érdekes módon nincs *szék - szék* átmenet.



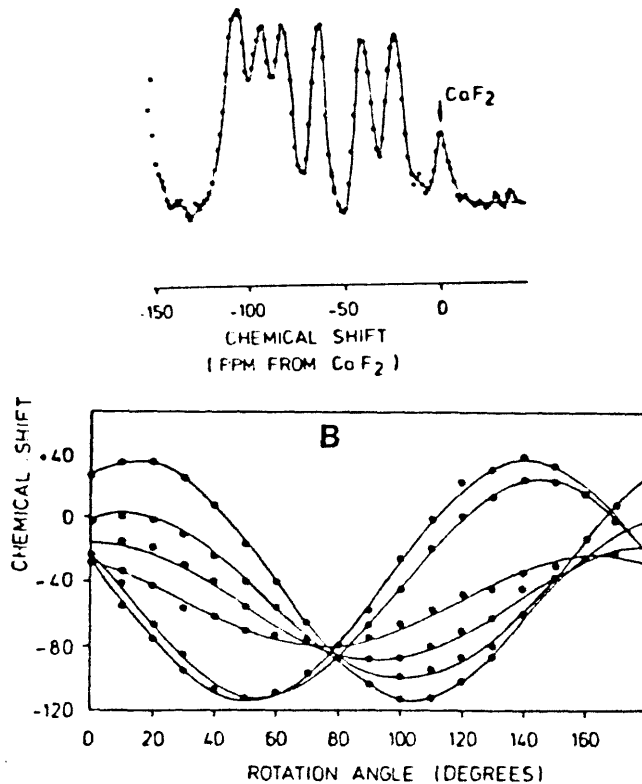
3.4 ábra

A perfluóro-ciklohexán (C_6F_{12}) 200 K-en felvett ^{19}F spektruma^{8a}

(a) sztatikus spektrum, homonukleáris dipoláris jelszélesedés

(b) WAHUHA spektrum

$CF_3COO^- Ag^+$: 40 K-n a CF_3 csoport már nem forog, ezért van három különböző fluór jelünk, ami azért kettőzödik meg, mert az elemi cellában két eltérő helyzetű acetát csoport van jelen⁷.



3.5 ábra

$CF_3COO^- Ag^+$: egykristályról készült ^{19}F NMR felvétel^{8b}
A rotációs szög 100° .

(B) A kémiai eltolódások függése a rotációs szögtől. WAHUHA spektrum 40 K-n felvéve⁷

Mint láttuk a különböző MP szekvenciákkal csak a homonukleáris dipól-dipól kölcsönhatásokat lehetséges megszüntetni, szemben a MAS kísérlettel, amely a kémiai árnyékolás és a skaláris csatolás anizotrópiáit is izotróp értékeikre átlagolja.

Kiemelt fontossága miatt a **kémiai árnyékolás anizotrópiájával** részletesebben foglalkozunk a következő pontban.

3.3 A kémiai árnyékolási anizotrópia, CSA jelensége és vizsgálata

A szilárd fázisban mért kémiai eltolódás a kérdéses mag árnyékolási tenzorának a külső B_0 tér irányához viszonyított helyzetétől is függ.

$$H_{CS} = \gamma h I [\sigma(\text{tenzor})] B_0,$$

ahol a σ tenzor az árnyékolást térben leíró kifejezés.

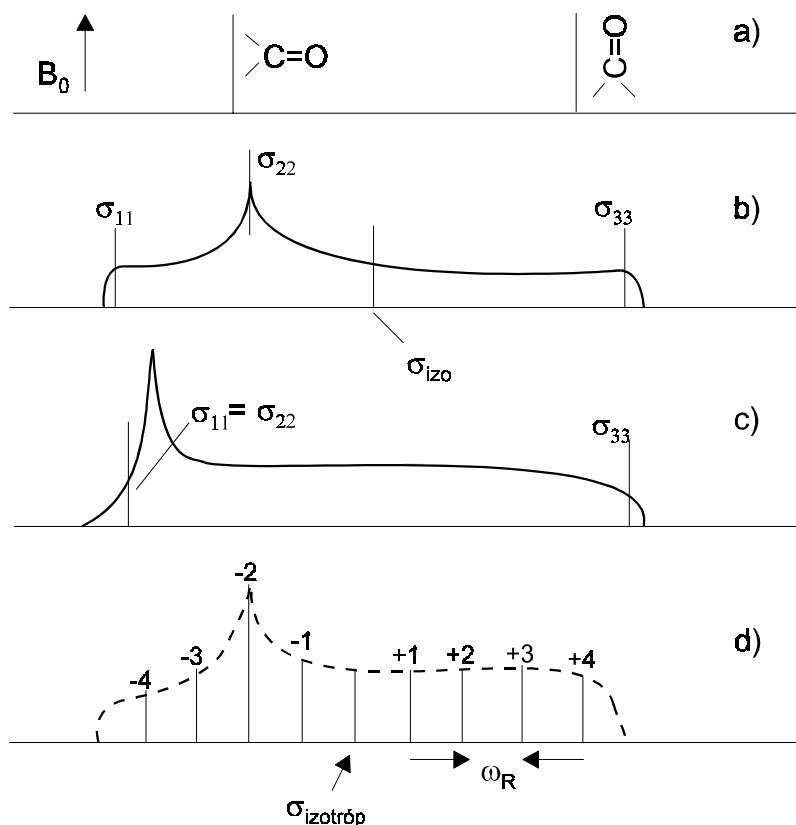
Mint már arról szó volt, a koordináta rendszer alkalmas megválasztásával elérhető, hogy az árnyékolást térben leíró 3×3 -as tenzornak csak a diagonálisán elhelyezkedő elemei legyenek nullától eltérő értékűek, így elegendő ezen három komponens, σ_{11} , σ_{22} és σ_{33} (ún. principal components) ismerete az árnyékolás térbeli jellemzésére.

Ezen tenzorkomponensek felhasználásával definiálták¹ a kémiai árnyékolási anizotrópiát, $\Delta\sigma$ és az árnyékolás aszimmetriáját leíró tényezőt, η amelyek segítségével jellemezhetők a szilárdfázisú spektrumok.

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \right) \quad \eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{\text{átl}}} \quad \sigma_{\text{átl}} = \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)$$

$\sigma_{\text{átl}}$ az oldatállapotban észlelt kémiai eltolódással ($\sigma_{\text{izotróp}}$) azonos, amely a három térkomponens számtani átlaga.

Ha egy egykristályról készítünk felvételt akkor egyetlen éles vonalat kapunk a kérdéses mag tenzorának (több eltérő környezetű mag esetén természetesen több vonal adódik) a külső tér irányához viszonyított helyzetétől függően (3.6a ábra).



3.6 ábra

A C=O kötés térhelyzete és a hozzátartozó kémiai eltolódások

a) egykristály: a B_0 térre merőleges és párhuzamos beállítások

b) porfelvétel: (forgatás nélkül)

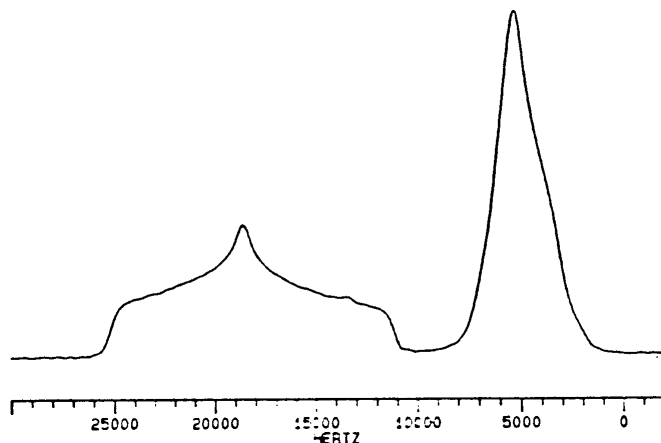
c) porfelvétel: axiálisan szimmetrikus CSA tenzor esetében

d) MAS kísérlet: a b) minta forgatása, a forgatás lassú a CSA értékhez képest $\omega_R < CSA$, a forgási oldalsávok (+1, -1, +2, -2, stb.) intenzitásai a b) görbét adják vissza

¹ Ez itt a Haeberlen féle rendszer, de léteznek ettől eltérő definíciók is.

Ha megváltoztatjuk a kristály helyzetét, akkor változni fog az észlelt jel eltolódása is, feltéve természetesen, hogy a molekula koordináta rendszerében okozott elmozdulás megváltoztatja az árnyékolási tenzor helyzetét \mathbf{B}_0 -hoz képest.

Pormintákban a kristályok mindenféle beállást felvesznek, ennek megfelelően a sok éles vonal átfedéséből adódóan burkológörbe jelentkezik minden egyes kémiai különböző magra (3.6b ábra). A burkológörbe szélessége jellemzi az adott mag körüli elektrópályák szimmetria viszonyait. Ezért értéke jelentősen változik a maghoz kapcsolódó atomok minőségétől és különösen a mag hibridizációs állapotától függően. Erre példaként a glicin sztatikus ^{13}C porfelvételét⁹ mutatjuk be az alábbi ábrán.



3.7 ábra

A glicin ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$)
sztatikus ^{13}C porfelvétele⁹

(100,6 MHz
keresztpolarizációval növelt
érzékenység mellett felvéve)

Mint látható egyrészt az sp^2 hibridizációjú karbonil csoport anizotrópiája sokkal nagyobb a metilén szénénél másrészt nem rendelkezik tengelyszimmetriával míg az sp^3 szénatom igen.

Ez tulajdonképpen már az oldatfázisú felvételekből is ismert hatás, ahol azonban általában csak a nagy anizotrópiájú csoportokat (CO, CN, fenilgyűrű, stb) tekintjük anizotrópnek, de pl. az alifás szeneket többnyire nem.

Amennyiben a három tériránynak megfelelő komponensek közül kettő értéke közel azonos, akkor a spektrum a 3.6c ábrán látható képhez lesz hasonló. Az ilyen helyzet vagy véletlen eredménye vagy arra utal, hogy valamilyen szilárdfázisbeli mozgás átlagolja a két komponenset. Erre példa a fentebb bemutatott perfluórciklohexán spektruma (3.4 ábra), amelyben nem jelenik meg a kémiai árnyékolás anizotrópiája, mert az anyagban, lévén ún. plasztikus kristály, gyors, közel mindenirányú (izotróp) molekuláris mozgás van.

A 3.6d ábra egy MAS kísérlet tipikus eredményét mutatja, ahol a kémiai eltolódás anizotrópiájához képest a forgatási sebesség lassú, ezért forgási oldalsávok lépnek fel.

A porminták spektrumaiból azonban nem állapítható meg az árnyékolási tenzor helyzete a molekula koordináta rendszerében, erre csak egykristályok vizsgálata alapján van lehetőségünk.

3.4 A MAS és az MP eljárások összehasonlítása

MAS: minden lehetséges szilárdfázisú kölcsönhatást - a kvadrupól magokkal történő dipoláris kölcsönhatás és a feles spinű kvadrupól magok másodrendű kvadrupól felhasadásának kivételével, átlagol.

Ez utóbbiakat azért nem, mert ez a kölcsönhatás nem \mathbf{B}_0 -val azonos tengely körül zajlik, azaz míg a dipól-dipól hatások esetében a külső mágneses tér egy rögzített tengely és a két dipól (a dipólok) által meghatározott vektor mozog minden irányban közel azonos valószínűséggel e tengelyhez képest, addig a kvadrupól kölcsönhatás esetében az elektromos térgradiens tengelye a molekula mozgásával együtt mozog és mivel a MAS kísérlet által szimulált mozgás nem elégséges ennek a mozgásnak az utánzására is, ez a kölcsönhatás jelentkezni fog a spektrumokban.

Minden más esetben teljesen átlagol, de az átlagolás eredménye nem szükségképpen nulla (pl. a kémiai eltolódás anizotrópiája, CSA és a skaláris csatolás esetében az izotróp értékeiket veszik fel ezek a változók).

Multiple Pulse (MP): összenyomja a kémiai eltolódás skálát (pl. 1/3-ára a négypulzusos WAHUA kísérletben).

- Redukálja a homonukleáris dipól-dipól és kvadrupól kölcsönhatásokat.
- Izotróp skaláris csatolási állandókat szolgáltat, de nem törli a heteronukleáris dipól - dipól kölcsönhatásokat.
- Nem törli a kémiai eltolódás anizotrópiája miatt fellépő hatásokat, de a CSA mértékét is skálázza $1/3-1/2$ -mal.
- Hatásos módszer "bő" spinek kémiai eltolódás anizotrópiájának tanulmányozására.

3.5 Kombinált változatok: CRAMPS^{10,5} (Combined Rotation And Multiple-Pulse Spectroscopy)

Annak ellenére, hogy az MP kísérletek nem törlik a kémiai eltolódás anizotrópiája miatt fellépő sáv szélesedéseket, de hasonlóan a híg spinek szilárd fázisú spektrumaihoz (lásd később), ahol a heteronukleáris (elsősorban ^1H) lecsatolást kombinálják a MAS kísérlettel, "bő" spinek vizsgálatára, különösen hatékony eszközt jelentenek, ha a MAS technikával kombinálva alkalmazzuk őket.

Mivel mindkét kísérlet időfüggést vezet be, ügyelni kell arra, hogy ezek egymástól lényegesen eltérjenek, de ez általában teljesül, mivel a forgási sebesség τ_r lényegesen nagyobb mint az MP szekvencia ciklusideje.

Protonok esetén a kémiai árnyékolási anizotrópia kicsi, így alacsony forgási sebességek is elegendők. ^{19}F esetében más a helyzet¹¹, az effektív forgási sebességek azonban, szerencsére nagyobbak mint az igaziak, a fenn említett ún. skálázási tényező miatt.

(Ez azért van, mert a CSA redukálódik de a sebesség nem, viszont a kettő aránya határozza meg a forgási oldalsávok megjelenését, tehát a "visszaskálázáskor" kevesebb sáv jelenik meg mint az az igazi forgási sebesség alapján várható lenne.)

A PAMPER technika¹² (Phase- Alternated Multiple Pulses for Extended Resolution) minden további nélkül alkalmazható a szén detektálás alatt, ez a MAS-sal együtt biztosítja a jó felbontású spektrumot. Továbbá a keresztpolarizáció (CP, lásd alább) is alkalmazható az érzékenység növelése érdekében.

Természetesen ebben az esetben nem kell "ablak" a szekvenciában, hiszen nem proton detektálás történik. Az eljárásnak megvan az az előnye is, hogy megmaradnak a skaláris C,H csatolások. Létezik már a kétdimenziós változata is, ami a folyadékfázisú kísérleteknél megismert "J-resolved" spektrummal analóg spektrumot szolgáltat.

Irodalom:

1. (a) E.R.Andrew, **Progr. NMR Spectrosc.** 8, 1 (1971)
(b) W.B.Blümich, H.W.Spiess, 27, 1655 (1988) **Angew.Chem.Int.Ed.Eng.**
2. J.S.Waugh, L.M. Huber V.Haeberlen, **Phys.Chem.Lett.**, 20,180 (1968)
3. **MREV-8:** (a) P.Mansfield, **J.Phys.**, 4, 1444 (1971) (b) V.K.Rhim, D.D.Elleman, R.W.Vaugan, **J.Chem.Phys.**, 58, 1772, (1973) és (c) 59, 3740 (1973)
4. **BR-24:** (a) B.C.Gerstein, **Phyl. Trans.Roy.Soc.Lond.**, A299, 521 (1981)
(b) D.P.Burum, W.K.Rhim, **J.Chem.Phys.**, 71, 444 (1979)
5. B.C.Gerstein, **Phyl. Trans.Roy.Soc.Lond.**, A299, 521 (1981)
6. J.D.Ellett, U.Haeberlen, J.S.Waugh, **J.Am.Chem.Soc**, 92, 411 (1970)
7. R.G.Griffin, J.D.Ellett, M.Mehring, J.G.Bullitt, J.S.Waugh, **Chem.Phys.**, 57, 2147 (1972)
8. (a) C.A.Fyfe: **Solid State NMR for Chemists**, Guelph, C.F.C.Press, 1983. p.154.
(b) C.A.Fyfe: **Solid State NMR for Chemists**, Guelph, C.F.C.Press, 1983. p.165.
9. **Proteinek** : A.E.Derome, S.Bowden, **Chem.Rev.**, 91, 1307 (1991)
10. **CRAMPS** eljárás:
(a) U.Haeberlen, J.S.Waugh, **Phys.Rev.**, 175, 453 (1968)
(b) L.M.Ryan, R.E.Taylor,A.J.Paff, B.C.Gerstein, **J.Chem.Phys.**, 72, 508 (1990)
11. **¹⁹F**: R.K.Harris, P.Jackson, **Chem.Rev.**, 91, 1427 (1991)
12. **PAMPER** technika: P.Mansfield, D.Ware, **Phys.Rev.**, 168, 318 (1968)

4. "Híg spinek" (pl. ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N , ^{119}Sn , stb.) nagyfelbontású szilárdfázisú NMR vizsgálata: a CP/MAS kísérlet

Itt a spinek „hígulása” a legfontosabb tény, ez játsza a döntő szerepet a homonukleáris dipól-dipól kölcsönhatások eltávolításában és ezzel a spektrum minőségének javításában. Ide tartozik az egyébként 100 %-os előfordulású ^{31}P is, ez utóbbi persze csak azért "híg", mert általában kevés van belőle egy molekulában, így homonukleáris dipól-dipól ^{13}P - ^{31}P csatolás csak ritkán lép fel.

A legerősebb heteronukleáris dipól hatás, a protonokkal való csatolás, ez, bár igen jelentős a közvetlenül kötött atomok esetében (pl. ^{13}C - ^1H), hatékonyan megszüntethető szélessávú proton lecsatolással.

A protonok lecsatolásához általában ~50 kHz nagyságú lecsatoló térerő szükséges, ami komoly hőterhelésnek teszi ki a mintát és a mérőfejet. Mivel folyamatos besugárzást kell alkalmazni, a maximális akvizíciós idők (amely alatt a proton-lecsatolás végig be van kapcsolva) mindössze néhány tized másodperc lehet. Miután azonban a várható sáv szélesség ugyis 10-100 Hz körül van, a rövid akvizíciós idő nem jelent tényleges korlátot a felbontás szempontjából.

Marad ezek után a kémiai árnyékolási anizotrópia, CSA mint a spektrum képét szinte egyedül meghatározó kölcsönhatás. Ennek eltávolítására ebben az esetben is a MAS technikát alkalmazzák, de a forgatási sebesség ismert korlátai miatt, és persze az anizotróp hatás mértékétől függően, szinte mindig maradnak forgási oldalsávok a heteromag spektrumában. Ugyanakkor fel kell hívni a figyelmet arra a többletinformációra, amelyet a spektrum esetenként nyújt. Az oldatállapotban tapasztalt izotróp kémiai eltolódás érték az adott magnak a \mathbf{B}_0 térhez viszonyított összes beállításának megfelelő kémiai eltolódásnak az átlaga, ilymódon elveszik az a lehetőség, hogy megkülönböztessünk pl. egy a \mathbf{B}_0 térre merőleges állású C=O csoportot egy azzal párhuzamosan állótól.

Más szóval megszűnik a kémiai árnyékolás térirányú felbontása.

A szilárdfázisú minták spektrumaiban ez a térirányfüggés benne van, de valójában csak egykristályok és más részlegesen rendezett minták esetében határozható meg, ahol a molekula "saját" koordináta rendszere "fülönfogható" és tetszés szerint állítható, vagy magától beáll \mathbf{B}_0 -hoz képest.

Porminták esetén ez nem lehetséges, hiszen itt nincsenek kitüntetett irányok, mindenféle irányultság egyidejűleg van jelen. Kiszámolhatjuk azonban, mint már említettük, a forgási oldalsávok intenzitása, a forgatási sebesség valamint az izotróp eltolódási érték ismeretében az árnyékolás térbeli leírásához szükséges σ_{11} , σ_{22} és σ_{33} tenzorkomponenseket (lásd 8. fejezet). Egy adott környezetű mag esetén ez a három komponens ismerete gyakran többet mond mind az átlaguk. Számos esetben bebizonyosodott, hogy a szokásos és "kedvelt", a kémia eltolódás és a molekula valamilyen egyéb tulajdonsága közötti, korrelációk minősége javítható, ha nem $\sigma_{\text{átl}}$ -ot, hanem valamelyik térirányú komponenset vesszük figyelembe.

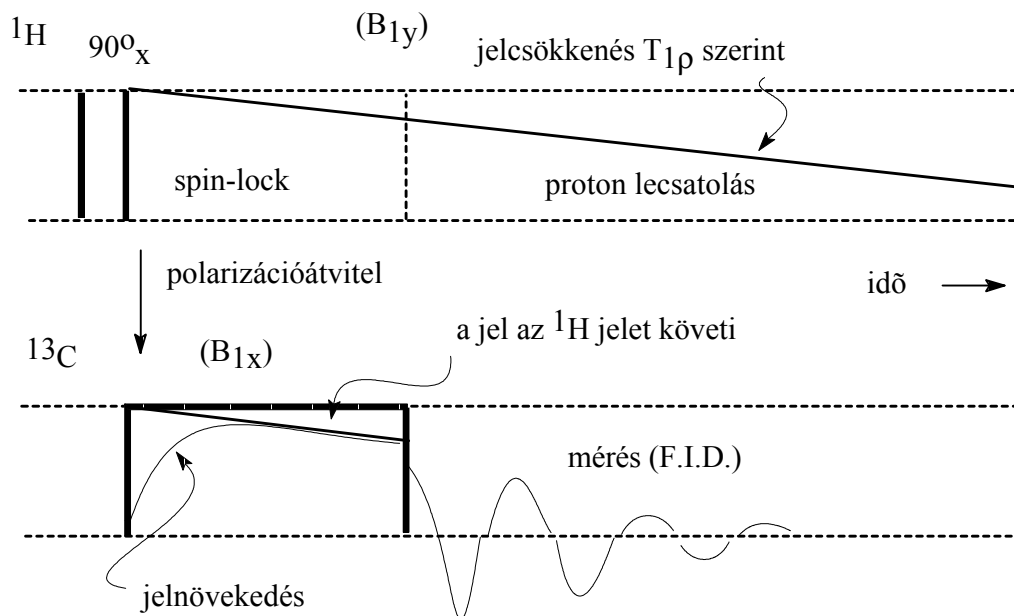
A „spinhígulásnak” van azonban egy komoly hátránya is, nevezetesen pl. a ^{13}C vagy ^{15}N esetében a mérés rendkívül alacsony érzékenysége, ezen némileg segít a keresztpolarizációs eljárás (Cross Polarisation)¹ ami egyben biztosítja a nagytererejű proton-lecsatolást is.

Az eljárás lényege: ha elérjük azt, hogy a proton és szén magok azonos fázisban, azonos sebességgel precesszáljanak, akkor közöttük energiacsere jön létre, ami a "magas" spinhőmérsékletű szénatomok számára energialeadást (azaz több szén mag kerül alapállapotba), ugyanakkor az "alacsony" spinhőmérsékletű protonoknak hőfelvételt jelent. Ez utóbbi azonban, tekintve a bő mag nagy hőtartalékát, nem okoz mérhető különbséget. A

kétféle mag fázis és "Larmor" koherenciája az ún. Hartmann-Hahn feltétel² teljesítésével érhető el.

$$\gamma_H B_H = \gamma_C B_C \quad \text{itt } B_H \text{ és } B_C \text{ a proton és szénmagok által érzékelt teret jelentik}$$

Ez az azonosság pl. az alábbi pulzus-szekvenciával biztosítható.



4.1 ábra Érzékenységnövelés keresztpolarizációval, CP a proton csatornában a 90°_x -es pulzust követi a spin-lock tér, ennek fázisa y. A híg mag (pl. ^{13}C) csatornájában a B_{1X} tér létrehozza az xy mágnesezettséget. A spin-lock terek megszűnte után történik a detektálás, amely alatt folyamatos proton lecsatolás van.

A proton csatornában a 90°_x -es pulzust követi a spin-lock tér², ennek fázisa y. A híg mag (^{13}C) csatornájában a B_{1X} tér létrehozza az xy mágnesezettséget. Folyamatos besugárzást alkalmaznak az adott mag Larmor frekvenciáján, amely tér erősebb a dipoláris csatolás vagy a kvadrupoláris kölcsönhatás terénél, de persze lényegesen gyengébb a sztatikus térnél. Időtartama alatt nincs precesszió B_{1X} körül, nem lép fel dipoláris „fázisvesztés”, azonban a dipoláris csatolás nem teljesen átlagolódik nullára, emiatt pl. spin-diffúzió lejátszódik. B_{1X} hosszát az adott térben létező proton relaxációs időállandó, $T_{1\rho}$ szabja meg.

A spin-lock terek megszűnte után történik a detektálás, amely alatt folyamatos proton lecsatolás van.

A folyamat termodinamikailag a következőképpen fogható fel³: az egyensúlyi proton mágnesezettséget a laboratóriumi koordináta rendszerben a Curie törvény adja meg:

$$M_0(H) = C_H B_0 / T_L$$

ahol $C_H = 1/4 \gamma_H^2 h^2 N_H / k$ azaz állandó, T_L pedig a környezet hőmérséklete.

² Az ún. spin-lock eljárás lényege a mágnesezettség egy adott tengely mellett tartása viszonylag hosszú ideig (innen jön a „zár” elnevezés) egy folyamatos rf tér, B_1 segítségével.

Ez a mágnesszettség megy át a forgó rendszerbe a spin-lock tér, B_1 csere-ideje alatt, természetesen itt már nincs egyensúly, hiszen $B_1 \ll B_0$. A helyzet a forgó rendszer spin-hőmérsékletével, T_S írható le:

$$CHB_0 / T_L = CHB_{1H} / T_S \quad \text{ahonnan } T_S = (B_1/B_0) T_1$$

A kezdeti állapotban a proton spin-hőmérséklet rendkívül alacsony (0.3 K), a szén pedig végtelen a forgó rendszerben, hiszen ott nincs szén mágnesszettség. Az együttforgás ideje alatt megindul a két hőmérséklet kiegyenlítődése. A felelős kölcsönhatás a dipól-dipól hatás, a "forró" ^{13}C magok gerjesztik a hideg ^1H -kat. Miután azonban a ^{13}C híg spin, a végső hőmérséklet gyakorlatilag T_S -sel (azaz a proton spinek hőmérsékletével) lesz azonos. Ezen a spin-hőmérsékleten a szénmágnesszettség értéke az alábbi:

$$M(^{13}\text{C}) = C_c (\gamma_H / \gamma_C) B_0 / T_L$$

ami pontosan négyszerese az eredeti értéknek. Ez azonban csak az egyik előnye a szekvenciának, valójában a folyamat következő lépése az, ahol a hosszú ^{13}C relaxációk megkerülhetők és ezáltal azonos idő alatt sokkal több gerjesztés végezhető. Ugyanis a szén energia szintek a a protonokkal való ismételt "kontaktusban" újra és újra feltöltődnek, tehát nem kell megvárni a lassú ^{13}C egyensúlyi folyamatot (*magyarán a szén relaxáció nem játszik szerepet*).

Elvileg több szén "beolvasó pulzus" is lefuthat az ^1H spin-lock tér ideje alatt, ennek tulajdonképpen csak az ^1H relaxáció (ez alatt azonban a forgó rendszerbeli relaxációs időt, $T_{1\rho}$ -t kell érteni, ami minél hosszabb kéne, hogy legyen hiszen addig van csak értelme a fáziskohereanciának amíg van jel) gátat szab. A gyakorlatban természetesen be kell iktatni egy relaxációs szünetet is a proton "reservoir" feltöltése érdekében, a spin-lock pulzuson kívüli időben ugyanis a lényegesen kisebb T_1 szerint relaxálnak a protonok.

A szokásos "érintkezési" vagy „keveredési” idők (contact time-nak hívják az angol nyelvű szakirodalomban) 0.5 és 5 ms között vannak. Fontos ezeket optimalizálni a vizsgálandó anyag forgó koordináta rendszerbeli relaxációs idejéhez (lásd 8. fejezet). Ezzel szemben a ciklusidőt a normál proton relaxáció T_1 szabja meg, hiszen akkor B_0 az érvényes tér. Azonban természetesen mindig fennáll a $T_1 \gg T_{1\rho}$ viszony.

Irodalom:

Polarizációátvitel (CP):

1. A.Pines, M.G.Gibby, J.S.Waugh, **J.Chem.Phys.**, 59, 569 (1973)
2. S.R.Hartmann, E.L.Hahn, **Phys.Rev.**,128, 2042 (1962)
3. R.H.Harris: **NMR Spectroscopy, A Physicochemical View**, Pitman Publ. Inc. London, 1983. p. 149.

CP/MAS kísérlet:

4. C.A.Fyfe: **Solid State NMR for Chemists**, Guelph, C.F.C.Press , 1983
5. E.O.Stejkal, J.M.Memory, **High Resolution NMR in the Solid State, Fundamentals of the CP/MAS**, Oxford Univ.Press, Oxford, 1994.

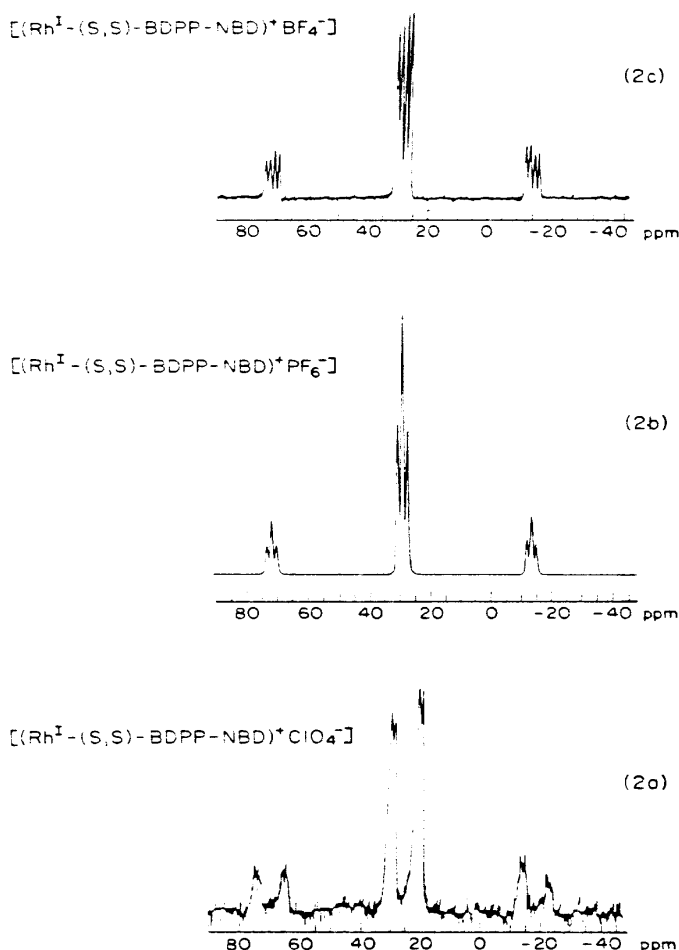
5. Fontosabb CP/MAS alkalmazások

Ma már az ismert alkalmazások száma rendkívül nagy, elég csak a polimerkémiai, üveg- és zeolitkutatásbeli, biológiai (proteinek, lipidek, stb) rendszerek, heterogénfázisú reakciók és heterogénkatalízisbeli és fémorganikus kémiai alkalmazásokra gondolni. Mi most elsősorban ezen utóbbi területről említünk meg néhány korábbi példát és mutatunk be két-három újabb eredményt a teljesség igénye nélkül. Ezután megemlítünk néhány egyéb alkalmazást is, de csak nagyon röviden.

5.1 Fémorganikus kémia^{1,2,3}

Elsőként említendő Maciel és munkatársainak összefoglaló közleménye^{4b}. A cikk kétfogú foszfin ligandumok Rh(I) dién komplexeinek szilárd és folyadékfázisbeli eredményeit hasonlítja össze. Ebben van szó az átmenetifém komplexek ^{31}P CP/MAS vizsgálatáról is. Gobetto hasonló témájú összefoglalója elsősorban a másodrendű kvadrupól kölcsönhatásokat elemzi⁵. Hawkes és munkatársai vaskarbonil komplexeket vizsgáltak és javaslatuk szerint σ_{33} értékében tükröződik elsősorban a hidban lévő karbonil csoportok aszimmetriájának mértéke⁶. S.Aime és munkatársai ciklopentadienil karbonil komplexek szilárdfázisbeli mozgásait és azok energiagátjait követték az ^1H relaxációs idők hőmérsékletfüggésén és ^{13}C CP/MAS spektrumokon keresztül⁷.

A királis kétfogú foszfin ligandumokat tartalmazó Rh-dién komplexek tanulságos példákat szolgáltatnak a szilárd fázisban tapasztalható jelenségekre⁸. A ^{31}P CP/MAS spektrumokban minden esetben két foszforjelet kapunk, annak ellenére, hogy oldatfázisban a molekulák C_2 szimmetriát és ennek megfelelően egyetlen foszforjelet mutattak (5.1a ábra). A jelenség magyarázata a szilárd fázisban gyakorta tapasztalt alacsonyabb szimmetriában keresendő.



5.1a ábra

[Rh-biszfoszfin-dién]+
komplexek

^{31}P CPMAS
spektrumok⁸

(2a), (2b) és (2c) csak
az ellenionban
különböznek.

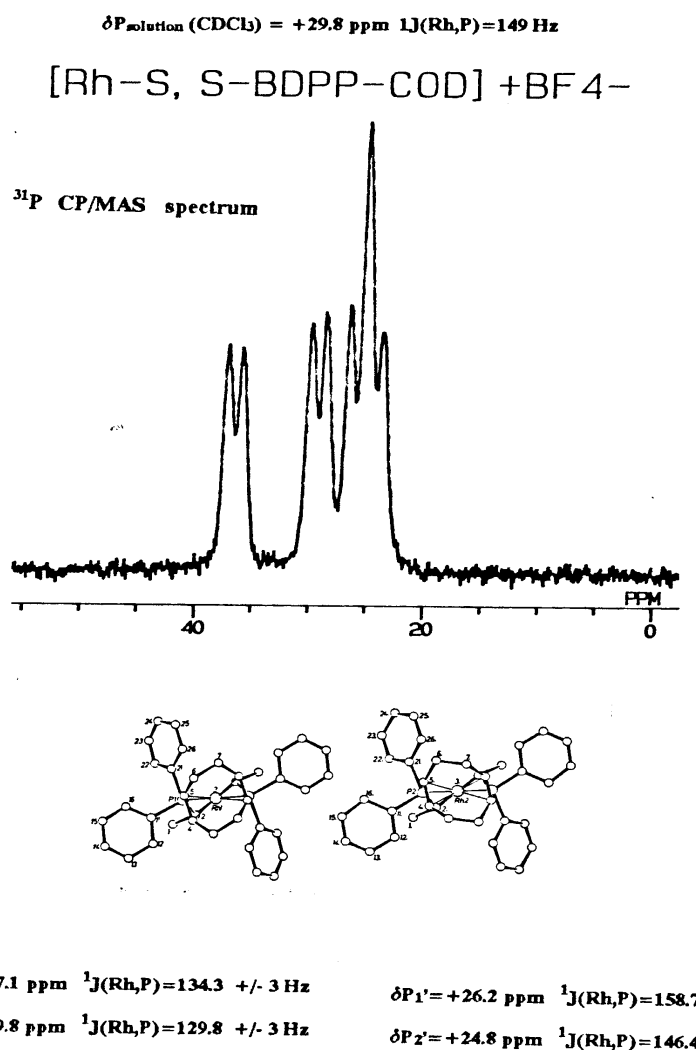
Biszfoszfin=S,S-2,4-
bisz (difenilfoszfino)-
pentán (BDPP),

Dién=norborna-dién
(NBD).

Forgatási sebesség
3.5 kHz, keveredési
idő 1 mszekundum.

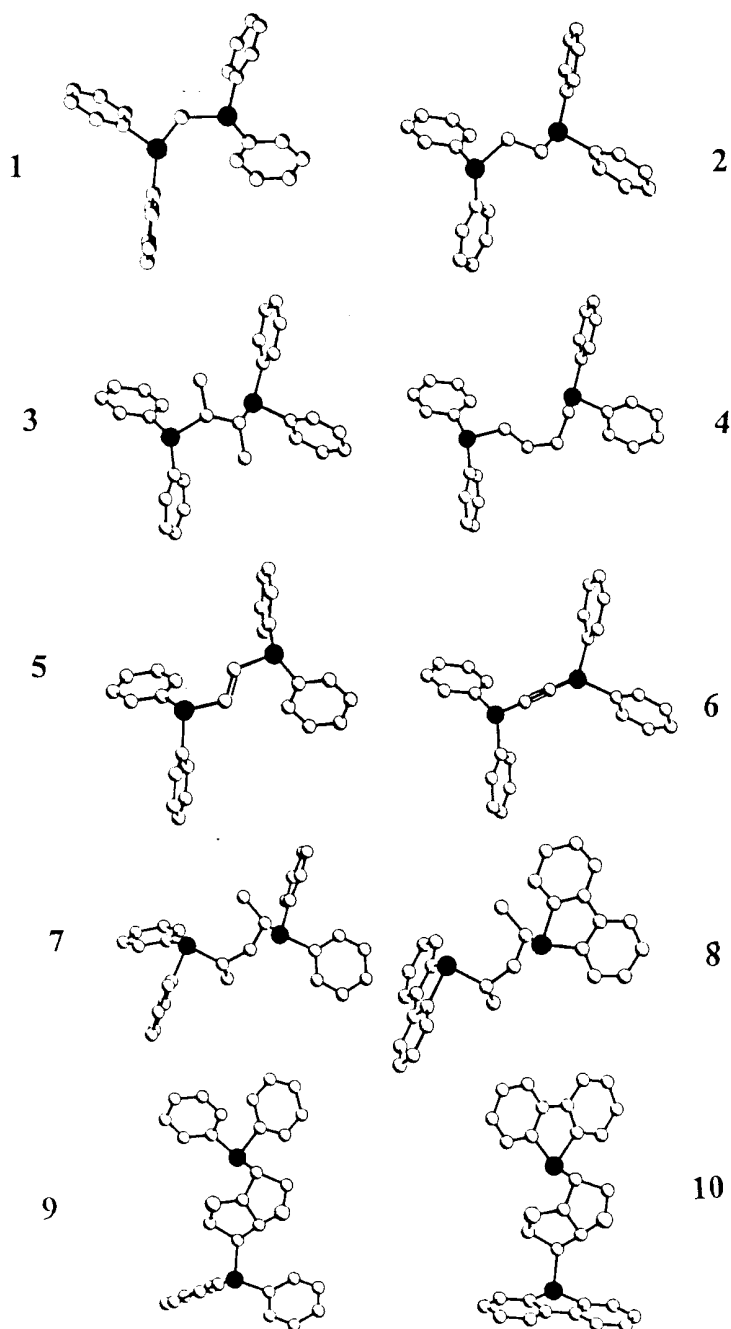
Figyelemreméltó az is, hogy a csak ellenionban különböző molekulák CPMAS spektruma lényeges eltérést mutatott (5.1a-c ábrák), megjegyzendő, hogy az ellenion minősége általában nem okoz észlelhető változást az oldatfázisbeli felvételeken.

Gyakran előfordul, hogy a kristály egységcellája nem egy, hanem több eltérő molekulát tartalmaz, ilyen esetben a szilárd fázisú spektrumban is több sáv jelenik meg a kristályrácsban eltérő helyzetű foszforatomoknak megfelelően. Erre jelenségre jó példa az alábbi $[\text{Rh-S,S-BDPP-COD}]^+$ kationos komplex spektruma, amely esetben az egykristályfelvétel is alátámasztotta két némileg eltérő molekula létét az elemi cellában. Ezek csak a COD ligandum "csavartságának" irányában különböznek egymástól⁸.



5.1b ábra $[\text{Rh-S,S-BDPP-COD}]^+ \text{BF}_4^-$ komplex ^{31}P CP/MAS spektruma⁸ és egykristály-szerkezete, összesen négy foszforjel van a spektrumban (kettő átfed) a két eltérő molekulának megfelelően, ezekben, mint látható, erősen eltérnek a Rh-P csatolási állandók is. (COD=1,5-ciklooktadién)

Királis (3,7,8,9 és 10 optikailag tiszta kristályainak) és akirális kétfogú foszfinok (5.2 ábra) CP/MAS spektrumait összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy míg az előzőekben mindig legalább két foszforjel jelentkezett, addig az akirálisokban az 1-es vegyület kivételével csak egy⁹.



5.2 ábra

A vizsgált királis (3,7,8,9 és 10) és akirális (1,2,4,5,6) foszfinok.

Molekuláris mechanikával energia-optimalizált szerkezetek.

Alkalmazott programok:

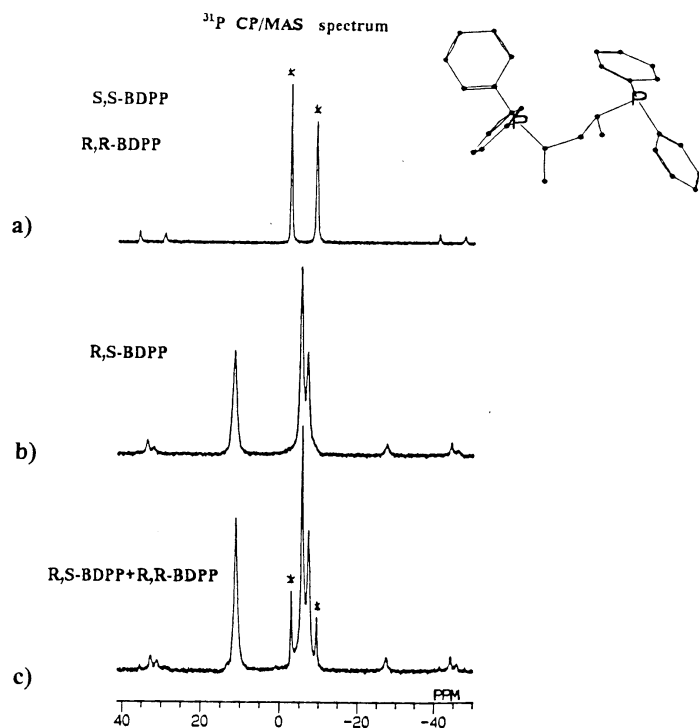
PCMA/
PCMODEL

rajz: PLUTO

Amennyiben az optikailag tiszta forma és a racém kristályai különböznek, úgy a kettő eltérő spektrumot fog adni szilárd fázisban, ilymódon lehetőségessé válik az optikai tisztaság meghatározása is (5.3 ábra). Hasonlóan a fenti Rh komplexhez a racém (R,S)-BDPP kristály elemi cellája feltehetően két eltérő molekulát tartalmaz, ezért tapasztalunk egy 1:2:1 arányú hármas jelet.

Egy további figyelemreméltó sajátossága ezeknek a spektrumoknak az a tény, hogy a két foszforjel különbsége váratlanul nagy (kb. 15 ppm szemben a szokásos 5-7 ppm-es értékkel), különösen szembeötlő ez a gyakorlatilag merev molekulák esetében (5.4 ábra), ahol a kristályrácsban lévő molekulák csak a PPH₂ csoportok relatív térhelyzetében különbözhetnek egymástól. A jelenség lehetséges magyarázata az azonos foszforatomhoz kapcsolt fenil gyűrűk gyűrűáramai által keltett lokális terek szuperpozíciója.

5.3 ábra

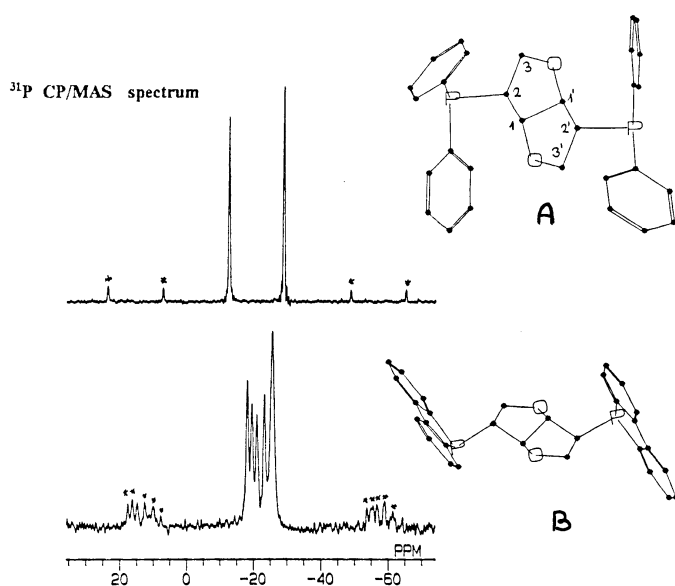


**³¹P CP/MAS
spektrumok⁹**

a) optikailag tiszta
(S,S)-BDPP

b) racém
kristályból
készült felvétel
(R,S)-BDPP

c) egy tiszta
antipód és a racém
elegy keverékéből
kikristályosodott
anyagról készült
felvétel.



5.4 ábra

**³¹P CP/MAS
spektrumok⁹**

A=(9) B=(10)

10 feltehetőleg
több eltérő
molekulát
tartalmaz az
egységcellában.

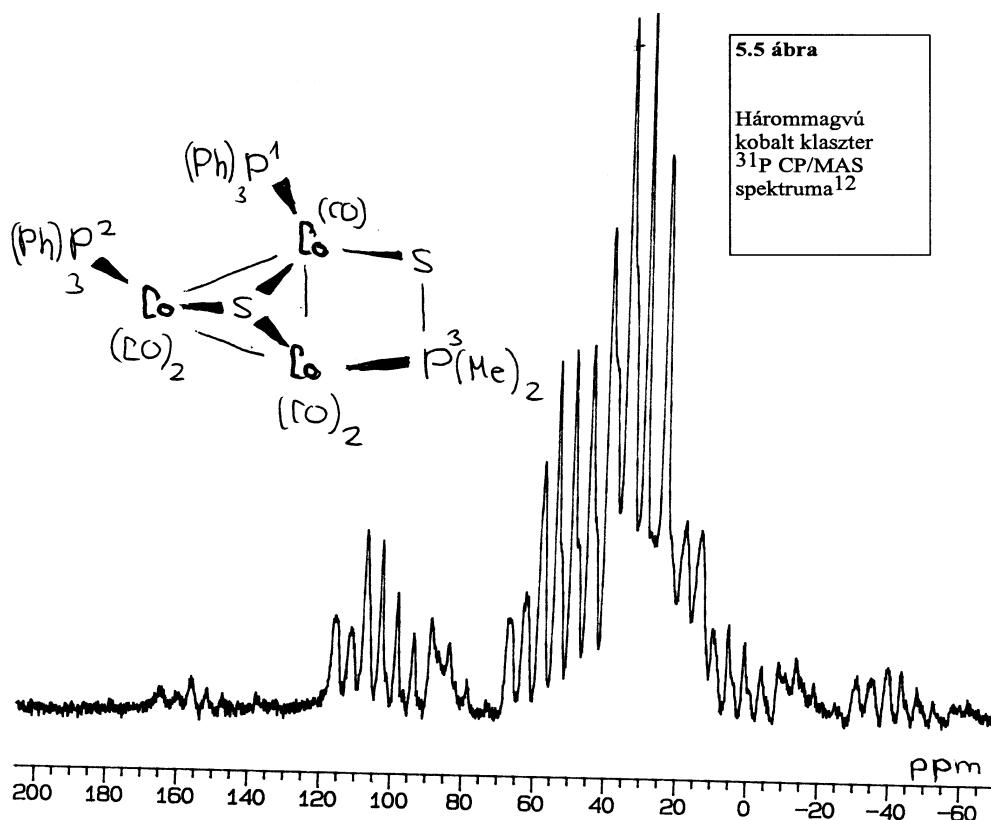
(A csillaggal jelölt
vonalak forgási
oldalsávok.)

A fémorganikus kémiában gyakori kvadrupól magok (^{59}Co , ^{63}Cu , stb.) esetenként hatással vannak a molekulában lévő egyéb magok spektrumaira is (lásd 7. fejezet). A másodrendű kvadrupól kölcsönhatásoknak az $I=1/2$ -es spinű magokra (^{31}P , ^{13}C) való átvitelére jó példák az alábbi kobalt vegyületek illetve kobalt klaszterek¹⁰.

Egy szokásos NMR kísérletben, ahol B_0 általában 1 - 12 Tesla között változik (ami kb. 5-600 MHz-nek felel meg) a kémiai árnyékolás anizotrópiája és a dipól- dipól kölcsönhatások kb. 100 kHz nagyságúak, az indirekt (skaláris) csatolás anizotrópiája pedig ezeknél is nagyságrendekkel kisebb.

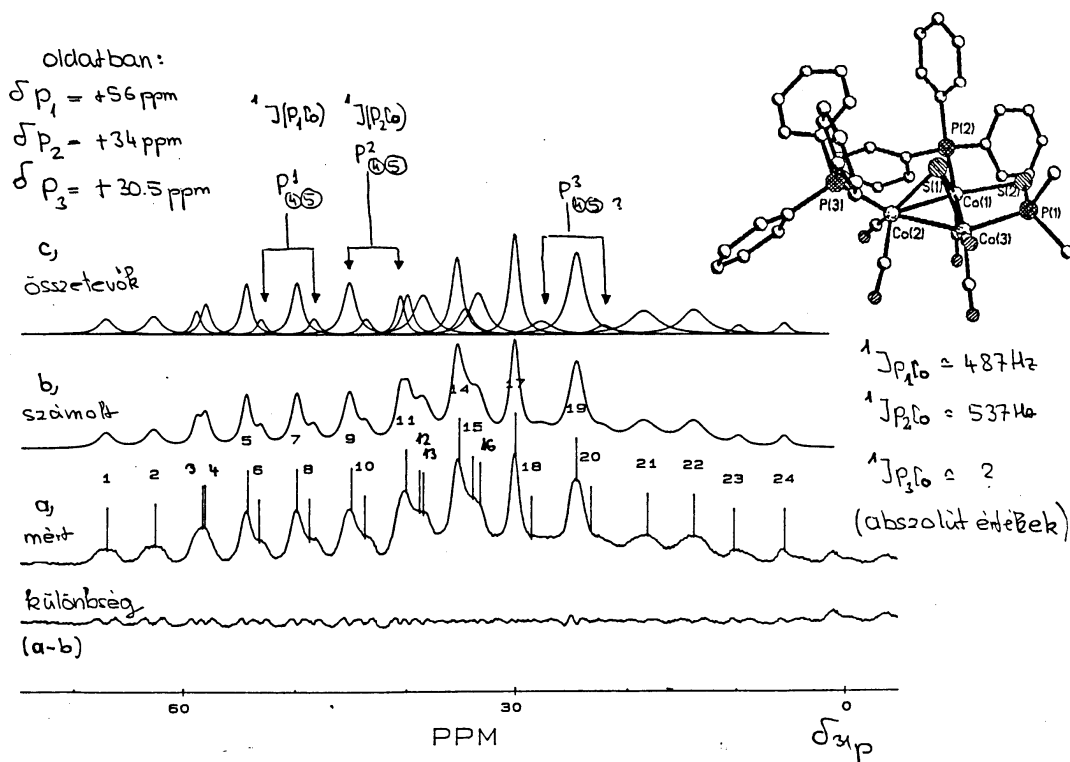
Nem igaz azonban ez a kvadrupoláris kölcsönhatásokra, amelyek többszáz MHz nagyságúak is lehetnek a kérdéses magtól és annak környezetétől függően. Ennek következtében nem érvényes a "magas térerejű közelítés", ami azzal a következménnyel jár, hogy olyan kifejezéseket is figyelembe kell venni a dipól-dipól kölcsönhatások leírásánál, amelyek szögfüggése nem $(3\cos^2\theta-1)$, ezért ezek nem teljesen törlődnek, csak "skalázódnak" a mágikus szöggel történő gyors forgatás (MAS kísérlet) következtében.

Ezek a nem nullára átlagolt dipoláris hatások közvetítik a másodrendű hatásokat a kvadrupól maghoz közvetlenül kötött $1/2$ -es spinű magok (^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn , stb.) vonalaira is, ezen magok jeleinek szabályos felhasadását eltorzítják és ezáltal megnehezítik vagy lehetetlenné teszik a skaláris csatolási állandó meghatározását a spektrumból, ami szilárdfázisú felvétel egyik igen hasznos sajátossága, hiszen oldatfázisú spektrumokból csak kivételesen kaphatjuk meg egy kvadrupól mag és a hozzá kötött $1/2$ -es mag közötti csatolási állandó értékét, legalább is közvetlenül.



5.5 ábra

A magyarázat a kvadrupól és 1/2-es spinű mag közötti dipól-dipól kölcsönhatás, amely szilárd állapotban nem átlagolódik nullára, és ezért közvetíti ezeket a másodrendű hatásokat a 1/2-es spinű mag jelére is. (Emiatt a jelenséget néha maradék dipoláris csatolásnak is hívják.) Ráadásul, az indirekt (skaláris) csatolás anizotrópiája is felléphet, amely teljesen hasonlóan viselkedik mint a dipoláris csatolás, a helyzet tovább bonyolódik, ha a dipoláris tenzor és a skaláris csatolási tenzor fő tengelyei nem azonosak¹¹.



5.6 ábra A $Co_3(CO)_7S(SPM_2)$ klaszter kísérleti ^{31}P CP/MAS spektruma¹⁰ (a) a feltételezett sávok alapján számolt spektruma és (c) a számolt spektrum összetevői. (A 7/2-es spinű kobalttal való csatolás miatt minden foszforjel elvileg egy oktuplettet adna, de ezt módosítja a kobalt másodrendű kvadrupoláris hatása).

A bemutatott példa egy hárommagvú kobalt klaszterre ($Co_3(CO)_7S(SPM_2)$) vonatkozik. A spektrumból kivehető mindhárom foszforjel vonala, amelyek mindegyike egy 7/2-es spinű kobalttal csatol, ezért nyolc vonalat ad, de ezeken is egyrészt némi másodrendű átrendeződések vannak, másrészt át is fednek, ezért a foszfor - kobalt csatolási állandók nem mindegyike határozható meg a spektrumból. (5.6 ábra)

A sávrendszer dekonvolúciója segítségével mindazonáltal megállapítható volt, hogy a P_1 foszfor esetében (56 ppm) a $^{31}P-^{59}Co$ csatolási állandó értéke $487 \pm 20 \text{ Hz}$, míg a P_2 esetében (34 ppm) értéke $537 \pm 20 \text{ Hz}$. Ugyanakkor a P_3 foszfor esetében, mivel az átfedések miatt a sávhozrendelés bizonytalan, nem volt lehetséges meghatározása.

Irodalom:

1. R.K.Harris, A.Seald, *Magn.Res.Chem.*, 25, 1058 (1987)
2. A. Yamasaki, *Coord.Chem.Rev.*, 109, 107 (1991)
3. J.A.Davies, S.Dutremez, *Coord.Chem.Rev.*, 114, 201 (1992)
4. (a) J.A.Davies, S.Dutremez, *Coord.Chem.Rev.*, 114, 61 (1992) (b) G.E.Maciel, D.J.O'Donnell, R.Greaves, *Adv.Chem.Ser.*, 196, 389 (1981)
5. R.Gobetto, *Materials Chemistry and Physics*, 29, 221 (1991)
6. G.E.Hawkes, K.D.Sales, L.Y.Lian and R.Gobetto, *Proc.Roy.Soc.Lond.*, A 424, 93 (1989)
7. S.Aime, L.Cordero, R.Gobetto, G.Szalontai, *Spectrochim.Acta*. Vol. 49A, 1307 (1993)
8. G.Szalontai, J.Bakos, S.Aime, R.Gobetto, *J.Organomet.Chem.*, 463, 223 (1993)
9. G.Szalontai, J.Bakos, S.Aime, R.Gobetto, *Solid State NMR*, 2, 245 (1993)
10. G.Szalontai, R.Gobetto, S.Vastag, L.Markó (nem közölt adatok)
11. R.K.Harris and A.C.Olivieri, *Progr. in NMR Spec.* 24, 435 (1992)

5.2 Polimerkémiai alkalmazások^{1,2,3}.

Értelemszerűen az alkalmazások döntő többsége ^{13}C munka, és ezen belül is CP/MAS felvétel. Ez utóbbival kapcsolatban gyakran felmerül a spektrumok mennyiségi értelmezésének kérdése. A polarizációátvitel, mint arról már szó volt, általában nem azonos mértékű az összes jelenlévő magra, emiatt a spektrumban megjelenő vonalarányok meglehetősen torzák is lehetnek, a problémára és a lehetséges megoldásokra a 8. fejezetben térünk vissza.

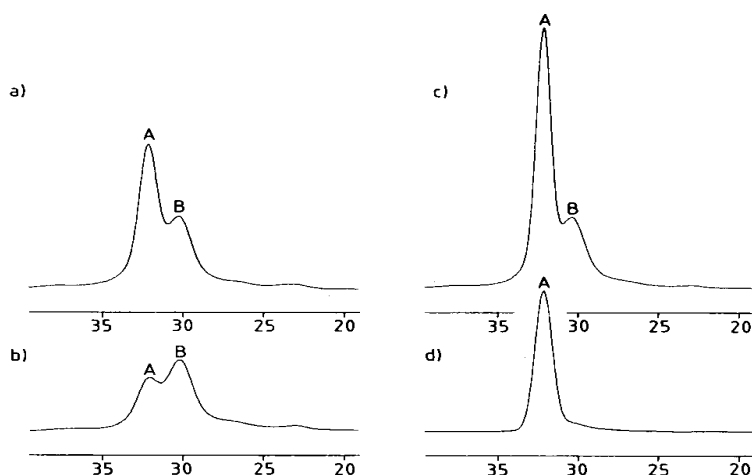
Az oldhatatlan polimer hálók vizsgálata az egyik legfontosabb ipari alkalmazás, ezen belül is elegendő a zománcok égetésére, a szénszálak ellenőrzött hőbomlására, felületi bevonatok készítésére és nem utolsósorban epoxigyanták kezelésére hivatkozni.

A spektrumban tükröződő fizikai tulajdonságok: szerencsére a minták számos fizikai tulajdonsága befolyásolja a spektrumban megjelenő vonalak kémiai eltolódását, sávalakját és relaxációs viselkedését. Ezeket vesszük sorba, igen röviden, a következőkben.

Konformáció: az *intramolekuláris* hatások miatt kialakuló konformerek és/vagy az eltérő takticitások jelentős kémiai eltolódáskülönbségeket indukálnak, ezek általában jól is érzékelhetőek a spektrumokban. Ebbe a kategóriába tartozik a polimorfia jelensége is, amelynek kimutatására kiválóan alkalmasak a szénspektrumok. Más a helyzet az *intermolekuláris* kölcsönhatásokkal, ezek lényegesen kisebbek, ezért a spektrum felbontása gyakran nem elegendő azonosításukra.

Amorf és kristályos részek kimutatása egymás mellett: miután a kétféle tartományban a konformáció, a mozgékonyság és rendezettség jelentősen különböznek egymástól ezek tükröződnek a spektrumban is. Különböznek kémiai eltolódásban is (1-3 ppm), de lényegesebb a vonalszélességbeli illetve relaxációs időbeli eltérés. A kristályos részeket viszonylag éles vonalak és jó CP hatásfok jellemzi, az amorf rész éppen ellenkezőleg viselkedik, rendkívül rövid T_1 idők jellemzik. Ennek alapján elérhető a kísérleti körülmények

változtatásával, hogy a spektrumban szinte csak az egyik vagy a másik komponens jelenjen meg.



5.2.1 ábra A felvételi körülmények hatása a polietilén CP/MAS spektrumára¹. A kristályos (tisztán transz, A) és az amorf módosulat (transz/gauche, B) eltérő jeleket ad. a), 90-fokos gerjesztő pulzus, 800 másodperc relaxációs szünet, valós intenzitások b), 90fokos gerjesztő pulzus, 4 másodperc relaxációs szünet, az amorf jel erősebb, c), keveredési idő 1 ezredmásodperc, aránytalanul erős a kristályos fázis jele, d), 20 ezredmásodperces proton spin-lock tér alkalmazása tisztán a kristályos fázis jelét szolgáltatja.

Elastomer részek: a fentiekhez hasonlóan a gumyszerű részek lényegesen gyorsabb longitudinális relaxációja gyakran lehetővé teszi szelektív észlelésüket is egyszerű 90° -os pulzusok alkalmazásával, sőt általában elégséges a folyadékfázisban használatos "alacsony" teljesítményű lecsatoló tér alkalmazása, mert a dipoláris kölcsönhatások redukálódnak a molekuláris mozgások hatására.

Polimer keverékek: amíg a különböző ^{13}C relaxációs idők ($T_1, T_{1\rho}, T_{\text{CH}}$) egy adott maghoz kötődnek, addig a protonok forgó koordináta rendszerbeli relaxációs ideje, $T_{1\rho}$ inkább egy adott térfogatra (~ 2 nm) vonatkozik. Ennek a térfogati átlagolódásnak az oka a protonok viszonylagos bősége és egymáshoz való közelsége. Emiatt ugyanis dipoláris csatolások révén energiacsere megy végbe közöttük viszonylag rövid idő alatt ($< 0,1$ ms), tehát az egyedi proton magokra vonatkozó relaxációs idők helyett egy átlagérték jelenik meg. A szén és proton relaxációs idők ezen különbsége teszi lehetővé keverékek azonosítását, ugyanis ha két polimer (A és B) keverékéről van szó, amelyek eltérő szénspektrumot adnak, akkor az egyes sávokra mért proton $T_{1\rho}$ értékek azonossága a két polimer teljes elkeveredését igazolja, míg mérhető eltérése izolált homogén A és B tartományok jelenlétére utal.

A proton $T_{1\rho}$ értékek mérése általában indirekt módon, változó keveredési idő mellett felvett ^{13}C CP/MAS spektrumok értékelésével történik.

Dinamika: mint láttuk hasznos információt kapni a molekuláris mozgásokra a longitudinális és tranzverzális relaxációs idők valamint az ún. relaxációs idő a forgó koordináta rendszerben ismerete alapján lehet. (Mérésükről a 2.3 és 6.6 -os fejezetekben esett szó.)

Alapvetően a vizsgálni kívánt mozgások frekvenciája dönti el, hogy melyik mérése célszerű, ugyanis míg T_1 esetében a Larmor frekvencia tartományába eső (MHz) mozgások járulhatnak hozzá a relaxációs szinthez, addig $T_{1\rho}$ esetében a lényegesen kisebb lecsatoló térnek megfelelően a 25 - 75 kHz tartományba esők. Polimerek esetében ez a tartomány különösen érdekes, mert egy polimer mechanikai tulajdonságait is ilyen frekvenciájú molekuláris mozgások határozzák meg.

A napjainkban már rutinszerűen alkalmazott kétdimenziós eljárások^{2,3} a kémiai cserék tanulmányozásán túlmenően számos egyéb korreláció meghatározását is lehetővé teszik. Ilyenek például a dipól-dipól csatolás és a kémiai eltolódás vagy a heteronukleáris kémiai eltolódás korrelációk, de ide sorolható a spin-diffúzió meghatározása is.

Összegezve az elmondottakat két olyan terület is van, nem beszélve az oldhatatlan minták mérésétől, ahol a CP/MAS alkalmazása lényeges előrelépést jelent. Az egyik, azok a kísérletek, ahol a kémiai szerkezet és a relaxációs viselkedés között kapunk összefüggést, a másik pedig a szelektív kísérletek területe, amelyek során a kísérleti paraméterek változtatásával elérhető, hogy a spektrumban csak bizonyos tulajdonsággal bíró összetevők jelenjenek meg, míg mások nem, ílymódon jelentősen egyszerűsödnek a spektrumok.

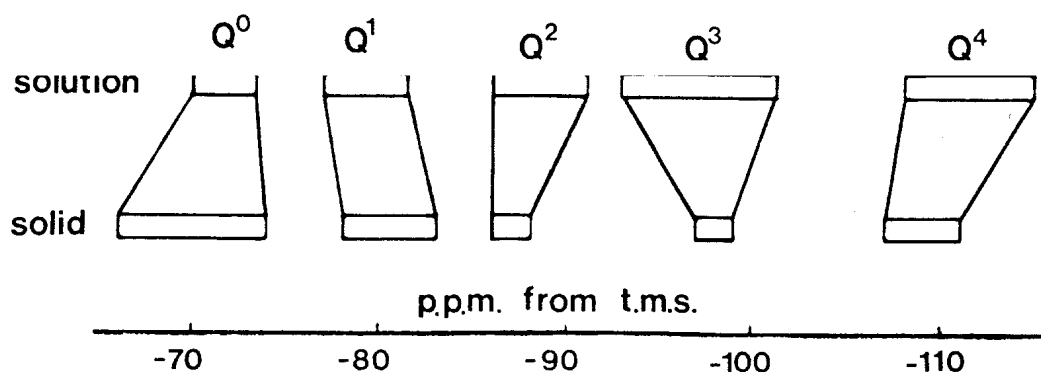
Irodalom:

1. R.Voelkel, **Angew.Chem. Int.Ed.Engl.** 27, 1468-1483 (1988)
2. B.Blümich, H.W.Spiess, **Angew.Chem. Int.Ed.Engl.** 27, 1655-1672 (1988)
3. K.Schmidt-Rohr, H.Wolfgang Spiess, **Multidimensional Solid State NMR and Polymers**, AP, London, 1994.

5.3 Szilikát-, zeolit- és heterogénkatalízis kémiai alkalmazások^{1,2,3}.

5.3.1 Szilikátok és zeolitok : ²⁹Si NMR.

Kémiai eltolódás: a növekvő polimerizációs fok növeli az árnyékolás mértékét ($Q_0 < Q_1 < Q_2 < Q_3 < Q_4$ ahol Q_0 az SiO_4 egységet jelenti), másrészt a növekvő alumínium helyettesítés viszont csökkenti az árnyékolás mértékét



5.3.1 ábra¹ Az eltérő szerkezeti egységekre jellemző kémiai eltolódás tartományok folyadék és szilárd fázisban

A koordinációs fok változása is lényeges eltéréseket okoz, az oktaédes hatos koordinációs fokú származékok igen erős eltolódást mutatnak az alacsonyabb frekvenciák (nagyobb terék) irányába (pl. SiO_6 -190 ppm). Négyes koordinációs fokú szilikátokra és aluminoszilikátokra azonban az egész tartomány mindössze kb. 70 ppm ((-) 60-tól - (-) 120-ig terjed TMS=0 ppm).

Az izotróp kémiai eltolódások mellett elvileg a spektrumokból kinyerhető anizotrópia és annak térkomponensei is fontos szerkezeti információkat hordoznak, azonban a jelenlegi helyzet azt mutatja, hogy az anizotrópia mértéke és jellege valamint a szerkezet között nincs egyszerűen értelmezhető összefüggés.

Sávintenzitás: általában arányosak a jelenlévő magok számával, a relatív Si atomszámok mindenképpen kinyerhetők, de figyelemmel kell lenni az esetleg erősen eltérő relaxációs időkre.

Sávszélesség: kristályos nagy rendezettségű anyagokban éles csúcsokat kapunk (0,2 - 3 ppm), amorf anyagok, olvadékok, üvegek esetében viszont a sávszélességek elérhetik a 20 ppm-et is.

Lehetséges okok²:

(a) a leggyakoribb magyarázat az izotróp eltolódási értékek szóródása szerkezeti rendezetlenség vagy távolabbi alumínium helyettesítés miatt.

(b) nem teljesen kiátlagolt dipoláris kölcsönhatások ¹H vagy kvadrupól ²⁷Al magokkal, a fő forrás az abszorbált víz, hiszen valamilyen mértékben ez mindig jelen van. Emiatt a proton-lecsatolt spektrumok felbontása általában némileg jobb, de az eltérő NOE hatások miatt mennyiségi értékelésre kevésbé alkalmas. A csatolás az alumínium magokkal általában nem befolyásolja a spektrumot, az ún. maradék másodrendű kvadrupoláris hatások csak a közvetlenül kötött magok között mérhetőek és csak viszonylag alacsony térerő (< 4 T) esetén. Kimutatták azt is, hogy zeolitokban a csökkenő alumínium jelenlét jelentős

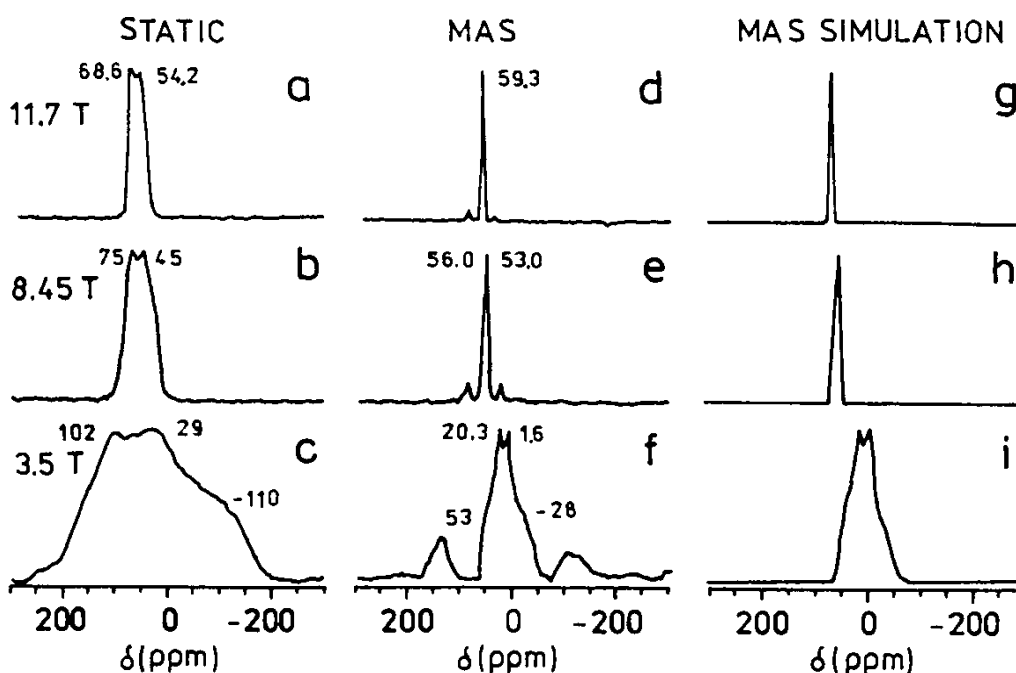
felbontásnövekedést okoz, mások szerint⁴ viszont ez a javulás elsősorban a hőkezelés miatt fellépő szerkezeti hibák eltűnésének köszönhető.

(c) paramágneses anyagok mint szennyezők jelenléte a mintában, ez igen jelentős sávszélesedést okozhat, sőt a sáv teljesen el is tűnhet, különösen magas Fe^{2+} , Cu^{2+} vagy Ni^{2+} ionkoncentráció esetén.

Relaxációs idők: általában a T_1 idők meglehetősen rövidek (1-5 ms-tól 20-60s-ig terjednek), de adódtak rendkívül hosszú értékek is (5000 s). A domináns mechanizmust illetően megoszlanak a vélemények, de legvalószínűbbnek az tűnik, hogy a zeolitban lévő molekuláris (paramágneses) oxigén felelős elsősorban az időnként meglehetősen rövid T_1 időkért.

Skaláris csatolások: gyakorlatilag nem észlelhetőek, túlságosan kis értékűek az elérhető vonalszélességekhez képest.

^{27}Al NMR: mint kvadrupól mag ($I=5/2$) viselkedése lényegesen eltér a szilíciumétól, ezekről a vonatkozásokról általánosságban a 7. fejezetben lesz szó. Egyébként az alumínium-27 két okból is kellemes mag NMR-es szempontból, egyrészt mivel 100 % -os természetes bőségű, másrészt gyors relaxációja miatt. Mivel a spektrumban gyakran ún. másodlagos kvadrupól hatások is fellépnek, emiatt célszerű a lehető legmagasabb térerőn és nagy forgási sebesség mellett felvenni a spektrumokat. A kiválasztott példa az albit, az 5.3.2 ábra sztatikus, kísérleti és számolt MAS spektrumait mutatja be különböző térerőkön.



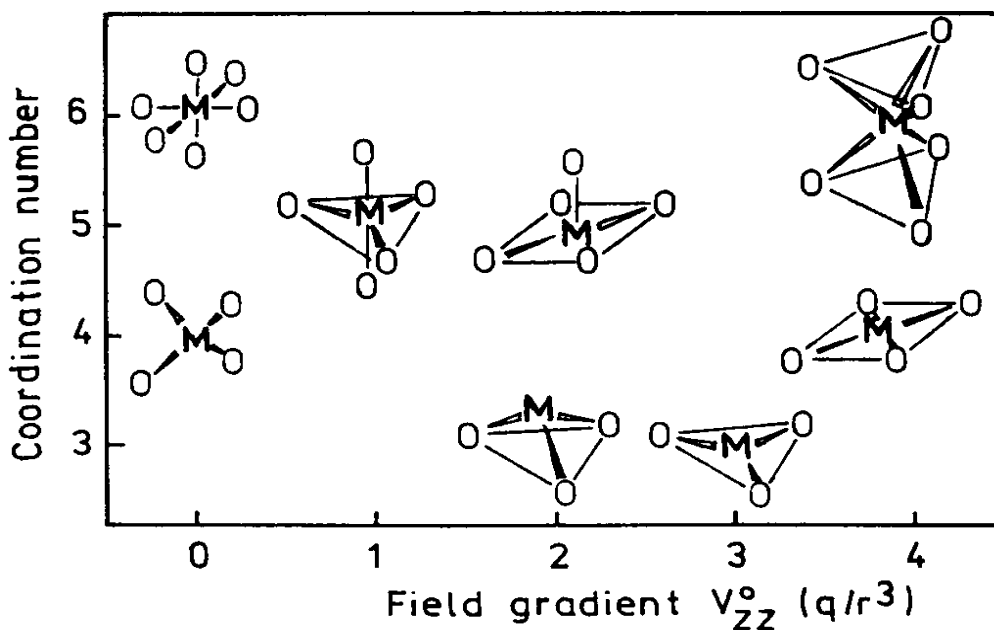
5.3.2 ábra^{2a} Az albit nem-forgatott és MAS ^{27}Al NMR spektrumai különböző térerősség mellett felvéve. a, b és c álló spektrumok, d, e, és f kísérleti MAS spektrumok, g, h és i számított spektrumok.

Az ^{27}Al spektrumból kinyerhető információk: (a) a kvadrupól kölcsönhatás paraméterei (b) a kémiai eltolódás és (c) a sávinzenzítások.

(a) Kvadrupoláris csatolási állandó, χ és az aszimmetria paraméter, η : ezek a kísérleti és számolt spektrumok összehasonlításából meghatározhatóak, feltéve, hogy a kvadrupól hatások tükröződnek azokban. χ meghatározható a sztatikus spektrum sávfélértékszélességéből is a

$\Delta\nu_{1/2} = 18\chi^2/25\nu_0$ összefüggés alapján, az innen számolt érték elsősorban tengelyszimmetrikus esetekre igaz, ahol $\eta = 0$, de közelítőleg jó eredményt szolgáltat akkor is, ha ez a feltétel nem áll fenn.

Az adott magra mért χ értékében döntő szerepet játszik a mag által érzékelt elektromos térgradiens, EFG, ennek nagyságát viszont a mag körüli elektronpályák szimmetria viszonyai szabják meg. Az alábbi ábrán feltételezett MO_n szerkezetekre számolt EF gradienseket mutatunk be a koordinációs szám és a térszerkezet függvényében (a számítások azonos M-O kötéstávolságok és ligandumtöltések feltételezésével készültek).



5.3.3 ábra^{2b} MO_n szerkezetekre elméletileg számolt elektromos térgradiensek, EFG különböző szimmetriák és koordinációs számok mellett.

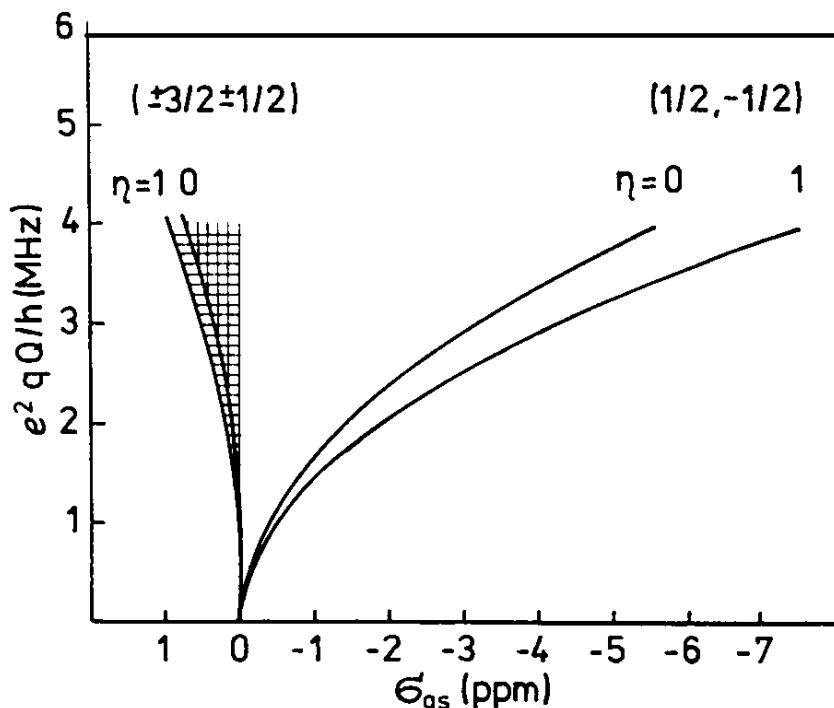
Mint látható, a köbös szimmetriájú szerkezetek esetén EFG értéke nulla, tehát ezek spektrumaiban nem fognak jelentkezni a kvadrupól hatások, azonban a tetraédes vagy oktaédes szimmetriától való még igen kismértékű eltérések is azok "életrekeléséhez" vezetnek. Miután a bemutatott szerkezetek n -szeres forgási tengellyel bírnak az aszimmetria paraméter, η nulla az összes esetben, a valóságban azonban ez nem mindig van így.

Mindezekből látható, hogy a kvadrupól kölcsönhatás paramétereiben érzékenyen tükröződnek a mag körüli töltéeloszlás kis változásai is, azonban az egyes paraméterek önálló hozzájárulásának meghatározása, tehát például a mag eredendő kvadrupól momentumának vagy az aszimmetria mértékének szétválasztása egyelőre nem megoldott.

(b) kémiai eltolódás: a gyakran fellépő jelentős mértékű másodrendű kvadrupoláris hatások miatt az izotróp érték nem olvasható ki közvetlenül a spektrumból, de a kvadrupól eltolódás, σ_{qs} számítható az alábbi összefüggés alapján,

$$\sigma_{qs} = \delta_{cg} - \delta_{iso} = -\frac{4}{15} 10^6 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \frac{x^2}{\nu_0^2}$$

itt δ_{cg} a sávrendszer súlyozott közepét jelöli (ez nem változik a kölcsönhatás következtében), a többi tényezőt már ismert. Az összefüggést grafikusán is megadjuk az 5.3.4 ábrán.

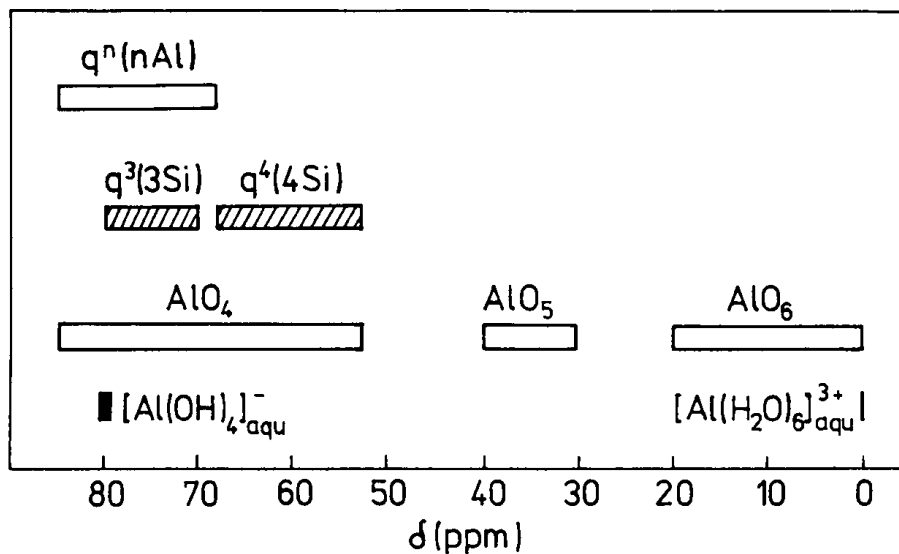


5.3.4 ábra^{2c} A központi és külső átmenetekre várható másodrendű kvadrupól eltolódás függése a kvadrupól csatolási állandótól és az aszimmetria tényezőtől. (11.7 T térerő esetén).

Látható a görbék alapján, hogy még viszonylag magas térerő esetén is jelentős mértékű eltolódás várható, amelynek mértéke kb. megfelel a szerkezeti változások okozta effektusok nagyságának, tehát mindenképpen korrigálni kell a spektrumból leolvasható δ_{CG} értékeket.

Lehetséges megoldások:

- Ha χ és η valahonnan megfelelő pontossággal ismertek, számolható az egyenlet alapján, ha nem σ_{qs} akkor becsülhető a MAS kísérlet vonalszélességéből az alábbi összefüggés segítségével $\sigma_{qs} = 0,85\Delta\nu_{1/2}$ feltéve, hogy a vonalszélességet alapvetően a kvadrupól kölcsönhatás szabja meg.
- A MAS vagy sztatikus kísérleti és számolt spektrumok összehasonlítása is szolgáltatja a keresett izotróp eltolódási értéket, de csak a 3-9 MHz -es χ tartományban, és ismét feltéve, hogy a vonalszélességet alapvetően a kvadrupól kölcsönhatás szabja meg.
- Különböző térerőkön nyert δ_{CG} értékek kivetítése jó eredményt ad kisebb χ tartományban is, de természetesen több felvételt igényel eltérő térerőkön, ami általában nem adott lehetőség.
- Miután a szélső átmeneteket lényegesen kevésbé érinti a hatás (lásd ábrát), azok súlypontja közel van a izotróp értékhez, feltétel, hogy ezek a külső átmenetek, vagy azok forgási oldalsávjai megjelenjenek a spektrumban.
- Olyan kétdimenziós eljárások alkalmazása, ahol az egyik dimenzióban a kvadrupól hatás a másikon pedig az izotróp kémiai eltolódás jelenik meg. Ez azonban meglehetősen időigényes eljárás.



5.3.5 ábra^{2d} Aluminátokban, aluminoszilikátokban és AlO_4 poliéderekben tapasztalt kémiai eltolódás-tartományok.

Ha a fenti eljárások valamelyikével sikerült meghatározni a pontos izotróp eltolódási értékeket a következő lépés azok értelmezése. A leglényegesebb hatás, hasonlóan a szilíciumhoz, a koordinációs szám változása (lásd 5.3.5 ábrát). A különböző speciestek jól különvált tartományokat adnak, amelyek lehetővé teszik a koordinációs fok egyértelmű azonosítását.

Ezekben a tartományokon belül azonban már lényegesen kisebb biztonsággal azonosíthatóak a egyéb szerkezeti hatások. Megjegyzendő, hogy aluminátokban, eltérően a szilíciumtól, nincs jelentős hatása a mért kémiai eltolódásra a kondenzációs foknak. Ugyanakkor aluminoszilikátokban, ahol a tetraéderez AlO_4 egységeket általában SiO_4 egységek kötik össze, a szilíciumhoz hasonló módon megkülönböztethetőek pl. a $q^3(3Si)$ és $q^4(4Si)$ egységek.

Megjegyzendő még, hogy ugyancsak aluminoszilikátokban lineáris korrelációt találtak az izotróp kémiai eltolódás és a Al-O-Si szögek között.

(c) sávintenzitás: két dolgra célszerű felhívni a figyelmet, egyrészt bizonyos Al vonalak a nagy χ értékek miatt olyan szélesek, hogy nem is jelennek meg a spektrumban, másrészt a központi átmenet átfedhet a külső átmenetekkel, ezért lényeges intenzitásváltozások lehetnek a spektrumban attól függően, hogy az rf pulzus milyen tartományt képes gerjeszteni. Csak igen rövid pulzusok ($\pi/12$) esetén várhatóak mennyiségileg helyes arányok az eltérő χ -val rendelkező Al helyekre vonatkozóan.

A ^{29}Si és ^{27}Al spektrumokból kinyerhető információk:

- a szerkezetileg különböző Si és Al magok száma,
- a Si és Al magok koordinációs száma,
- az SiO_4 tetraéderek helyi környezete,
- az Si/Al arány tetraéderez aluminoszilikát vázakban,
- rendezettség, tetraéderez csoportok (T-sites) száma,
- kristálytanilag nem azonos tetraéderez egységek, T sites,
- hidroxil csoportot hordozó Si atomok detektálása.

5.3.2 Adszorbeált molekulák NMR vizsgálata⁵

Ezek a molekulák (legalábbis a kisebbek) többnyire gázfázisban vannak, vagy legalábbis valamilyen viszonylagos mozgékonyással rendelkeznek, ennek megfelelően a spektrumok többnyire folyadékfázishoz hasonló tulajdonságokat mutat, ilyen értelemben nem is tartoznak szorosán a jegyzet témakörébe. Kivételek azok az esetek, ahol a kémiai árnyékolási anizotrópia értékek is mérhetőek a már nem izotróp mozgás miatt. Ilyenek előfordulhatnak (a) alacsony hőmérsékleten, (b) a vizsgált molekulához képest kisméretű üregek esetén és (c) a felületen mereven rögzített molekulák esetében.

Az esetek többségében a dolog természete miatt nem ^{29}Si vagy ^{27}Al magok vizsgálata történik, hanem ^1H , ^{13}C , ^{15}N vagy esetleg ^{129}Xe , miután ezek egyrésze nem tartozik a könnyen mérhető magok közé, gyakran szükséges izotópdúsítást alkalmazni. A protonmérések hatékonyságát korlátozza, hogy a kapott vonalszélességek meglehetősen nagyok elsősorban az erős homonukleáris dipoláris hatások miatt, de esetenként a jelenlévő paramágneses szennyezők hatása is számottevő.

Alkalmazások:

- Az adszorbeált molekulák mozgékonyságának vizsgálata, leggyakrabban ^2H NMR.
- A felület katalitikusan aktív helyeinek (pl. Broensted savhelyek) azonosítása. Pl. a ^{15}N kémiai eltolódások igen erős eltolódást mutatnak a protonálódás következtében.
- Felületi hibák, $\text{Si}(\text{OH})$ és $\text{Si}(\text{OH})_2$ helyek azonosítása.
- Ellenionok azonosítása zeolitokban: ^{23}Na , ^7Li NMR.
- Az üregek méretének tanulmányozása: ^{129}Xe NMR, csak a közelmúltban derült ki, hogy a ^{129}Xe kémiai eltolódások, sáv szélességek és relaxációs idők érzékenyek a környezetre is, így mérésekből az üregek, csatornák méreteire is lehet következtetni. Persze ezek gázfázisú mérések, szerencsére a mag érzékenysége viszonylag jó, különösen, ha némi túlnyomást alkalmazva megemelik a koncentrációt.
- Kémiai transzportfolyamatok követése.

Irodalom:

1. C.A.Fyfe, **Solid state NMR for Chemists**, CFC Press, Ontario, 1983, Chapter 7.
2. G.Engelhardt, D.Michael, **High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites**, John Wiley & Sons, Chichester, 1987 (a) p.136 (b) p.139 (c) p.140 és (d) p. 143.
3. (a) P.Granger and R.K.Harris (eds.) **Multinuclear Resonance in Liquids and Solids. Chemical Applications**, Kluwer Acad. Publ., NATO ASI Series Vol.322, Chapter XX. 1988.
(b) P.Granger and R.K.Harris (eds.) **Multinuclear Resonance in Liquids and Solids. Chemical Applications**, Kluwer Acad. Publ. NATO ASI Series Vol.322, Chapter XXIII, 1988.
4. J.Klinowski, **Chem.Rev.**, 91, 1459-1479 (1991)
5. J.B.Nagy, **NMR of Adsorbed Species and Surfaces** in Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids- Chemical Applications (eds. P.Granger, R.K.Harris) Kluwer Acad.Publ. Vol. 322. NATO ASIS Series. 1988. p. 371-292.

5.4 **Biológiai makromolekulák^{1,2}, peptidek³, fehérjék^{4,5,6}**

A várható kísérleti nehézségek ellenére igen jelentős az ilyen irányú alkalmazások száma, ennek oka elsősorban a spektrumokból hozzáférhető többlet ismeret (a folyadékfázisú felvételekhez képest) a szerkezetre és a dinamikára vonatkozóan. Természetesen számos olyan feladat van, amelyek eleve megkövetelik a szilárdfázis alkalmazását, gondoljunk csak az oldhatatlan molekulákra vagy az alacsony hőmérsékletű vizsgálatokra.

Szerkezet: a két legfontosabb szerkezetre vonatkozó paraméter, mint tudjuk, a kémiai eltolódás és a csatolás (skaláris vagy dipoláris). Szilárd fázisban többlet információt elsősorban a mérhető dipoláris csatolások adnak, mint tudjuk, ezekből magtávolságokat lehet meghatározni. Óriásmolekulákban jelentkező dipoláris csatolások azonban rendkívül bonyolulttá teszik a spektrumot, ezért, és a gyenge érzékenység miatt, szinte minden esetben szelektív izotópdúsítást kell végezni, hogy az adott, számunkra érdekes, magokra vonatkozó adatokat kinyerjük.

A kémiai árnyékolás térkomponenseinek meghatározása is gyakran lehetséges, értelmezésük azonban, megfelelő összehasonlító adatok hiányában, nem mindig egyszerű feladat.

Dinamika: szerencsére óriásmolekulák esetében többnyire azok a helyi mozgások maradnak meg szilárdfázisban, amelyek a kutatás számára fontosak. Ilyen mozgások jelenléte többféle módon igazolható, a mozgás teljes hiánya esetében a szimmetria teljes megszűnésével kell számolni, korlátozott mozgások korlátozott szimmetriát eredményezhetnek, stb. Egyébként pedig a spektrum jellege és a vizsgálati módszerek azonosak a folyadékfázisbeliekkel, technikai nehézségek adódhatnak azonban hőmérsékletfüggő mérések esetében pl. a stabil forgatási sebesség fenntartásában.

Kvadrupoláris magok sávalakjának tanulmányozása hasznos adatokat szolgáltat a jelenlévő mozgások jellegére is, elsősorban a ²H NMR spektrumok használata terjedt el erre a célra.

Megjegyzendő, hogy bizonyos időtartományokba eső mozgások kölcsönhatnak a spektrumokban jelenlévő hatásokkal, így pl. a heteronukleáris csatolással vagy a kvadrupoláris felhasadással, ami esetenként szokatlan relaxációs viselkedéshez vezethet.

Irodalom:

1. H.Saito, I.Ando, **Annu.Rep.NMR Spectrosc.**, 21, 209 (1989)
2. S.J.Opella, **Ann.Rev.Phys.Chem.**, 33, 533 (1982)
3. S.J.Opella, L.M.Gierash, **The Peptides**, 7, 405 (1985)
4. S.O.Smith, R.G.Griffin, **Ann.Rev.Phys.Chem.**, 39, 511 (1988)
5. K.Wüthrich **NMR of Proteins and Nucleic Acids**, Wiley, New-York, 1986.
6. A.E.Derome, S.Bowden, **Chem.Rev.**, 91, 1307 (1991)

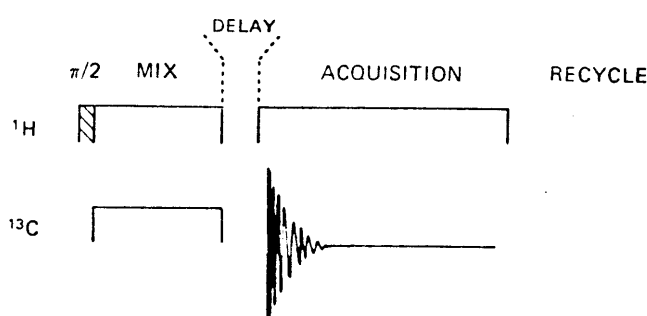
6. A CP/MAS kísérlet továbbfejlesztései

Az alapkísérlet továbbfejlesztései egyrészt azt célozták, hogy a folyadékfázisú mérésekben már rutinszerűen alkalmazott egyéb szekvenciák is átültethetők legyenek a szilárdfázisú mérés körülményei közé is, másrészt a szilárdfázisú spektrumok többetinformációinak, pl. CSA komponensek, kinyerésére szolgálnak. Annak ellenére, hogy a korlátozott felbontás, a sok forgási oldalsáv megjelenése vagy a gyenge érzékenység miatt bizonyos eljárások nem alkalmazhatók szilárd minták esetében, ma már meglepően sok egy- vagy kétdimenziós folyadékfázisú kísérletnek létezik a "szilárd" változata is.

6.1 Példák a dipoláris és skaláris csatolások okozta moduláció kihasználására

6.1.1 Protonmentes szénatomok detektálása

Gyakori igény pl. szén NMR spektrumok értékelésekor, hogy valamilyen módon egyértelműen azonosítani lehessen a kvaterner szénatomokat. A folyadékfázisú méréseknél vagy a skaláris csatolás által okozott modulációt használjuk erre a célra, vagy a polarizáció átvitel jelenségét, amely szintén az indirekt proton-szén csatoláson alapul. Ez a lehetőség azonban értelemszerűen nem létezik, ha szélessávú protonlecsatolással elnyomjuk a heteronukleáris skaláris proton-szén csatolásokat. Hasonló módon elnyomásra kerülnek az alapkísérletben a direkt dipól-dipól kölcsönhatások is, de Opella és Frey javaslata alapján a dipoláris kölcsönhatások mégis felhasználhatóak a kívánt célra¹. Mint tudjuk ezen hatások rohamosan csökkennek a kölcsönható dipólok távolságának növekedtével ($1/r^3$), ezért nagyságrendi eltérések vannak egy protonált és egy kvaterner szénatom között a jel x-y síkbeli szétterülésének sebessége tekintetében. Míg az utóbbi csak a távolabbi protonok gyengébb dipól-dipól kölcsönhatásainak megfelelő kis csatolásokat érzékel és így lassan terül szét a síkban, a protonált szén sokkal gyorsabban veszti el a fáziskoherenciát és ezzel a mérhető jel is gyorsan eltűnik. Amennyiben tehát a keresztpolarizáció befejezése és az



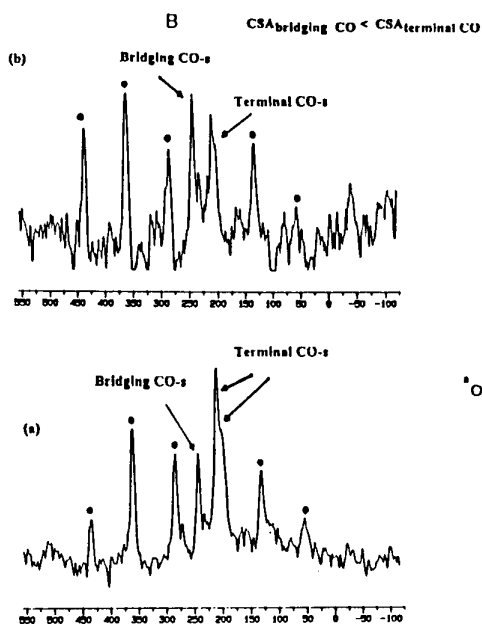
6.1 ábra

"Lyukas"
CP/MAS szekvencia
a kvaterner
szénatomok szelektív
észlelésére¹

A szünet (delay) hossza
10-50 μ szekundum

akvizíció megkezdése előtt egy rövid időre (10-50 μ s) kikapcsoljuk a protonlecsatoló teret, akkor FID-ből jórészt hiányozni fognak a protonált szénatomok, viszont csak sokkal kisebb mértékben csökkennek a protonmentes szénatomok jelei. Az alábbi példa² egy hárommagvú vaskarbonil komplex normál és módosított "lyukas" CP/MAS felvételét mutatja. Valójában itt az összes karbonil szén protonmentes, de a jelenlévő egyetlen proton távolsága ezektől a szénatomoktól eltérő, azok térbeli helyzetétől függően.

Összehasonlítva a két spektrumot, jól látható, hogy a 6.2b ábrán az egyik jel relatív intenzitása jelentősen megnőtt, ami azt bizonyítja, hogy ezen jel rendelhető a hidridhez közeli *axiális* terminális CO szénatomokhoz.



6.2 ábra

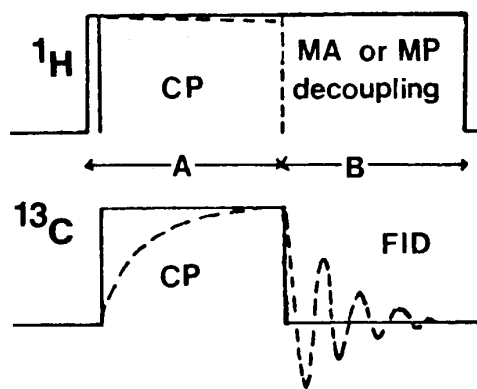
Polikristályos
 $HFe_3(CO)_8SNO$
 ^{13}C NMR
spektrumai²

(a) normál CP/MAS

(b) "lyukas" CP/MAS
szekvenciával felvéve

6.1.2 Hetero J-csatolt spektrumok

Amennyiben egy MAS kísérletben az akvizíció alatti protonlecsatolást nem nagyteljesítményű proton besugárzással hajtják végre, hanem pl. egy WAHUA szekvenciával eltávolítják a homonukleáris proton-proton dipól csatolásokat (6.3 ábra), a maradék heteronukleáris dipól csatolások "inhomogénné" válnak³. Ami azzal a következménnyel jár, hogy a MAS kísérlet nullára átlagolja őket, ugyanakkor a skaláris szén-proton csatolások megmaradnak, de skálázódnak. Ílymódon lehetővé válik a folyadékfázisból ismert J-modulált spektrumok készítése is.



6.3 ábra

A módosított
CP/MAS kísérlet³

(az akvizíció alatt
nincs proton
lecsatolás)

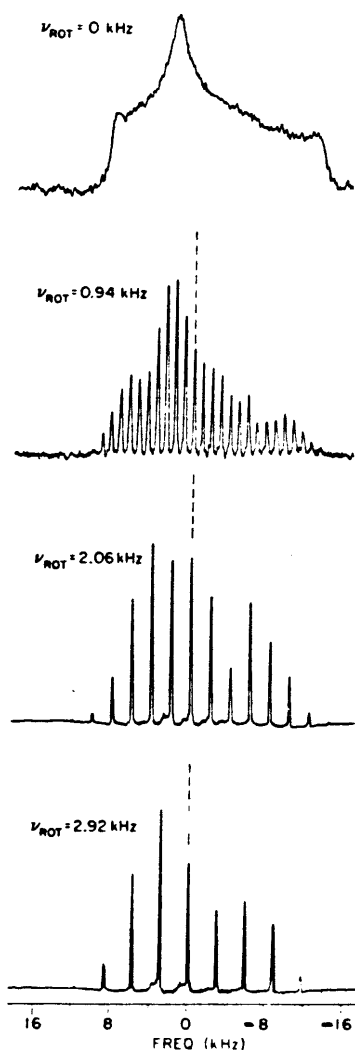
CP=cross pol.
MA=magic angle
MP=multiple pulse

6.2 A CSA sávalak mérése (a) lassú mintaforgatás mellett és (b) a mágikustól eltérő szöggel felvéve a spektrumot

Már említettük, hogy a CSA, illetve az azt meghatározó tenzorkomponensek esetenként értékes információkat hordoznak, amelyek kinyerése azonban sztatikus spektrumokból nem vagy csak nagyon ritkán lehetséges, mert az ott jelentkező CSA értékek rendszerint sokkal szélesebbek mint az izotróp síttek különbsége.

Ugyanakkor a MAS kísérlet elvileg az izotróp átlagra redukálja a spektrumot, ami igen hasznos az elérhető felbontás szempontjából, de ezzel elveszítjük azt az információt, amit a sztatikus spektrum sávalakja hordoz. Van azonban egy lehetőség, amelyet először Lippmaa⁴ majd később általánosan Maricq és Waugh⁵ írt le, mely szerint a forgási oldalsávok momentumai egyszerűen leírhatók az árnyékolási tenzor komponenseivel. Egy másik hasonló eredményt szolgáltató eljárás⁶ a forgási oldalsávok intenzitása és a tenzorkomponensek közötti összefüggést használja ki.

A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a forgási oldalsávok intenzitása és helye alapján az izotróp eltolódási érték ismeretében, a tenzorkomponensek meghatározhatóak. Mint a 6.4 ábrán bemutatott példán is látható, a forgatási sebesség csökkenésével sűrűsödő forgási oldalsávok intenzitásai a sztatikus spektrum sávalakjához igazodnak.

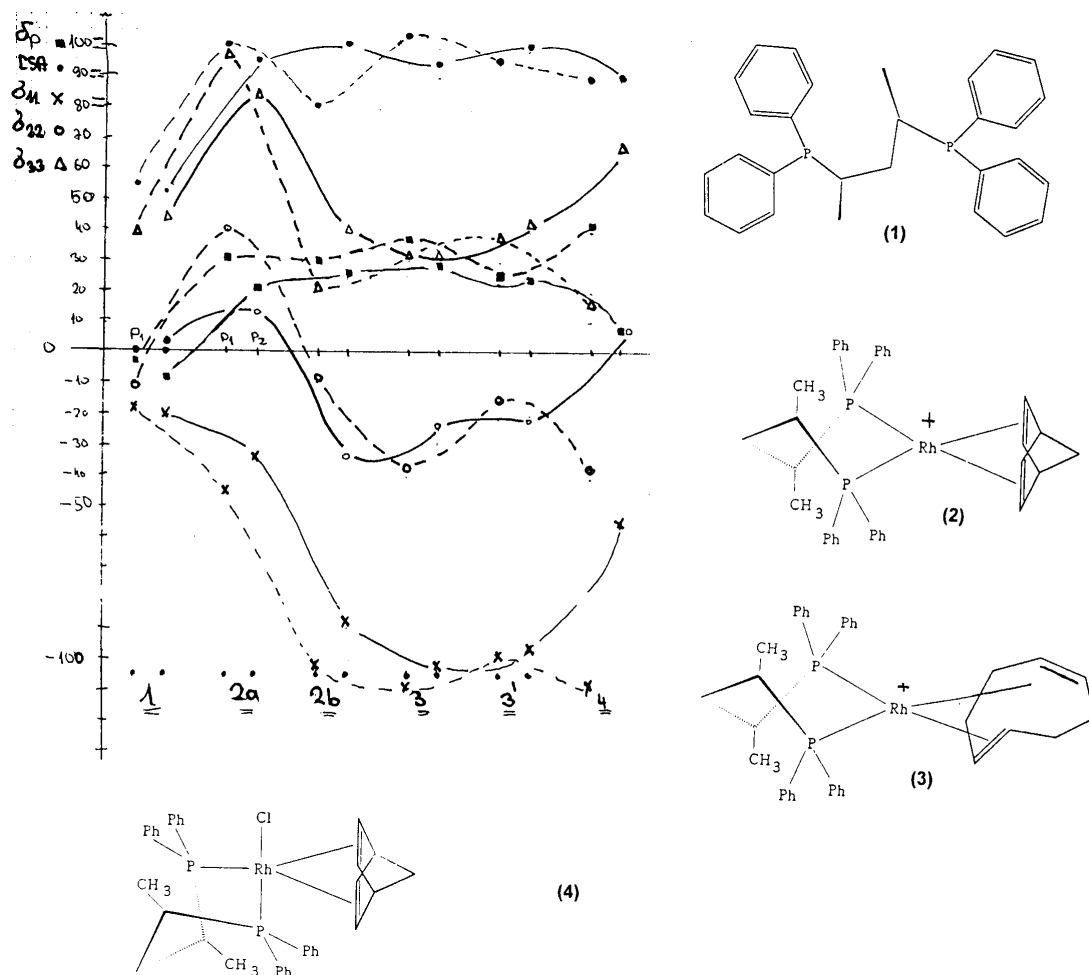


6.4 ábra

A bárium dietilfoszfát proton-lecsatolt ^{31}P CP/MAS spektruma különböző forgatási sebességek mellett, ν_{rot} felvéve^{7,14}.

(látható, hogy a forgási oldalsávok intenzitása követi a sztatikus spektrum sávalakját)

Az alábbi példán⁸ a szabad BDPP (1), a már említett (5.1 és 5.2 ábrák) kationos ródium komplexek (2a,b, 3,3') és egy semleges ötös koordinációjú komplexben (4) mért CSA valamint principális tenzorkomponensek (σ_{11} , σ_{22} és σ_{33}) változását mutatjuk be a koordináció, az ellenion minősége és a komplex térszerkezetének „függvényében” (x-tengely). Figyelemreméltó, hogy míg a kémiai eltolódások a koordinációs eltolódástól eltekintve nem mutatnak lényeges változást, addig az egyes tenzorkomponensek erős eltéréseket mutatnak nemcsak a koordináció, hanem még az ellenion minőségétől függően is (2a-c).

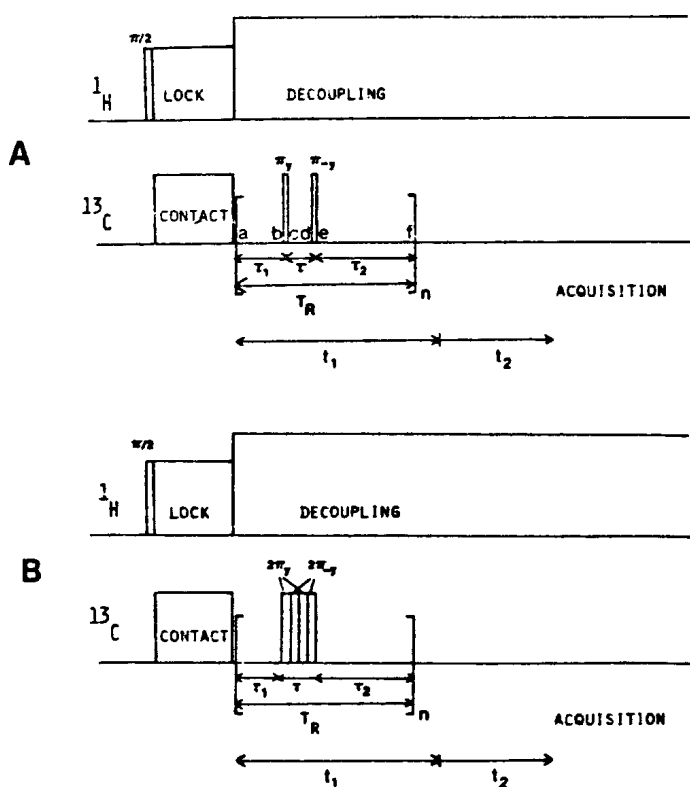


6.5 ábra A szabad foszfin (1), a kationos NBD komplex két eltérő ellenionnal (2a,b), a COD komplex (két különböző molekula 3,3') és egy semleges komplex (4) ^{31}P NMR CSA, tenzorkomponens és kémiai eltolódás adatai (jelölések: $\sigma_{11}=x$ $\sigma_{22}=o$ $\sigma_{33}=\Delta$ $\delta_P=\diamond$ CSA = \bullet és P1=... P2=---

A CSA meghatározásának másik lehetséges módja a spektrum nem-mágikus szöggel való felvétele a minta gyors forgatása mellett^{1,6}. Ez az eljárás elsősorban akkor alkalmazható, ha a sztatikus sávalakok átfedése nem túlságosan nagy, ekkor ugyanis a sávalak változatlan marad, de egy $1/2(3\cos^2\theta - 1)$ faktoriall skálázódik. A mágikusnál nagyobb szögek használata a CSA okozta sávalak előjelváltását eredményezi.

6.3 A kémiai árnyékolási anizotrópia, CSA mérése forgatásra szinkronizált pulzusokkal és a forgatási szög "ugráltatásával"

Eredetileg Lippmaa és munkatársai javasoltak egy olyan MAS eljárást, amelyben a forgatási sebességgel szinkronizált pulzusok alkalmazásával visszanyerhető volt a CSA sávalak⁴. Mivel az eredeti szekvencia nagyon érzékeny volt a pulzus-hosszak pontosságára Bax és szerzőtársai módosították azt, ezen probléma kiküszöbölésére⁹. Ezeket a szekvenciákat mutatjuk be az alábbi ábrán.



6.6 ábra

A CSA sávalak mérésére alkalmas 2D szekvenciákba beépíthető pulzus-sorok⁹

(A) a 2π szekvencia

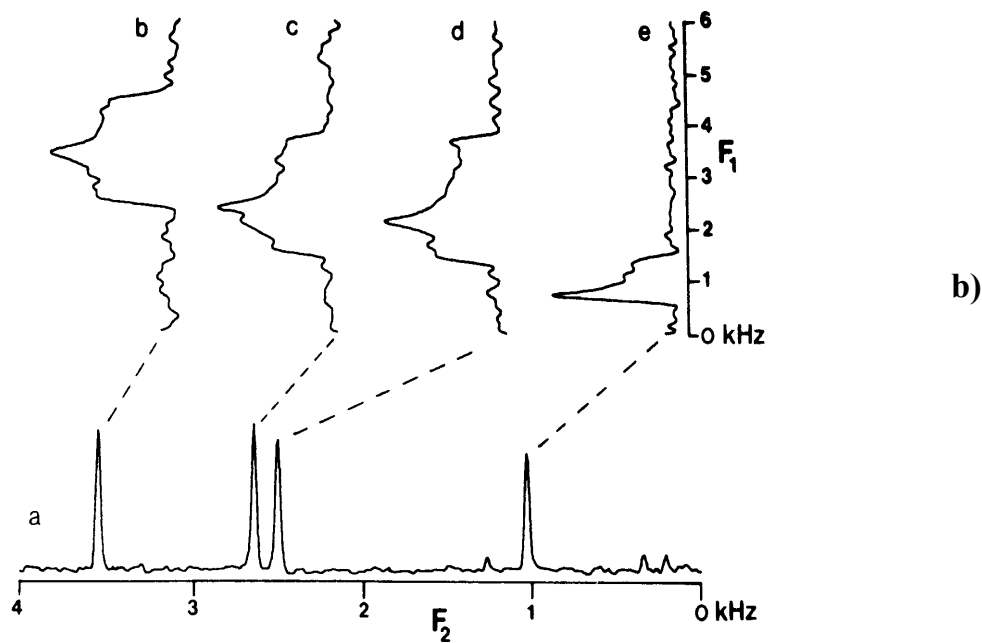
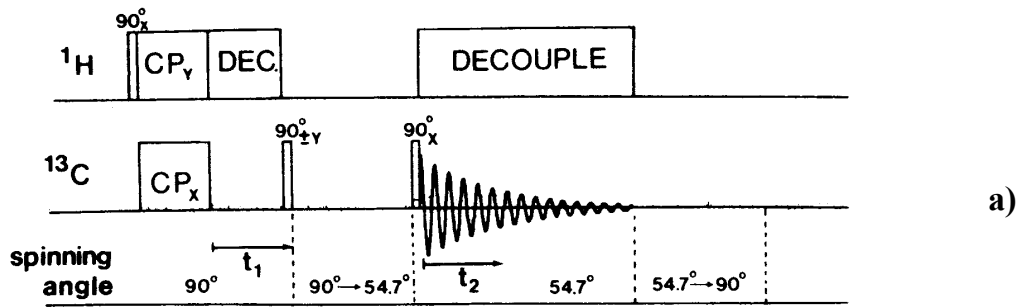
(B) az $n2\pi$ szekvencia a pulzushibák jobb kiegyenlítését eredményezi.

A t_1 periódus alatt történik a CSA szerinti moduláció, t_1 a forgási periódus, t_R egészszámú többszöröse. A modulációnak a forgatási perióduson belül kell lezajlania, hogy ne törölődjön.

A fenti szerzők javasoltak egy más elven működő, de ugyancsak az izotróp eltolódás és a CSA sávalak kétdimenziós elválasztására szolgáló eljárást¹⁰ is. A módszer a már említett nem-mágikus forgatást és a CP/MAS kísérletet ötvözi.

Lényege: a minta forgatási szögének periódikus változtatása 90° (ahol a felére skálázott és átfordított, de valós CSA sávalak megjelenik) és a mágikus szög, $54,7^\circ$ (ahol nem) között. Az átugrás időszükséglete kisebb mint 1 másodperc.

A szekvencia sémája és egy alkalmazási példa (para-dimetoxibenzol, ^{13}C spektrum) a 6.7 ábrán látható. A t_2 idő alatt detektált izotróp spektrum amplitúdóját modulálják mindazok a frekvenciák, amelyek t_1 alatt léteznek, azaz a skálázott CSA sávak frekvenciái és ezek jelennek meg az F_1 dimenzióban.

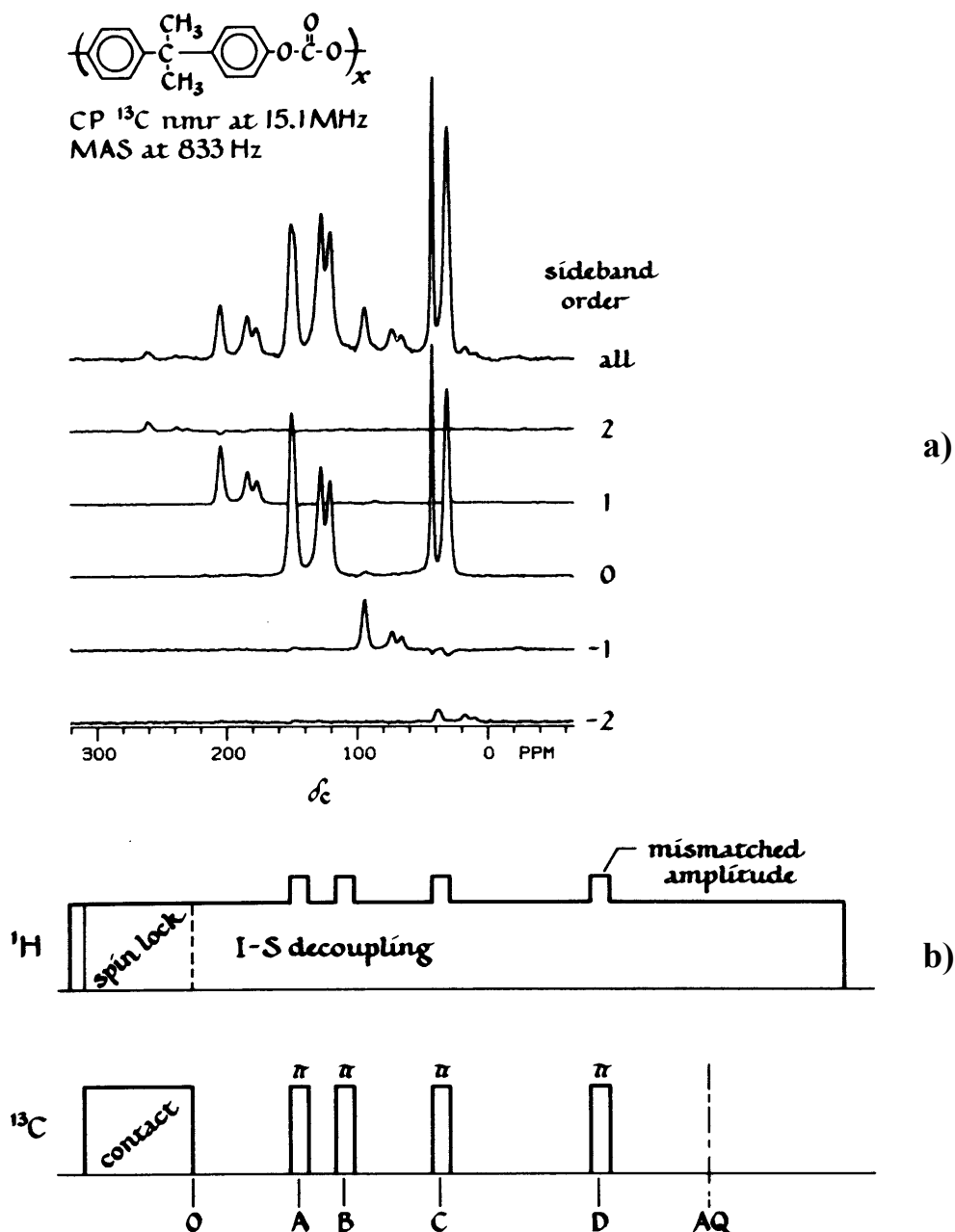


6.7 ábra ^{13}C kémia eltolódás - kémiai árnyékolási anizotrópia, CSA korreláció.

(a) a 2D kísérlet folyamatábrája (mivel amplitúdómoduláció van tiszta abszorpciós spektrumot kapunk),
 (b) para-dimetoxibenzol spektruma, F_2 vetület (lenn) és az egyes csúcsok F_1 metszetei (fenn), amelyek a CSA sávakot tartalmazzák¹⁰.

6.4 Az oldalsávok elnyomása és különválasztása

A forgási oldalsávok gyakran, különösen nagyobb térerejű felvételek esetében, zavarják az egyes sávok egyértelmű hozzárendelését, ezért több megoldás született oldalsávmentes spektrumok készítésére, ezek közül a Dixon által javasolt pulzus-szekvenciát¹¹ és egy alkalmazását mutatjuk be a 6.8-as ábrán. Az eljárás során spin-echókat generálnak π pulzusokkal, amelyek egymástól "két forgásnyi" időre vannak.



6.8 ábra Szekvencia a forgási oldalsávok elnyomására¹¹ (a) legfelül egy polikarbonát teljes ^{13}C CP/MAS spektruma, forgatási sebesség 833 Hz, 65000 akvizíció, alatta a másod-, első-, nullad- stb., rendű spektrumok, amelyeket szintén 65000 echóból szerkesztettek, de csak a megfelelő rendű oldalsávokat mutatják,

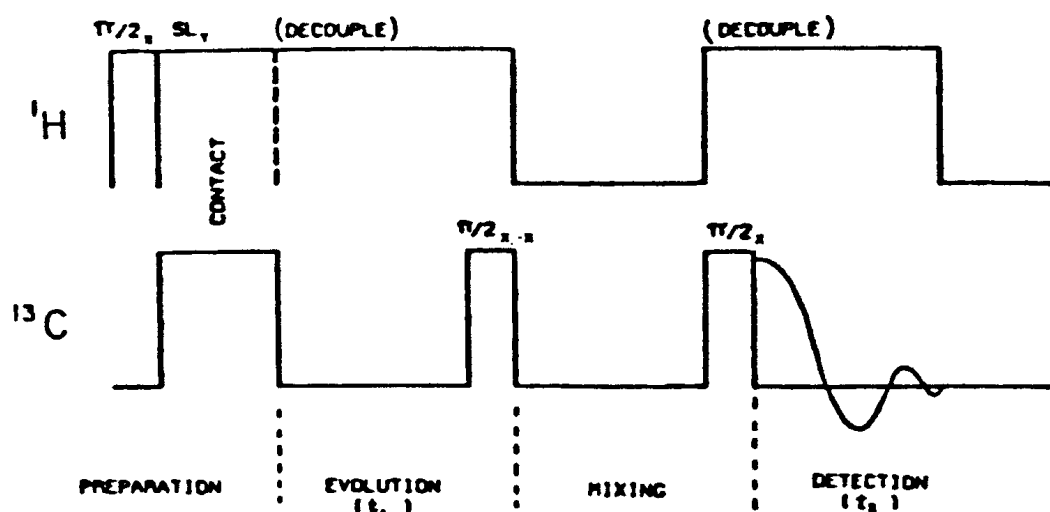
(b) az eltérő fázisú forgási oldalsávokat tartalmazó spektrumokat előállító szekvencia.

A forgási oldalsávok fázisa ellentétes lesz, de az izotróp csúcsoké nem változik, ezért kivonva egymásból egy eredeti és egy fázismodulált spektrumot a különbségspektrum csak az izotróp csúcsokat fogja tartalmazni. Miután az első-, másod- stb., -rendű oldalsávok frekvenciái egészszámú többszörösei egymásnak, lehetőség van az izotróp spektrum (nulladrendű) mellett az első-, másod- stb., -rendű oldalsávspecrumok előállítására is a jelek fázisának változása alapján (6.8a ábra).

Az oldalsávmentes spektrumoknak azonban van egy lényeges hátránya a "normál" spektrumokkal szemben, nem alkalmasak mennyiségi kiértékelésre ha az összehasonlítandó csúcsok CSA -ja eltér egymástól. *Ugyanis a mennyiségi értékelés alapja a teljes csúcsterület, de eltérő számú és intenzitású oldalsávok eltérő nagyságú jelet "hagynak" az izotróp csúcsokban.*

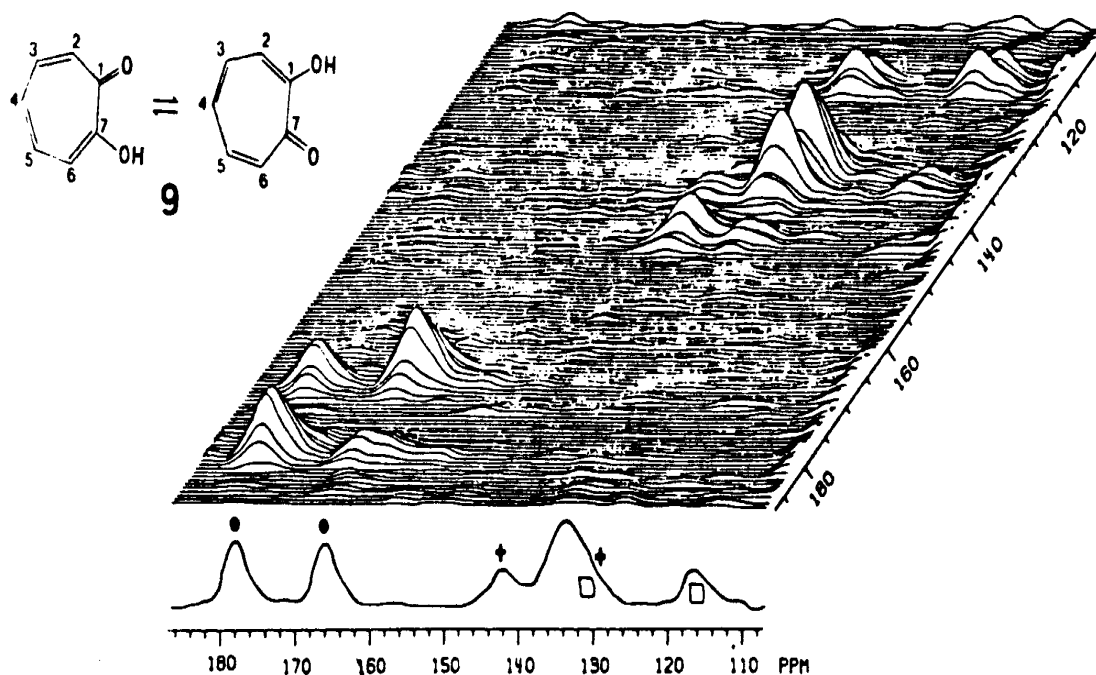
6.5 További kétdimenziós (2D) kísérletek

Kémiai csere és spin-diffúzió meghatározása: bár korlátozott mértékben, de szilárd fázisban is végbemehetnek cserefolyamatok az anizotróp mozgások mentén és/vagy spindiffúzió is lejátszódhat. Maciel és munkatársai közölték azt a szekvenciát¹², amely az eredetileg Jeener által folyadékokra leírt eljárás¹³ adaptációja a szilárd fázis viszonyaira. Az első $\pi/2$ pulzust egy CP eljárással váltották fel az érzékenység növelése érdekében (lásd az alábbi ábrát), a t_1 idő alatt a ^{13}C magok a kémiai eltolódásnak megfelelően szétterülnek, a második $\pi/2$ pulzus a z tengely irányába állítja be őket. Ezt követi a keveredési időszak, amely alatt a magok helyet változtathatnak molekuláris mozgással vagy diffúzióval. Végül a harmadik pulzus ismét az xy síkba fordítja a mágneszettségi vektort, az akvizíció alatt proton lecsatolás van.



6.9 ábra 2D pulzus-szekvencia szilárdfázisú kémiai csere detektálására¹². A cserének a keveredési (mixing) időszak alatt kell mérhető hatást gyakorolnia az érintett átmenetek betöltöttségére (decouple=lecsatolás, evolution=kifejlődés, preparation=előkészítés)

A 6.10 ábrán a tropolén ^{13}C CP/MAS spektrumát mutatjuk be. A jelzett csere-folyamat oldat fázisban gyors az NMR időskálán, szilárd fázisban azonban lassú, ezért keresztcsúcsok jelentkeznek a 2D spektrumban az érintett szénatomok között.

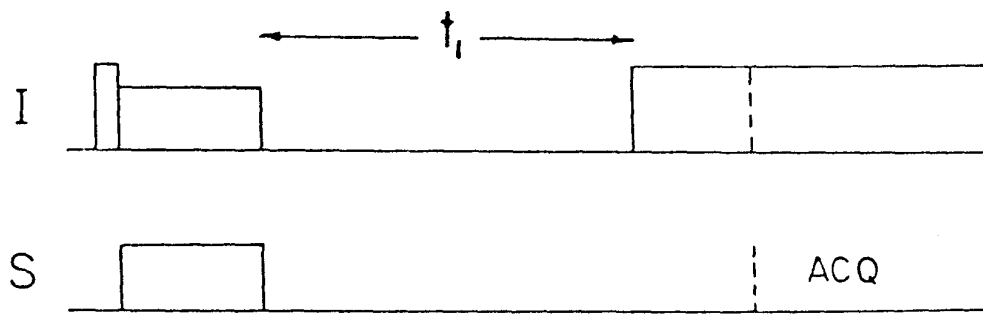


6.10 ábra Tropolén 2D ^{13}C CP/MAS spektruma a 6.9 ábrán bemutatott pulzus-szekvenciával felvéve¹², a keveredési idő 3 másodperc volt. Az átfogón kívüli ún. „off diagonális csúcsok” az ábrázolt csere-folyamatot igazolják

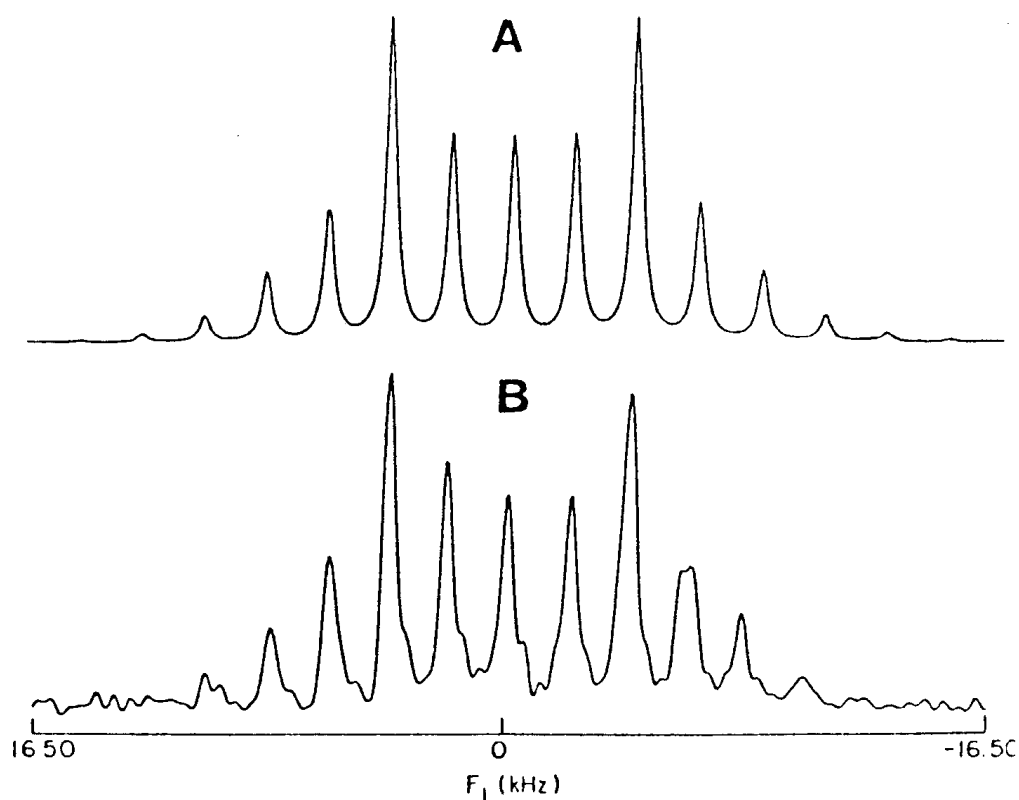
Helyi dipoláris tér (Separated Local Field, SLF) eljárás: ennek alkalmazásával lehetővé válik a C-H dipoláris kölcsönhatások (csatolások) elválasztása a ^{13}C kémiai eltolódásoktól. Amennyiben képesek vagyunk ezeket a csatolásokat meghatározni, úgy azokból számolhatóak a szén-proton távolságok, amelyekből viszont a vizsgált molekula térszerkezetére is lehet esetenként következtetni.

Egy további lehetőség, hogy ha a dipoláris csatolásokat leíró és a kémiai eltolódás anizotrópia tenzorok egymáshoz viszonyított helyzetét meg tudjuk adni, akkor a principális tenzorkomponensek iránya is megadható, mivel a dipoláris tenzor helyzete a molekula koordináta rendszerében meghatározható.

Az eljárás kidolgozása Waugh és munkatársai nevéhez fűződik¹⁴, először egykristályok vizsgálatára alkalmazták, ahol a kémiai eltolódás skálán csak az adott orientációnak megfelelő érték jelentkezik. Később Griffin és munkatársai az eredeti kísérletet a kémiai eltolódás dimenzióbeli felbontás javítása érdekében a MAS technikával kombinálták a szekvenciát¹⁵. A következő ábrán (6.11) a módosított szekvencia sémáját, a 6.12 ábrán pedig a $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$ ilymódon nyert ^{13}C - ^1H dipól - ^{13}C kémiai eltolódás 2D spektrumának dipoláris F_1 metszetét mutatjuk be.

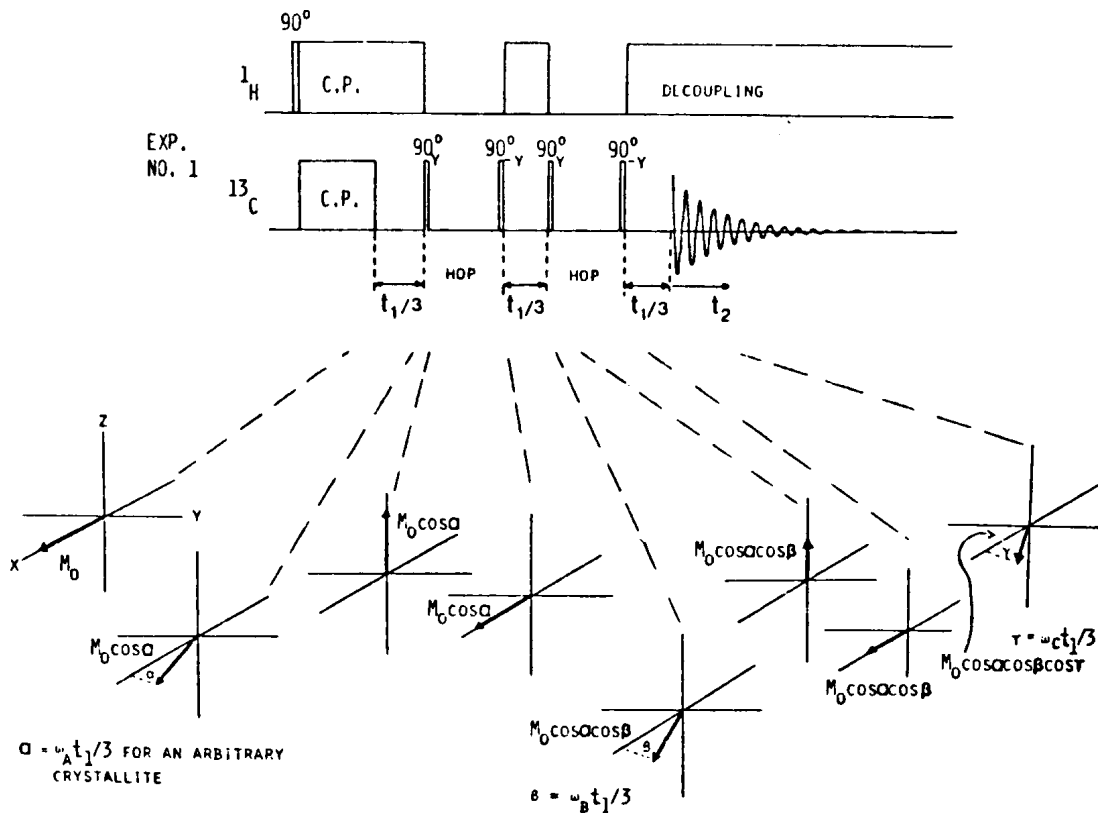


6.11 ábra Kétdimenziós rotációs spin-echo kísérlet, az akvizíció egy rotációs echo idején belül történik, a t_1 időszak alatt egy WAHUA szekvencia gondoskodik a homonukleáris dipól-dipól kölcsönhatások elnyomásáról (nem szerepel az ábrán)



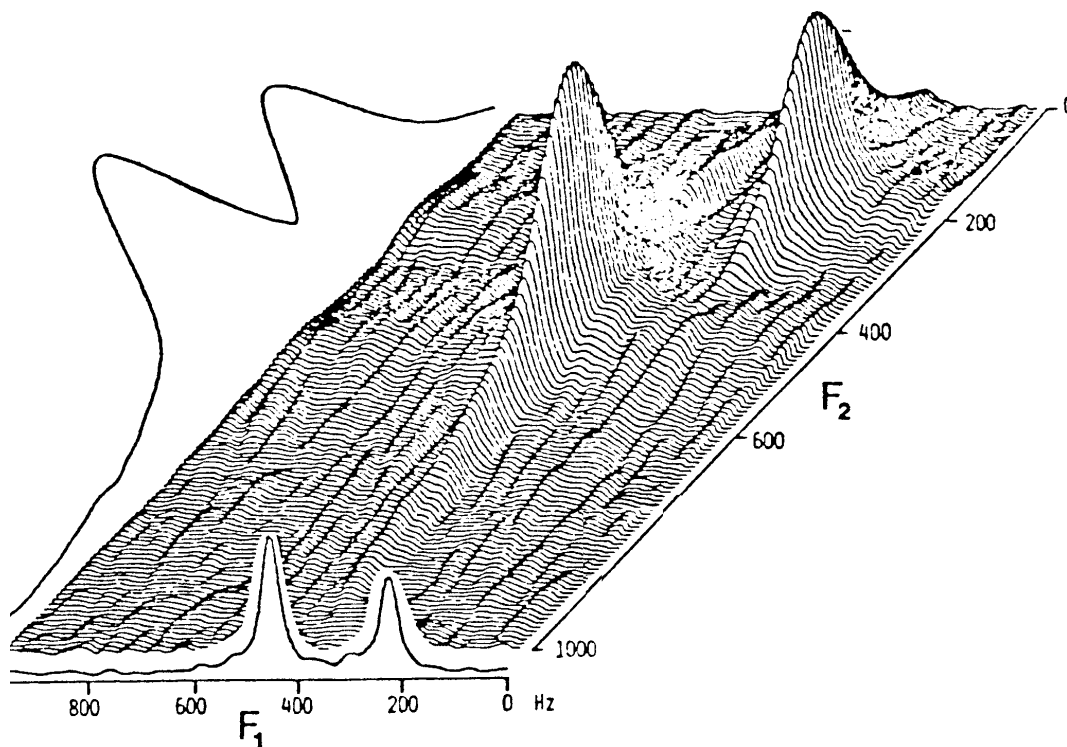
6.12 ábra Alkalmazási példa a heteronukleáris (C,H) dipól - kémiai eltolódás korrelációra: minta $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2^{15}$. Számolt (A) és mért (B) dipoláris "Pake" spektrumok.

"Ugráló" mágikus szöggel felvett sztatikus spektrumok¹⁶ (Magic angle hopping): hasonlóan a már korábban ismertetett két eljáráshoz (6.3), a cél itt is az izotróp kémiai eltolódás és a CSA sávalak elválasztása, azonban némileg más módon érik el ezt. A szekvencia egy hagyományos keresztpolarizációval, CP kezdődik, de sztatikus mintával. t_1 -et három egyenlő részre osztják, az első szakasz alatt a minta a mágikus szöggel áll a külső térhez képest és minden mag ennek a beállításnak megfelelő Larmor frekvenciával kezd precesszálni. Minden szakasz végén a mágneszettség x komponensét egy 90_y pulzus a z tengely mellé fordítja, ezzel "hidegre" teszi mindaddig, amíg a HOP periódus alatt a rendszer mechanikus kapcsolókkal szöget nem vált. Ez kb. 150 ezredmásodpercet vesz igénybe. Az ugrások 120 fokos szögváltásokat jelentenek, ezek után a másik 90_y pulzus visszafordítja az M vektort az xy síkba, ahol tovább precesszál, de most már ennek a másik iránynak megfelelő Larmor frekvenciával. A harmadik szakasz végén történik meg az akvizíció proton lecsatolás mellett. Egy ilyen triádot négyszer ismételnék meg, ezek csak a pulzusok fázisában különböznek egymástól. Egy négyes t_1 szerinti transzformációja az izotróp kémiai eltolódásokat, míg a t_2 alatt detektált FID a CSA sávalakot szolgáltatja.



6.13 ábra A "magic angle hopping" szekvencia¹⁶ négy ciklusának egyike. A minta mindvégig áll, csak 120 fokos ugrásokat csinál a mágikus szög körül, hogy ily módon szimulálja az izotróp mozgást. Az ugrások között a proton lecsatolás ki van kapcsolva, hogy az xy síkban maradó mágneszettség gyorsan megszűnjön. Az F_1 dimenzió az izotróp eltolódásokat, az F_2 pedig a sztatikus sávalakot szolgáltatja.

Alkalmazási példaként az adamantán kétdimenziós "magic angle hopping" spektrumát mutatjuk be. Az eljárás fő hátránya alacsony érzékenysége, ez érthető hiszen sztatikus spektrumok detektálása történik.

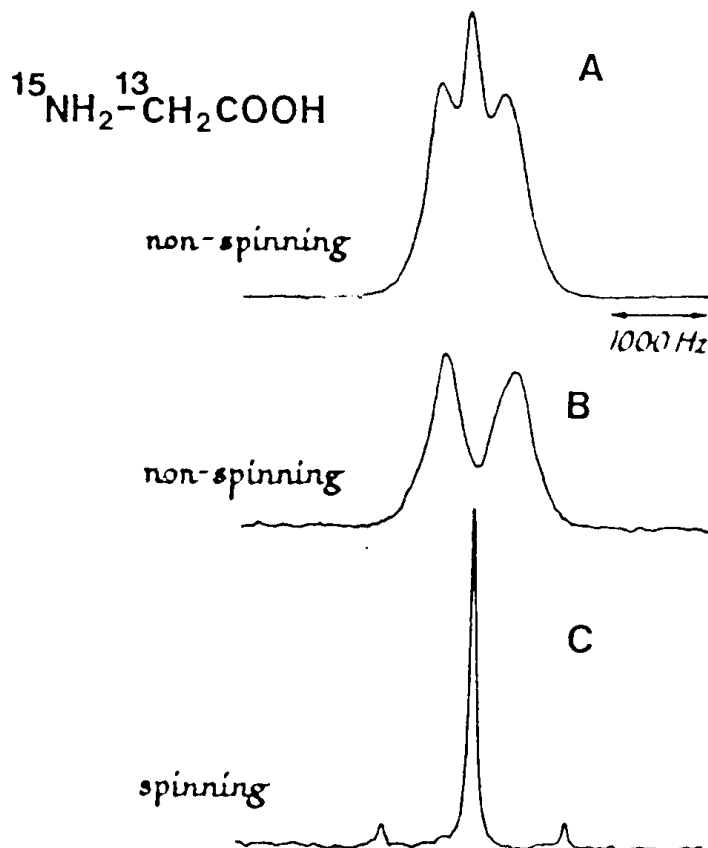


6.14 ábra Az adamantán *magic angle hopping* 2D spektruma¹⁶, az egyik dimenzióban az izotróp kémiai eltolódások a másikban a CSA sávok látszik. Minden t_1 értéknél négy akvizíciót hajtottak végre és összesen 64 t_1 pontot vettek fel 1 ezredmásodperces lépésekkel. A teljes felvételi idő 15 perc volt.

Kétszeres keresztpolarizáció alapuló kísérletek: ezt az igen hasznos eljárást Schaefer, Stejskal és McKay javasolták¹⁷ olyan NMR aktív magok szelektív gerjesztésére, amelyek egy másik maghoz vannak közvetlenül hozzákötve egymást követő polarizációátvitellekkel (pl. $^1\text{H} \Rightarrow ^{13}\text{C} \Rightarrow ^{15}\text{N}$). A kétszeres keresztpolarizációt a Hartman-Hahn feltétel (lásd 4. fejezetet) egymás utáni elérésével hajtják végre. A fenti esetben a spektrum csak azokat a ^{15}N magokat fogja mutatni, amelyek egy ^{13}C maghoz vannak kötve. (6.15 ábra).

Egy másik lehetőség a kísérlet kivitelezésére ($^1\text{H} \Rightarrow ^{15}\text{N} \Rightarrow ^{13}\text{C}$), ha nem az "utolsó" magot (^{13}C) detektálják, hanem azt amelyik közös mindkét átvitelben (^{15}N). Természetesen ebben az esetben a második folyamat csökkenti a létrejött ^{15}N mágneszettséget, mégpedig olyan arányban amit giromágneses hányadosaik meghatároznak illetve amilyenben ^{13}C szomszédjai vannak a ^{15}N magoknak.

Egy "off Hartman-Hahn" és egy "on Hartman-Hahn" kísérletet egymásból kivonva csak azokat a ^{15}N magokat fogjuk látni, amelyeknek ^{13}C szomszédjuk van.



6.15 ábra Példa a kétszeres keresztpolarizációra: kettősen jelzett glicin $^{15}\text{NH}_2\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{COOH}$ ^{15}N NMR spektrumai¹⁷

(A) normál, sztatikus keresztpolarizációs spektrum, a triplettszerű sávalak tulajdonképpen egy szingulett, amely a maradék $^{15}\text{N}\text{-}^{12}\text{C}$ párok miatt lép fel, és egy a Pake dublett, amely pedig a $^{15}\text{N}\text{-}^{13}\text{C}$ pároknak tulajdonítható,

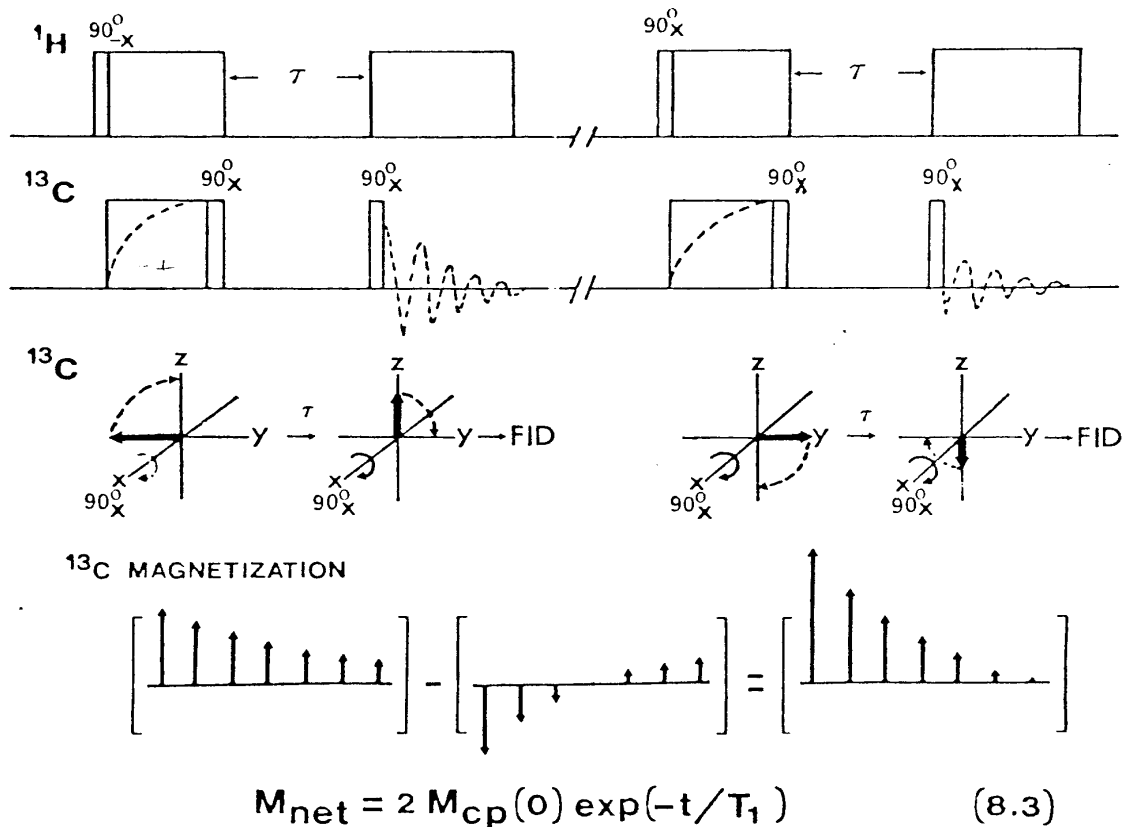
(B) kétszeres kereszt-polarizációs spektrum, csak $^{15}\text{N}\text{-}^{13}\text{C}$ párok dublettje jelenik meg és

(C) kétszeres kereszt-polarizáció + MAS spektrum (a Pake dublett eltűnik a forgatás hatására).

6.6 Relaxációs idők mérése szilárd fázisban a CP/MAS körülményei között

A szilárdfázisbeli relaxációs idők, hasonlóan a bő magok már említett sztatikus spektrumbeli relaxációs ideihez, fontos információkat szolgáltathatnak a szilárd mintákban végbemenő mozgásokra és azok energiagátjaira. A keresztpolarizáció nélküli kísérlet érzékenysége azonban, mint tudjuk, nagyon gyenge, ezért spin-rács relaxációs időállandó, T_1 mérése gyakran nem lehetséges. A CP/MAS kísérlet feltételei között is lehetséges azonban a T_1 mérés a Torchia által javasolt eljárással¹⁸. Ennek lényege (lásd a 6.16-os ábrát), hogy két szekvenciát hajt végre egymás után, amelyek csak a kezdő proton pulzus fázisában különböznek egymástól. Ezen pulzusok közötti 180 fokos fáziseltérés azt eredményezi, hogy a polarizációátvitellel létrejött ^{13}C mágneszettség fázisa is ugyanennyivel fog különbözni a két szekvencia elején. Ezeket egymásból kivonva egy olyan exponenciális lecsengését kapjuk a jelnek, amely T_1 időállandóval történik (τ idő alatt nincs más mágneses tér jelen csak \mathbf{B}_0) és csak az átvitt polarizációból származó mágneszettséget tartalmazza.

Hiszen az egyéb mágneszettséget, mint pl. a tranzien NOE hatásokból eredőt, vagy azt a természetes ^{13}C mágneszettséget, amelyet a T_1 relaxáció hoz létre a pulzus elejére vagy a τ szünet alatt, szóval mindezeket természetesen nem befolyásolja a kezdő proton pulzus fázisváltása, így ezeket a két spektrum (FID) kivonása megszünteti.



6.16 ábra T_1 mérésére Torchia által javasolt szekvencia¹⁸. A két szekvencia csak a kezdő proton-pulzus fázisában különbözik, ez 180 fokkal eltérő fázisú "pumpált" ^{13}C mágneszettséget fog létrehozni, szemben az egyéb ^{13}C mágneszettséggel, amelynek a fázisa nem fog változni. Ílymódon a két kísérletet egymásból kivonva, csak a létrehozott mágneszettség lecsengését látjuk T_1 időállandóval. M_{net} =tisztá mágneszettség, M_{cp} =a keresztpolarizációval megváltoztatott, mért mágneszettség.

Irodalom:

1. S.J.Opella, M.H.Frey, **J.Am.Chem.Soc.**, 101, 5854 (1979)
2. G.Szalontai, R.Gobetto, Viziné, Orosz A., L.Markó (nem publikált mérések)
3. T.Terao, H.Miura, A.Saika, **J.Magn.Res.**, 49, 365 (1982)
4. E.Lippmaa, M.Alla, T.Tuherm, **XIXth Congress Ampere**, Heidelberg (1976)
5. M.M.Maricq, J.S.Waugh, **J.Chem.Phys.**, 70, 3300 (1979)
6. J.Herzfeld, A.E.Berger, **J.Chem.Phys.** 73, 6021 (1980)
7. G.Szalontai, J.Bakos, S.Aime, R.Gobetto, **J.Organomet.Chem.**, (in press, 1993)
8. E.O.Stejskal, J.Schaefer, R.A.McKay, **J.Magn.Res.**, 25, 569 (1977)
9. A.Bax, N.M.Szeverenyi, G.E.Maciel, **J.Magn.Res.**, 52, 400 (1983)
10. A.Bax, N.M.Szeverenyi, G.E.Maciel, **J.Magn.Res.**, 55, 494 (1983)
11. T.W. Dixon **J.Magn.Res.**, 44, 220 (1981)
12. N.M.Szeverenyi, M.J.Sullivan and G.E.Maciel, **J.Magn.Res.**, 47, 462 (1982)
13. J.Jeener, B.H.Meier, P.Bachmann and R.R.Ernst, **J.Chem.Phys.**, 71, 4546 (1979)
14. R.K.Hester, J.L.Ackerman, B.L.Neff, J.S.Waugh **Phys.Rev.Lett.**, 36, 1081 (1976)
15. M.G.Munowitz, R.G.Griffin, **J.Chem.Phys.**, 78, 613 (1983)
16. A.Bax, N.M.Szeverenyi, G.E.Maciel, **J.Magn.Res.**, 52, 147 (1983)
17. J.Schaefer, E.O.Stejskal and R.A.McKay, **J.Magn.Res.**, 34, 443 (1979)
18. D.A.Torchia **J.Magn.Res.**, 30, 613 (1978)

7. Kvadrupól magok ($I > 1/2$) NMR spektroszkópiája és $1/2$ -es magok spektrumaira gyakorolt hatásuk vizsgálata

7.1 A kvadrupól kölcsönhatás lényege, spektrumok szilárd fázisban

Vizsgálatainkban azokra az esetekre szorítkozunk, amikor a külső mágneses tér B_0 lényegesen nagyobb mint a mag körüli elektromos tér, EF ilyenkor a kvadrupoláris kölcsönhatás csak módosítja a Zeeman szinteket, illetve ahol a kettő közelítőleg azonos, ami az ún. másodrendű kvadrupól hatásokhoz vezet. Célunk az NMR spektrumok lehetséges megjelenési formáinak ismertetése, a várható hatások okainak rövid magyarázata, egyáltalán nem foglalkozunk a fordított esettel, amikor $B_0 \ll EF$, ez az mag-kvadrupól rezonancia, NQR területe.

7.1.1 Álló minták (egykristályok és porok) spektrumai:

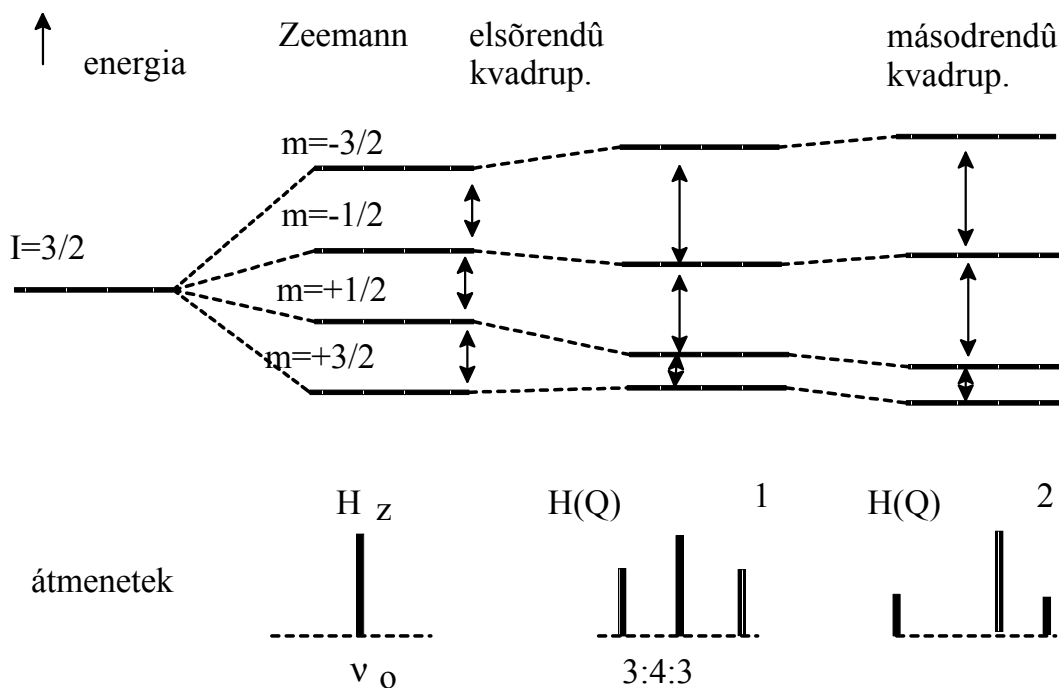
Az ún. elsőrendű kvadrupól kölcsönhatás következtében fellépő kvadrupoláris energiát (tengelyszimmetrikus elektromos térgradiens esetén, $\eta = 0$) az alábbi egyenlet adja meg,

$$h^{-1}U_Q = \left[\frac{3m^2 - I(I+1)}{8I(2I-1)} \right] (3 \cos^2 \theta - 1) \chi$$

mint látható az egyes átmenetek (a mágneses kvantumszám m_I lehetséges értékei között) energiáit elsősorban az ún. kvadrupól csatolási állandó, $\chi = e^2 Q q_{ZZ} / h$ értéke határozza meg (ez igen széles tartományban változik a mag körüli pályaszimmetriákra jellemző elektromos térgradiens, q_{ZZ} és a mag eredendő kvadrupól momentumától, Q függően, nagysága néhány száz kHz-től sok MHz-ig terjedhet), ezt módosítja (skálazza) egy, az elektromos térgradiens és a külső tér relatív helyzetétől függő tag. Ez utóbbi értéke a θ szög mágikus értéke ($54,7^\circ$) esetén nulla, azaz az ilyen helyzetben lévő mag Larmor frekvenciája nem változik meg a kvadrupól kölcsönhatás által. Egy egykristály tehát éles vonalakat ad, de az energiaszintek a θ szög aktuális értékének megfelelően különbözni fognak (a kristály forgatásával több spektrumot felvéve meghatározható χ értéke). Az így kialakult energiaszintek (lásd 7.1 ábrát) elsőrendű eltérései, $\Delta\nu$ az eredeti Zeeman szinttől, ν_0 a következő képlettel számolhatóak.

$$\Delta\nu = \nu_0 - \left(\frac{3}{8} \right) \chi \frac{(2m_I - 1)}{I(2I - 1)} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

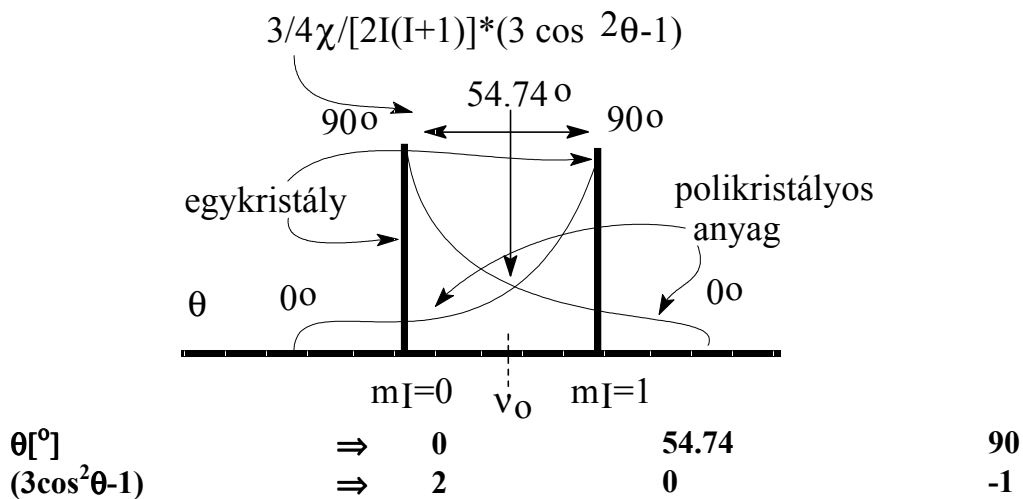
ahol m_I a mágneses kvantumszám értéke I -től $I-1$ -ig terjed. Emiatt $2I$ számú vonal jelenik meg a spektrumokban.



7.1 ábra Az első és másodrendű kvadрупól kölcsönhatás ($I=3/2$ eset) energiaszintjei és átmenetei²

A megjelenő átmenetek tulajdonságai eltérnek egymástól attól függően, hogy egész-spinű ($I=1, 2, 3$ stb.) vagy páratlan feles-spinű magokról ($I=3/2, 5/2, 7/2, \dots$ stb.) van-e szó.

Egész-spinű magok: ezek minden átmenetét módosítja a kvadрупoláris hatás, példaként az $I=1$ spinű magokra (pl. ^2H) az alábbi spektrumot mutatjuk be (7.2 ábra), ($2I=2=n$):

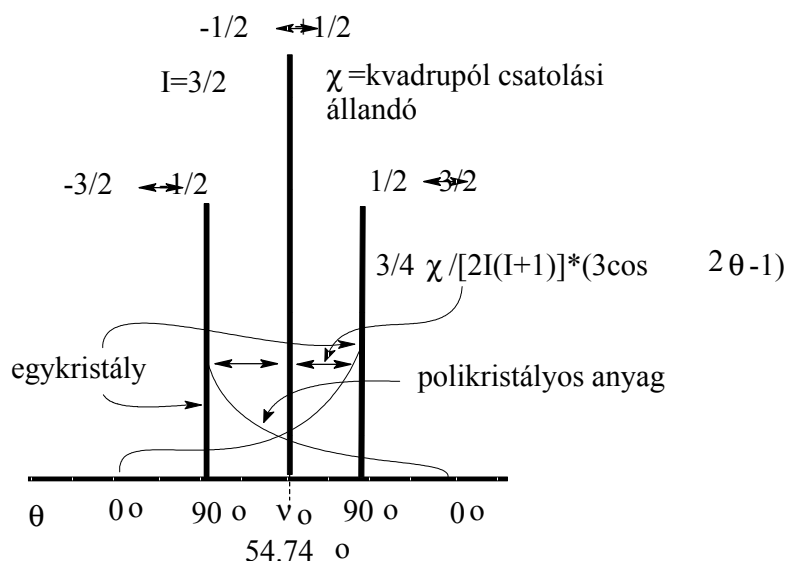


7.2 ábra $I=1$ eset, egykristály (vastag vonal) és porminta (vékony vonal) felvétele esetén várható spektrumok. Az elhelyezkedéstől függő szorzótényező értéke 2 és -1 között változik.

Egykristály vizsgálata esetén két azonos intenzitású vonalat kapunk, amelyek távolsága $3/8(\cos^2\theta - 1)\chi$, tehát a spektrumból a szög ismeretében kiszámítható a kvadрупoláris csatolási állandó, vagy fordítva.

Porminták esetében természetesen a θ szög mindenféle értéket felvehet, de nem azonos valószínűséggel*, emiatt teljesen hasonlóan a dipoláris kölcsönhatásoknál tárgyaltakhoz, itt is egy Pake dublettet kapunk, ahol a skálázó tényező, $(3\cos^2\theta-1)$ értéke -1 ($\theta = 90^\circ$) és 2 ($\theta = 0^\circ$) között változik. (M12)

Páratlan feles spinű magok: ezeknél a központi átmenet független a kvadrupoláris hatásoktól és a szögtől mert, mint a fenti egyenlet mutatja, az energiára mind a $-1/2$ mind a $+1/2$ -es m_I értékekre azonos eredmény adódik, különbségük tehát nulla lesz. Ez egy nagyon fontos eredmény, hiszen emiatt viszonylag éles vonalak adódnak ezekre az átmenetekre. Példaként egy $I=3/2$ -es spin (pl. ^{23}Na , ^{11}B , stb.) várható viselkedését mutatjuk be a következő ábrán (7.3).



7.3 ábra Elsőrendű kvadrupoláris eset, $I=3/2$. Egykristály és porfelvétel esetén várható vonalak. A $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ és $1/2 \leftrightarrow 3/2$ átmenetek skálázódnak $(3\cos^2\theta-1)$ értékének megfelelően (gyakran nem is észlelhetők a spektrumban). A középső $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ átmenet viszont független θ -tól! (Ezért általában jól látszik.)

Egy egykristályról készült felvételen a vonalintenzitások $3/10$, $4/10$, $3/10$ arányúak (éles vonalak). Az egyes átmenetek intenzitásai általánosan az $I(I+1)-m(m-1)$ összefüggés alapján számolhatóak³. Porminták esetén azonban a vékony vonallal jelölt területek felelnek meg a külső átmeneteknek (a $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ és $3/2 \leftrightarrow 1/2$), ezek ugyanis nem függetlenek az adott mag elhelyezkedésétől). Ennek következtében gyakran csak az éles központi vonal észlelhető a spektrumban a többiek elmosódott volta miatt. Ráadásul, miután egy spektrum szélessége több MHz is lehet, általában csak a központi átmenet gerjesztése lehetséges. Természetesen ezeken a sávokon megjelennek a kémiai árnyékolás és a dipoláris csatolások irányfüggősége miatt fellépő hatások is, ahogy azokat már a korábbi fejezetekben ismertettük. Ezek azonban csak a sáv finomszerkezetét jelenthetik, lévén nagyságrendekkel kisebbek mint a kvadrupoláris csatolás. Míg igen kis molekulák egykristályai adhatnak értelmezhető finomszerkezetet, addig porfelvételek esetében ez nem lehetséges.

Ha az elektromos tér nagysága megközelíti a Zeeman terét ún. másodrendű kvadrupól hatások lépnek fel, amelyek jelentős mértékben módosíthatják a spektrumot. A MAS kísérlet csökkenti, de nem szünteti meg a hatást, ugyanakkor esetenként célszerű a mágikustól eltérő

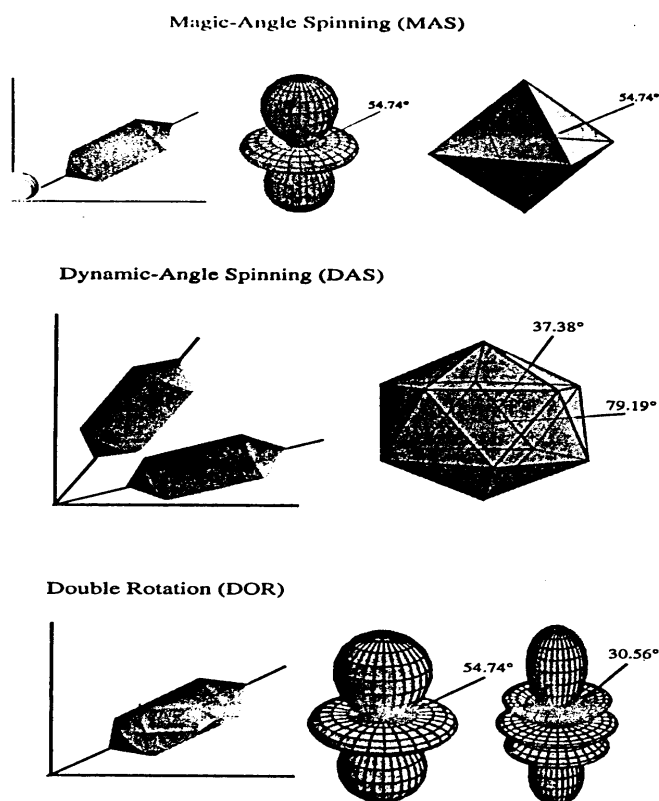
* Egyszerűen belátható, hogy a külső térre merőleges beállítás valószínűsége a legnagyobb, a párhuzamosé pedig a legkisebb!

szög mellett felvenni a spektrumot, ez javíthatja a jelalakot, de számolni kell a MAS által elnyomott hatások újraeledésével is. Értelemszerűen, nagyobb térerejű készüléken felvéve a spektrumot a hatás csökken vagy eltűnik, ha kémiai árnyékolás anizotrópiája nem jelentős és nincsenek számottevő dipoláris kölcsönhatások tulajdonképpen egy hagyományos nagyfelbontású spektrométeren is felvehetjük a spektrumot. A jelenség pontos észleléséhez azonban nagyfelbontású spektrumok szükségesek.

7.1.2 Nagyfelbontású spektrumok: MAS, DAS, DOR, MQMAS stb. eljárások.

Ebben a pontban azt vizsgáljuk meg, hogy milyen hatása van egy adott szög (pl. a mágikus) szerinti forgatásnak, tehát a MAS kísérletnek a kvadrupoláris kölcsönhatásokra a különböző spinkvantumszámú kvadrupól magok esetében, illetve, hogy melyek a rendelkezésünkre álló egyéb kísérleti lehetőségek nagyfelbontású spektrumok készítésére.

MAS: a forgatás az elsőrendű kvadrupól hatásokat (az árnyékolási anizotrópiához, valamint a skaláris és dipoláris csatolás anizotrópiáihoz hasonlóan) kiátlagolja, de a másodrendűeket, mint említettük csak redukálja, ennek oka, hogy ezek csak magasabbrendű függvényekkel leírható kölcsönhatások, amelyek nullára átlagolásához nem elégséges a MAS kísérlettel elérhető szimmetria.



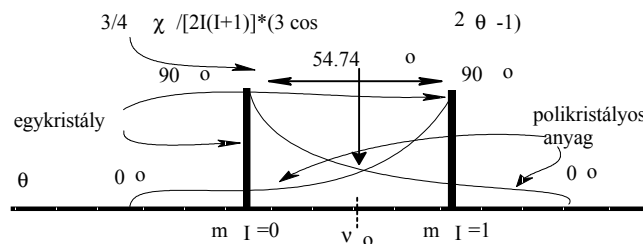
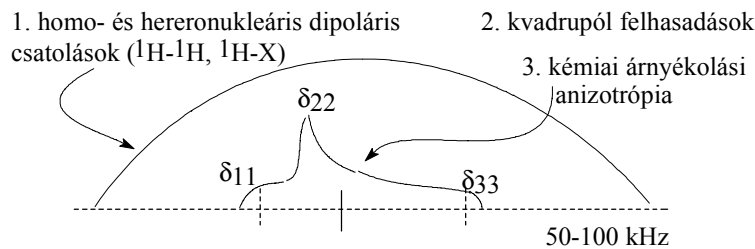
7.4 ábra A MAS, DAS és DOR kísérletek által létrehozott dinamikus szimmetriák⁴, (a) MAS kísérlet oktaéderes (kübös) szimmetriát eredményez, az elsőrendű anizotróp kölcsönhatások d_{22} orbitálként ábrázolhatóak, amelynek értéke csak a mágikus szög esetén lesz nulla, (b) DAS kísérlet: ikozaéderes szimmetria létrehozásaként fogható fel, (c) DOR kísérlet: a két szög koszinusza egymásnak komplementerei, d és g pályák kombinációjaként fogható fel.

A MAS kísérlet tehát a kübös (oktaéderes) szimmetria megvalósulásaként fogható fel (ebből az is következik, hogy ahol ez megvan ott nincs szükség a forgatásra sem, legalábbis a kvadrupól hatás megszüntetése miatt nem).

Egész-spinű magok esetében az elsőrendű (second-rank) kvadrupoláris kölcsönhatások a dominánsok, ezeket a MAS kísérlet tehát megszünteti, nem ez a helyzet azonban a feles-spinű magoknál, itt mint láttuk, a központi átmenetnél nem lépnek fel elsőrendű hatások csak másodrendűek, ezeket viszont csak két szög szerinti forgatással vagy több-kvantumos átmenetek gerjesztésével lehet megszüntetni.

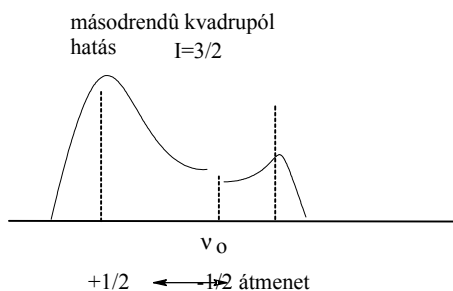
DAS (Dynamic Angle Spinning), DOuble Rotation: ezek az eljárások a minta vagy két szög szerinti egyidejű (DOR) vagy egymást követő "ugráló" forgatásán (DAS) alapulnak (lásd 7.4 ábrát). Ezek után könnyen elképzelhető, hogy technikailag sem egyszerű kivitelezni őket, míg az elsőnél két egymásba helyezett rotort kell egyszerre forgatni, addig a másodiknál a forgatás szögét kell pontosan és rendkívül rövid idő alatt megváltoztatni.

Mint látható, bármilyen forgatás időátlagban bizonyos szimmetria kialakulását eredményezi⁴, ebben az értelemben több eltérő szög szerinti forgatás nyilvánvalóan növeli az elért szimmetriát (a folyadékfázisban tapasztalható izotróp mozgás pedig tökéletes gömbszimmetriát eredményez). A kvadrupoláris magok várható viselkedését a különböző kölcsönhatások és azok megszüntetését célzó kísérletek hatását a 7.5-ös ábrán foglaltuk össze.

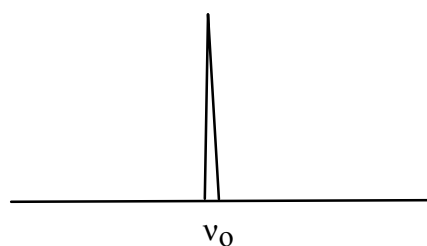
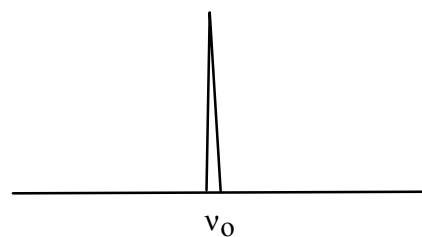


Forgatás a Mágikus szöggel (MAS kísérlet)

I=3/2, 5/2, 7/2 ...



I=1, 2, 3 ...



⇐ **forgatás két eltérő szög mellett (DAS, DOR kísérletek)**

7.5 ábra Kölcsönhatások és megszüntetésük kvadrupól magok esetén szilárd fázisban.

MQMAS⁵: a közelmúltban a korábbi, technikailag nehezen kivitelezhető megoldásoknál sokkal egyszerűbben is sikerült a kívánt hatást elérni⁵ az ún. többkvantum MAS kísérlettel, MQMAS. Ez egy kétdimenziós eljárás, ahol az egykvantum és a t_1 idő alatt kifejlődő többkvantum koherenciákat lehet korreláltatni egy tisztán izotróp echo előállításával. A mágikus szög szerinti forgatás ugyanakkor biztosítja az elsőrendű kvadrupoláris hatások megszüntetését és a dipoláris hatások jelentős csökkentését.

Alkalmazásával számos fontos anyagrendszer vizsgálata vált rutinszerűvé (üvegek, katalizátorok, amorf és kristályos szerves anyagok) a feles-spinű kvadrupól magok spektrumain keresztül.

7.2 A kvadrupól magok hatása 1/2-es magok (¹³C, ¹⁵N, ³¹P, stb.) spektrumaira

A kvadrupól hatások megjelenhetnek a kvadrupól maghoz (S) közvetlenül kötött 1/2-es spinű magok (I= ¹³C, ³¹P, ¹¹⁹Sn, stb.) spektrumaiban is. A jelek szabályos felhasadását eltorzítják és ezáltal megnehezítik vagy lehetetlenné teszik a skaláris csatolási állandó meghatározását a spektrumból, ami különben a szilárdfázisú felvétel egyik igen hasznos sajátja.

A magyarázat a kvadrupól és 1/2-es spinű mag közötti dipól-dipól kölcsönhatás, amely szilárd állapotban nem átlagolódik nullára, hanem közvetíti ezeket a másodrendű hatásokat a 1/2-es spinű mag jelére is. Ráadásul, az skaláris csatolás anizotrópiája is felléphet, amely teljesen hasonlóan viselkedik mint a dipoláris csatolás, a helyzet tovább bonyolódik, ha a dipoláris tenzor és a skaláris csatolási tenzor főtengelei nem azonosak.

A másodrendű frekvenciaeltolódás, $\Delta\nu_m$ mértéke az I mag spektrumában: Az I és S magok közötti skaláris és maradék dipoláris csatolás miatt, bizonyos feltételek megléte esetén az alábbi másodrendű frekvenciaeltolódás, $\Delta\nu_m$ észlelhető az I spin m-dik átmenetén egy kvadrupól mag hatására:

$$\Delta\nu_m = -mJ + \left(\frac{3D \cos \alpha}{2\nu_S} \right) \left(\frac{S(S+1) - 3m^2}{S(2S-1)} \right) \left(3 \cos^2 \beta^D - 1 + \eta \sin^2 \beta^2 \cos 2\alpha^D \right)$$

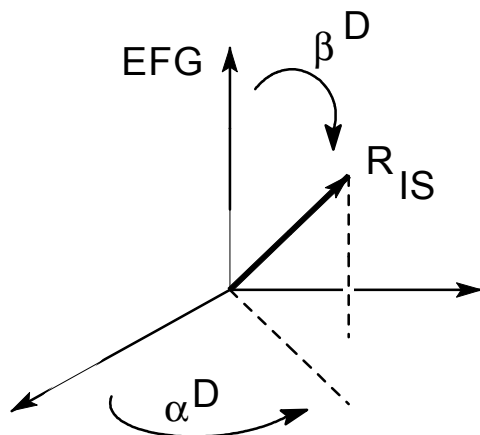
ahol m = mágneses kvantumszám, amely az adott I-hez rendelhető energiaszintek számát adja meg, J = skaláris csatolás I és S között, ΔJ = a skaláris csatolás anizotrópiája, és D = az I és S közötti dipoláris csatolás, amelynek effektív értéke $D' = D - \Delta J/3$

$$D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi 2r_{IS}^3}$$

r_{IS} = a két dipólt összekötő vektor

μ_0 = a mágneses permeabilitás

χ = kvadrupól csatolási állandó = $e^2 Q q_{zz} / h$, eq_{zz} = az elektromos térgradiens legnagyobb összetevője, Q a mag kvadrupól momentuma ν_S = az S mag Larmor frekvenciája.



7.6 ábra

A kvadrupól tenzor elektromos gradiens rendszerében, EFG rendszerben elhelyezkedő IS dipól vektor helyének jellemzése a β^D és α^D szögekkel

Feltételek, amelyek mellett érvényes a fenti, Δv_m -t leíró egyenlet:

- Igaz az elsőrendű perturbáció, azaz a Zeeman felhasadás lényegesen erősebb a kvadrupoláris kölcsönhatásnál:

$$\frac{x}{4S(2S-1)v_S} < 0,3$$

- A skaláris csatolásokat térben leíró J tenzor axiálisan szimmetrikus, főtengelye egybeesik a két magot összekötő r_{IS} vektorral.

Ha az elektromos térgradienst leíró kvadrupolár tenzor, q tengelyszimmetrikus, azaz az asszimmetria tényezője, $\eta=0$, akkor a kvadrupól mag által kiváltott, másodrendű kémiai eltolódás, Δ :

$$\Delta = \frac{3}{10} \frac{\chi^D}{v_S} \quad \eta = \frac{\eta_{xx} - \eta_{yy}}{\eta_{zz}}$$

Δ egy az adott magpárra és térerőre vonatkozó állandó, amelyek felhasználásával az I multipliett további vonalainak helyei is kiszámolhatók:

$$\Delta v_m + mJ = - \left[\frac{S(S+1) - 3m^2}{S(2S-1)} \right] \Delta$$

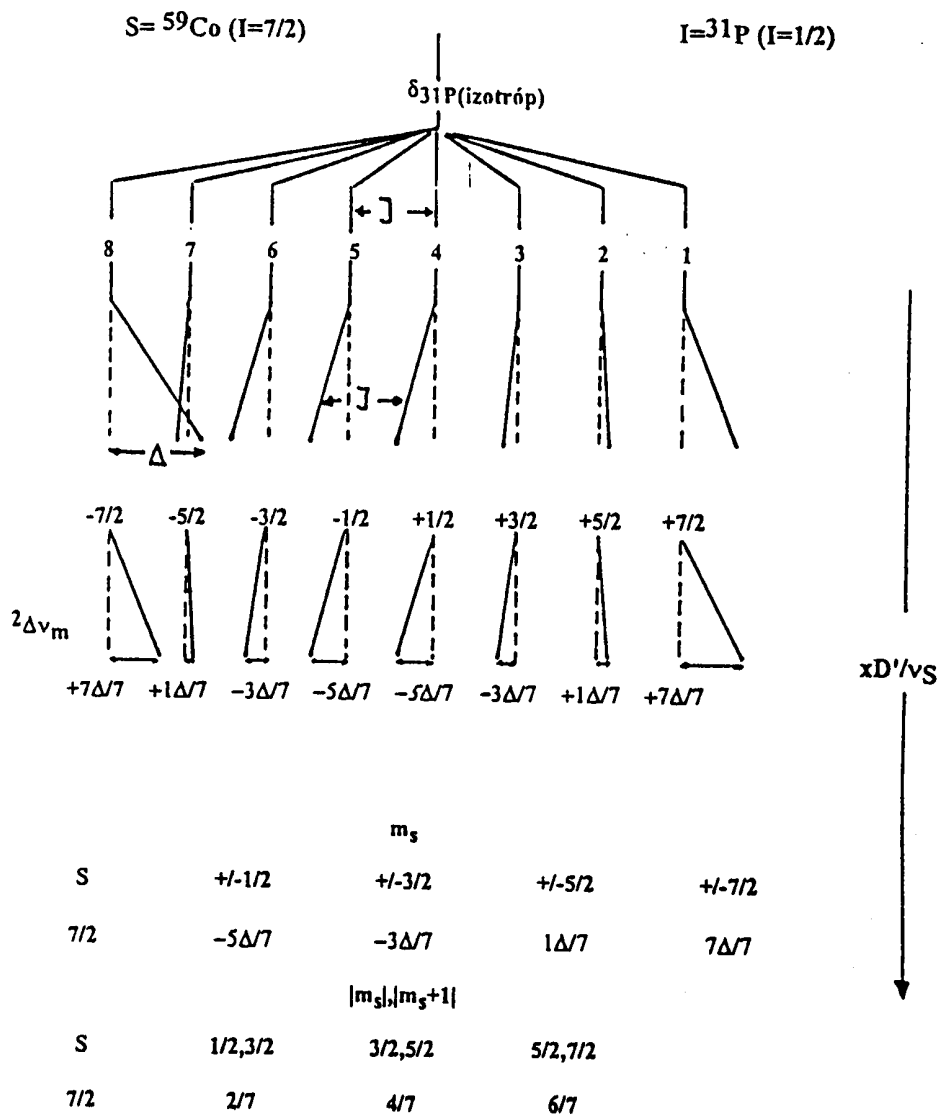
A spektrum külső vonalaira (az $m=\pm S$ esetek) az elmozdulás azonos és független S -től (a fenti kapcsos zárójeles kifejezés értéke -1). Ezzel szemben az eredeti multipliett legbelső vonalai mindig a külsőkkel ellentétes irányban mozdulnak el:

$$\Delta v_{+/-1/2} = - \left(\frac{S + \frac{3}{2}}{2S} \right) \Delta$$

Az I -mag spektrumának jellemzői egy $^{31}P(1/2)$ - $^{59}Co(7/2)$ magpár esetében:

- Az eredeti spektrum súlypontja változatlan marad.

- Mivel a két belső vonalat (4 és 5) is azonos mértékben tolja el másodrendű kvadrupól hatás, ezért különbségük megadja az izotróp skaláris csatolási állandó abszolút értékét, J_{iso} . Egymástól való átlagos távolságuk is megadja J_{iso} -t.
- A ténylegesen mért vonalak helyzetéből Δ kiszámítható, és J valamint Δ ismeretében δ_{iso} meghatározható az alábbi ábra adatai alapján.
- Az átlépés (két vonal kereszteződése) valószínűsége csökken a térerő növekedtével.



$$\Delta = \frac{3x D'}{10 \nu_S}$$

D' = effektív dipoláris csatolási állandó

x = kvadrupól csatolási állandó

ν_S = az S mag Larmor frekvenciája

$2\Delta\nu_m$ = a másodrendű kvadrupól hatás által kiváltott eltolódás

7.7 ábra A ${}^{59}\text{Co}$ - ${}^{31}\text{P}$ (S, I) magpár várható megjelenési képe a ${}^{31}\text{P}$ spektrumban a térerő és a csatolási állandó arányának függvényében

Az I spin spektrumának információtartalma: Az I mag vonalainak a másodrendű kvadrupoláris csatolás által kiváltott eltolódása nemcsak az effektív dipoláris csatolás, D' és kvadrupól csatolási állandó, χ szorzatától függ, hanem az r_{IS} vektort az elektromos térgradiens, EFG tenzorában leíró polárszögektől, β^D és az EFG tenzor aszimmetriájától is.

Ha a q tenzor axiálisan szimmetrikus ($\eta=0$) és a fő tengelye egybeesik r_{IS} -sel, akkor az egyenlet szögfüggő része nulla, tehát legalább az $\chi D'$ szorzat D -ből meghatározható.

Amennyiben a kvadrupoláris csatolási állandó, χ ismert, úgy D' kiszámítható, és ha feltételezhető, hogy skaláris csatolás csatolás anizotrópiájának abszolút értéke, ΔJ sokkal kisebb a dipoláris csatolási állandó, D abszolút értékének háromszorosánál, akkor D értéke is megkapható, amiből viszont a két mag távolsága, r_{IS} is kiszámítható.

χ , D , ΔJ , J előjeleit befolyásoló tényezők: Mind D , mind ν_S előjele függ a giromágneses hányadosok előjelétől, ha γ_I negatív, akkor az egyenlet jobb oldala is előjelet vált, ami azt jelenti, hogy a fellépő másodrendű eltolódás jellege nem változik, hasonlóan γ_S előjelváltása sem befolyásolja a spektrumot feltéve, hogy D és D' előjelei azonosak (azaz ha a skaláris csatolás anizotrópiájának harmada nem nagyobb D -nél).

Ha D pozitív (ez megállapítható közvetlenül a spektrumból, mert ilyenkor a vonalak "összebogózdódása" az izotóp sifthez képest alacsonyabb frekvenciákon következik be) akkor vagy χ előjele negatív és D , D' azonos előjelűek, vagy χ pozitív és D , D' ellentétes előjelűek. Amennyiben χ előjele ismert, úgy ΔJ egyértelműen meghatározható előjelével együtt.

Amennyiben azonban csak χ abszolútértéke és r_{IS} ismert, úgy ΔJ -re két érték adódik, amelyek közül a valódi nem választható ki.

Több I mag csatolása ugyanazon S maghoz: ilyen esetben elvileg több jelen is jelentkezhet a másodrendű eltolódás, ami megkönnyíti a paraméterek meghatározását.

Egy I mag csatolása több S maghoz: ebben az esetben elvileg a végső multipllett az egyéni multiplettek konvolúciójának eredménye.

Változó (nem mágikus szöggel) felvett spektrumok: Ha a mintát a "mágikustól" eltérő szöggel vesszük fel, a másodrendű kvadrupól hatások mellett megjelennek az elsőrendű hatások is a nem teljesen kiátlagolódott dipoláris és kémiai eltolódás anizotrópia miatt. Ez jelentős sávszélesedést okoz, ugyanakkor információt szolgáltat az EFG tenzor és a kémiai eltolódás tenzornak a molekulát leíró koordinátarendszerben való elhelyezkedését illetően.

Használata gyakorlatilag azokra az esetekre korlátozódik, ahol csak a kvadrupól effektus által befolyásolt ^{13}C mag jele az egyetlen jel.

Az "önlecsatolás" jelensége: Az egyenlet $\Delta\nu_m$ meghatározására csak addig alkalmas, amíg a kvadrupól mag relaxációja elég lassú, mihelyt gyorsá válik, mind az elsőrendű eltolódás, $^1\Delta\nu_m$ mind a másodrendű, $^2\Delta\nu_m$ nullává válik és a I mag egyetlen vonalként az izotróp eltolódásnál fog megjelenni. (Oldat állapotban ez az általános eset.)

A másik lehetőség a "közvetítő" dipoláris kölcsönhatás nullára átlagolódása valamely szilárd állapotú belső mozgás következtében. Ez a D tenzor és $\Delta J = D - J_{iso}$ nullára átlagolódását eredményezi. Példa a PCl_4^+ : PCl_6^- , (a spektrum emelt hőmérsékleten elveszti másodrendű jellegét).

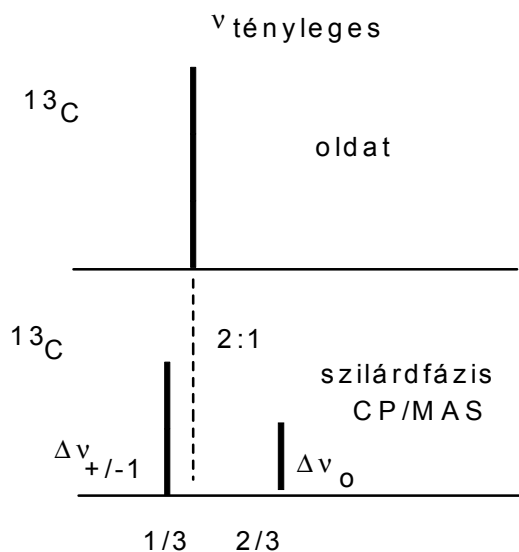
Alkalmazások: $^{13}\text{C}/^{14}\text{N}$: ilyen magpárok esetében a ^{13}C CP/MAS spektrum általában egy 2:1 arányú dubletet vagy legalábbis erősen megszélesedett vonalakat mutat. Mivel egy $^{13}\text{C}/^{14}\text{N}$ magpár esetén általában mind \mathbf{J} mind $\Delta\mathbf{J}$ elhanyagolható a dipoláris csatoláshoz képest, alapegyenletünkben elhagyható az első tag, \mathbf{S} értékét \mathbf{m} -mel behelyettesítve az alábbi kifejezéseket kapjuk az $\mathbf{m}=0$ és az $\mathbf{m}=\pm 1$ esetekre.

$$\Delta v_{+/-1} = -\left(\frac{3D \odot x}{20v_s}\right)(1)(3 \cos^2 \beta^D - 1 + \eta \sin^2 \beta^2 \cos 2\alpha^D)$$

A második zárójelben az eredeti egyenlet \mathbf{S} -től és \mathbf{m} -től függő részének a behelyettesítés utáni eredménye szerepel. A kapott frekvenciaeltolódások (amelyek ellenkező előjelűek és az $\mathbf{m}=0$ -é kétszeres mértékű) az eredeti, perturbálatlan ^{13}C sávhoz képest értendők. Mivel a $+1$ és -1 átmenetek azonos frekvenciájúak, egy 2:1 arányú dublett adódik.

$$\Delta v_0 = \left(\frac{3D \odot x}{20v_s}\right)(2)(3 \cos^2 \beta^D - 1 + \eta \sin^2 \beta^2 \cos 2\alpha^D)$$

Ami azt is jelenti, hogy a tényleges kémiai eltolódás a súlyozott átlagnál (tehát az erősebb csúcstól $1/3$ távolságra) van.



7.8 ábra másodrendű maradék dipoláris hatás

$$J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) \ll D \text{ eset}$$

Az egyenletből az is következik, hogy az elmozdulás iránya (\mathbf{s} előjele) alapján χ előjele is meghatározható (amely egyébként csak kvadrupoláris rezonancia mérésekből adható meg) feltéve, hogy a többi tényező ismert. A két vonal távolsága:

$$s = \Delta v_0 - \Delta v_{+/-1} = \left(\frac{9D \odot x}{20v_s}\right)(3 \cos^2 \beta^D - 1 + \eta \sin^2 \beta^2 \cos 2\alpha^D)$$

Mivel a felhasadás mértéke fordítottan arányos az alkalmazott mágneses térerővel, tehát a térerő növekedtével a jelenség eltűnhet, vagy pusztán sávszélesedésként jelentkezik.

A tapasztalat alapján χ akkor negatív, ha a Z_{EFG} tengely egybeesik a maximális elektronsűrűség irányával (pl. egy sp^3 esetben (R_3N) $\beta^{\text{D}} = 109,5^\circ$, sp^2 (R_2N) $\beta^{\text{D}} = 90^\circ$ és sp ($\text{RC}=\text{N}$) $\beta^{\text{D}} = 0^\circ$, ha viszont pozitív mint pl. a R-NH_3^+ esetben, akkor $\beta^{\text{D}} = 0^\circ$.

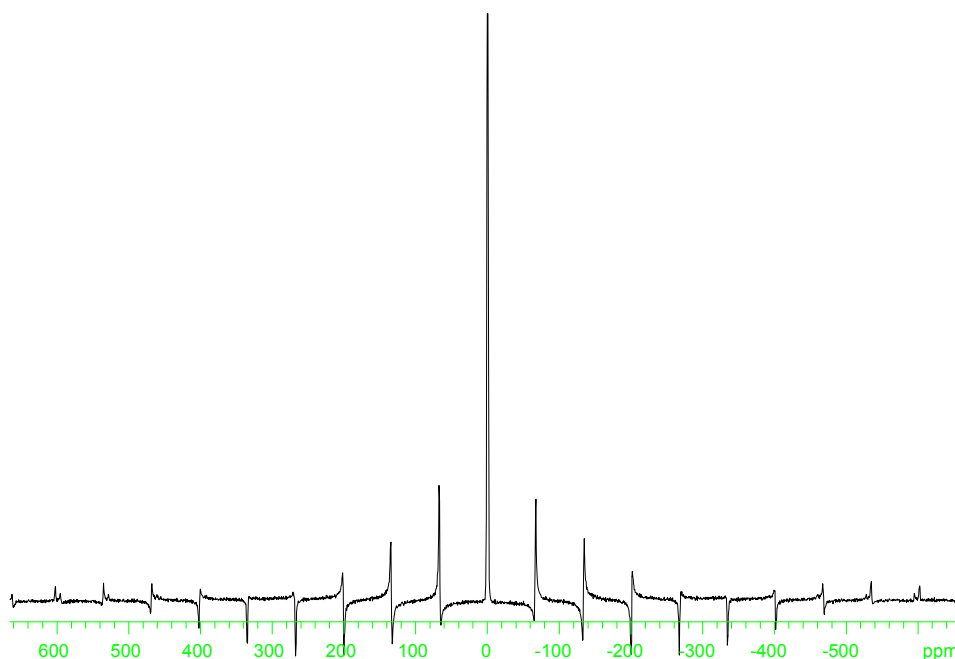
Irodalom

1. R.K.Harris, in **Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids- Chemical Applications**, NATO ASIS Series, Vol.322 (P.Granger and R.K.Harris eds.) Kluwer Acad.Pub., London, 1990. chapter XV.
2. (a) F.Taulelle, in **Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids- Chemical Applications**, NATO ASIS Series, Vol.322 (P.Granger and R.K.Harris eds.) Kluwer Acad.Pub., London, 1990. chapter XXI.
(b) J.P.Amoureux, C.Fernandez, P.Granger in **Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids- Chemical Applications**, NATO ASIS Series, Vol.322 (P.Granger and R.K.Harris eds.) Kluwer Acad.Pub., London, 1990. chapter XXII. p.409.
3. M.Maricq and J.S.Waugh **J.Chem.Phys.** 70, 3300 (1979)
4. E.W.Wooten, K.T.Mueller and A.Pines, **Accounts of Chem.Res.**, 25, 209 (1992)
5. (a) L.Frydman, J.S.Harwood, **J.Am.Chem.Soc.**, 117, 5367 (1995)
(b) A/.Medek, J.S.Harwood, L.Frydman, **J.Am.Chem.Soc.**, 117, 12779 (1995)
6. R.K.Harris, Olivieri: Quadrupolar Effects Transferred to Spin-1/2 Magic Angle Spinning Spectra of Solids, **Progress In NMR Spectroscopy**, 24, 435 (1992)
7. R.Gobetto, R.K.Harris and D.C.Apperley, Second Order Quadrupolar Effects on NMR Spectra of Spin-1/2 Nuclei in Solids, Transmitted by Dipolar Coupling. Compounds Containing $^{55}\text{Mn}(S=5/2)$, $^{59}\text{Co}(S=7/2)$ and $^{93}\text{Nb}(S=9/2)$ **J.Magn.Reson.**, 96, 119 (1992)

8. A CP/MAS kísérlet gyakorlati kivitelezése, egyéb lehetőségek MAS mérésekre:

8.1 A megfelelő kísérleti körülmények beállítása

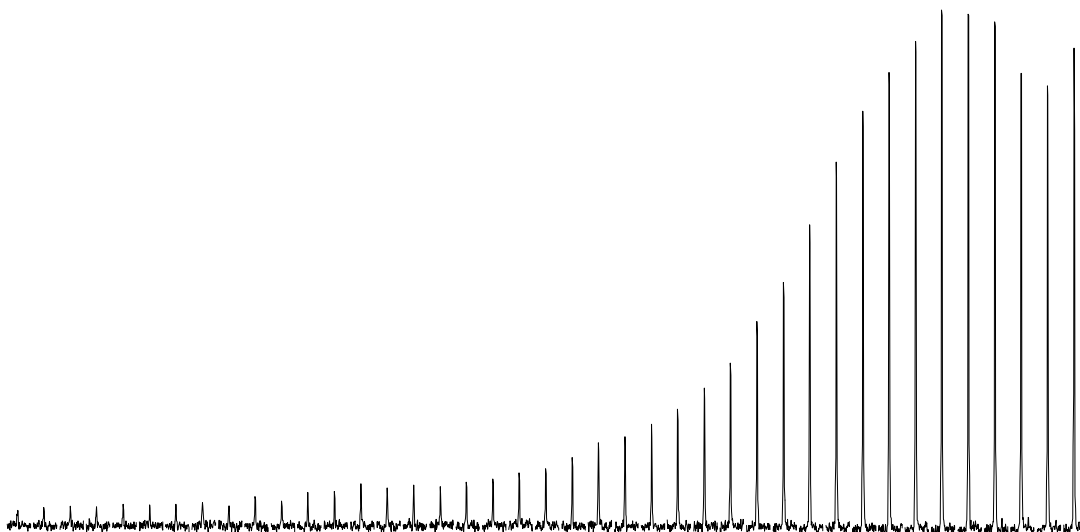
A mágikus szög beállítása: többféle lehetőség létezik, a legegyszerűbb megoldás valamilyen alkalmas, nagy CSA értékű mag vonalszélességének minimumát megkeresni. Az általánosan elfogadott eljárás azonban egy kvadrupól mag, a ^{79}Br forgási oldalsávjainak mérésén alapul¹. A ^{79}Br -nak több előnyös tulajdonsága van, giromágneses tényezője nagyon közel van a szénéhez, emiatt nem szükséges külön hangolás sem, KBr -ként hozzáférhető köbös formában is (axiálisan szimmetrikus). Kicsi a kvadrupólus momentuma, valójában az észlelt modulációt a tökéletes köbös formától (ahol nem volna) való eltérés miatt fellépő kvadrupoláris hatás okozza, emiatt az eredmény némileg változhat a KBr minőségétől függően. A kalibrálásnál egyszerűen arra kell törekedni, hogy minél több forgási oldalsávot lássunk (8.1 ábra). A beállítás elérhető pontossága kb. +/- 0.5 fok.



8.1 ábra A mágikus szög beállítása KBr segítségével (^{79}Br NMR, forgatás: ~3000 Hz)

A lecsatoló térerő beállítása: mint korábban már említettük általában szélessávú protonlecsatolásról van szó, hiszen a proton a leggyakoribb és legerősebb dipól forrás. Miután itt a folyadékfázishoz képest lényegesen nagyobb tereket kell folyamatos (CW) üzemmódban alkalmazni, feltétlen szükséges a pontos kalibrálás a mérőfej túlterhelésének elkerülésére. Ezt valamilyen erős protonjelet adó anyag (pl. dioxán) folyadékfázisú ^{13}C proton off-resonance spektrumainak felvételével lehet kalibrálni, illetve onnan számolni a lecsatoló tér tényleges nagyságát.

A Hartmann-Hahn feltétel beállítása: a hatékony keresztpolarizáció feltétele a két tér megfelelő beállítása, ezt magával a keresztpolarizáció hatékonyságával szokták ellenőrizni pl. egy HMB mintán. Egy ilyen kalibráció képét mutatjuk be az alábbi ábrán.

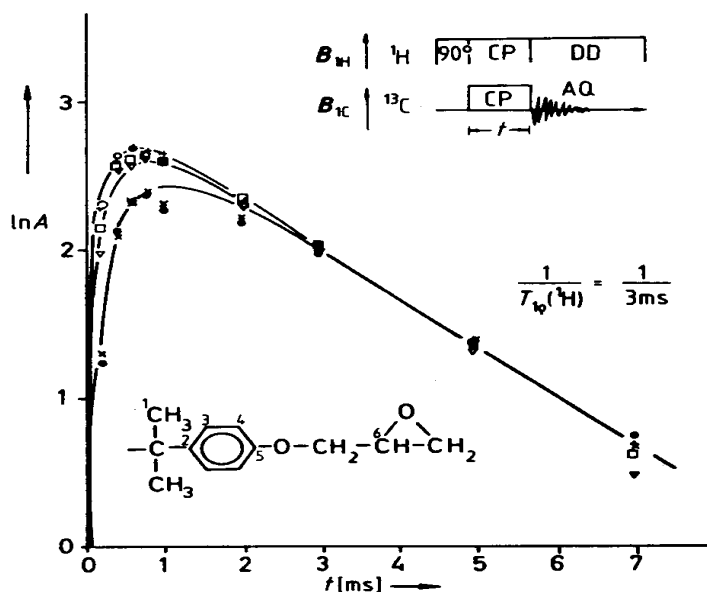


8.2 ábra A Hartmann-Hahn feltétel beállítása a lecsatoló proton tér teljesítményének finom szabályozásával, a jelmaximum jelenti a feltétel közelítő teljesülését (300 MHz, Doty XC5 fej, hexametil-benzol, HMB)

Itt a proton tér erősségét változtatjuk finoman (ehhez általában nem elégséges a folyadékfázisban megfelelő "durva" szabályozás, ezért egy további finom jelosztót (~3db) szoktak a rendszerbe beépíteni) és a jelmaximumot keressük, ami megfelel a maximális polarizációátvitelnek is. Mindez persze erősen függ a választott keveredési időtől, a minta jellegétől, sőt jelentős mértékben a forgatási sebességtől is. Olyannyira, hogy bizonyos forgatási sebességeknél előfordulhat, hogy egy egyszerű, CP nélküli gerjesztés jobb eredményt ad. Nem szabad azonban elfeledkezni a CP kísérlet egyik legnagyobb előnyéről a rövid relaxációs szünetekről. Elvileg tehát minden mintára külön kellene az optimális CP feltételeket megtalálni, ami persze nem kivitelezhető, de aminek következtében célszerű mintánként több felvételt készíteni, legalább a keveredési időt változtatva.

A keveredési (mixing vagy contact) idő beállítása: a CP/MAS kísérlet során a mágnesezettség először gyorsan emelkedik aztán viszont folyamatosan csökken (lásd a 8.3 ábrát). A felemelkedés minden magra eltérő, hiszen ez (a polarizációátvitel sebessége) a proton-szén távolságoktól függ (lásd NOE hatás), amelyek eltérőek az egyes magokra. Ezzel szemben a lecsengés során azonosan viselkednek, mert mindegyikük a $T_{1\rho}$ idővel felmelegedő protonoktól veszi át a polarizációt, ez pedig az erős dipoláris proton-proton csatolások miatt gyakorlatilag azonos az egész mintában.

Mindezek miatt a keveredési idő hosszának változtatásával bizonyos szénatomok jelei erősebbek, másoké pedig gyengébbek lesznek, tehát a kísérlet nem kvantitatív. A helyzetet több különböző keveredési idővel felvett spektrummal lehet segíteni.



8.3 ábra A ^{13}C mágnesezettség változása a keresztpolarizációs folyamat, CP alatt².
 Epoxidgyanta, forgatási sebesség 3850 Hz, $\nu_{13C} = \nu_{1H} = 50$ kHz, relaxációs szünet = 2 mp.

Legcélszerűbb azonban, ha lehetséges, egy CP nélküli spektrumot is csinálni és a kettőt összehasonlítani.

A megfelelő forgatás feltételei: nagysebességű stabil forgatáshoz, állandó nyomású, legalább 6-8 báros, ~ 25 m³/h-ás, száraz, olajmentes levegőáram szükséges (ezek az adatok változhatnak a mérőfejtől függően). Változó hőmérsékletű mérések esetében célszerű N₂ vagy valamilyen nemes gáz (He₂) használata. Szélsőséges hőmérséklet tartományokban a stabil forgás fenntartása gyakran nehézségekbe ütközik, ennek hiányában a forgási oldalsávok jelentősen megszélesednek, ami ugyan segíti azonosításukat, de más izotróp sávok észlelését viszont megakadályozhatja.

8.2 A kémiai eltolódást, az elérhető felbontást és érzékenységet befolyásoló tényezők, ellenőrző tesztek

A térfogati vagy "bulk" szuszceptibilitás, $\chi_{\text{térf.}}$ nincs hatása, ha a mágikus szög helyesen van beállítva, a beállítás pontossága általában kb. 0.1^o, az ezáltal okozott hiba elhanyagolható. Az eltérés inkább a széles vonalak nem pontosan leolvasható értékéből adódik. Megjegyzendő, hogy az abszolút kémiai eltolódásértékek helyesek, de általában valamilyen referenciaanyaghoz viszonyítunk itt is. A belső tényleges tér, H_n az alábbi módon írható le:

$$H_n = B_o \left[1 + \frac{2\pi}{3} \right] x_{\text{térf.}} \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right)$$

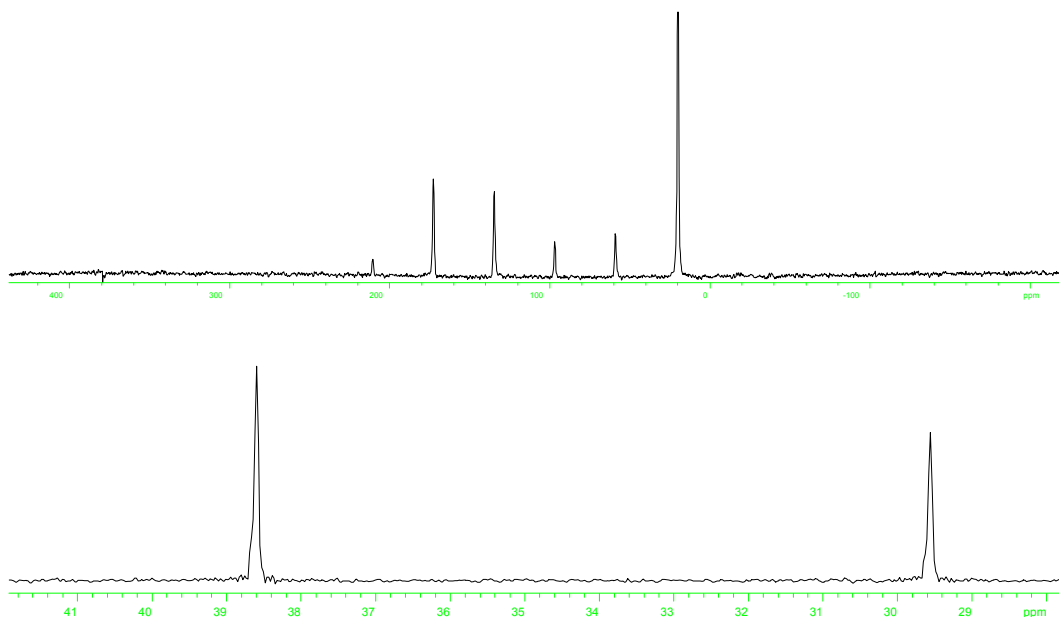
A fenti egyenlet egy végtelenül hosszú hengerre vonatkozik, ami persze nem teljesen igaz egy szokásos méretű rotor (21-23 mm) esetében.

A kristályosság mértékének hatása: általános jelenség, hogy a kristályos anyagok esetében lényegesen jobb a felbontás mint porszerű vagy amorf fázisú minták esetében. Ez érthető, hogyha meggondoljuk, hogy egy kristály mindig egyféle rendezettséget is jelent, a méret növelésével nyilvánvalóan csökken a kémiai eltolódás diszperziója (kisebb lesz a felületen és a "belül" lévő magok aránya), emiatt élesebbek lesznek a vonalak. Ugyanazon anyag átkristályosítása gyakran figyelemreméltó javulást hoz, a kristályok mérete lehet viszonylag nagy, de fontos, hogy egyenletes legyen a rotor megfelelő kiegyensúlyozása érdekében. Az átkristályosítás pl. más oldószerből azonban néha más kristályformát is eredményez, emiatt célszerű azonos oldószert használni, vagy éppen ellenkezőleg más oldószert kipróbálni pl. egy feltételezett polimorfia igazolására.

A tömeg „bulk” susceptibilitás anizotrópiájának hatása: a fenti megjegyzés, miszerint a susceptibilitás nem befolyásolja a mért kémiai eltolódást, természetesen csak izotróp susceptibilitás esetén igaz, viszont a hatás mérhetővé válik, ha ez nem áll fenn. A gyakorlatban elsősorban anizotróp közegek (pl. folyadékkristályos vagy más módon rendezett) esetében kell ezzel számolni, különben nem.

A mágikus szög pontatlan beállításából adódó hibák: mint említettük a helytelen beállítás elsősorban a megszokott vonalszélesség megnövekedéséből látható, emiatt a szögbeállítás egyik alkalmas módja egy különben éles vonalakat adó anyag (pl. sucrose, adamantán, HMB stb.) ismételt felvétele némileg eltérő szögértékek mellett mindaddig, amíg a várt (minimális) értéket nem kapjuk. A probléma gyakorlatilag csak egykristályok esetén lép fel, ezeknél a forgatás jelentős hibákat okozhat a mért kémiai eltolódásban, mert az egykristály egy meghatározott értéket fog adni, de a forgatás átlagoló hatása a mágikus szög hibájával terhelt.

Szokásos ellenőrző vizsgálatok: jel/zaj viszony, ezt pl. HMB mintán vagy adamantánon mérik CP-vel vagy anélkül. A felbontás vizsgálatához adamantánt esetleg szukrózt szoktak használni, ezek kellemesen keskeny vonalakat adnak. Az alábbi példákon HMB mintán végzett jel/zaj viszony ellenőrzést és adamantánon végzett felbontásvizsgálatot mutatunk be.



8.4 ábra HMB jel/zaj viszony (fenn): CP/MAS kísérlet, 5mm Doty XC5 mérőfej, vékony falú cső, kb. 110 mg anyag, forgatás 2850 Hz, négy gerjesztés, S/N = 200 és (lenn) **adamantán felbontás (< 5 Hz) ellenőrzés,** forgatás 1950 Hz, (7,04 T, spektrométer, Varian UNITY 300)

8.3 Eltérő magok, egyedi problémák, referencia anyagok^{3,4,5}

¹³C: az általában elérhető félértékszélességek 1/3 ppm körül vannak, de kedvező esetben elérhetik az 0,1 ppm-et is. A mag mérése általában CP-val történik, de 80-120 mg minta esetében polarizációátvitel nélkül is nyerhető spektrum már viszonylag rövid idő alatt. A kémiai árnyékolási anizotrópiák igen eltérőek, az alifás szenek értékei általában 50 ppm alatt vannak, de pl. a koordinált CO csoportok esetében ez az érték elérheti a 600-800 ppm -et is. Ennek megfelelően célszerű ugyan nagyobb átmérőjű rotorok használata a nagyobb érzékenység miatt, de viszont így nem biztos, hogy az elérhető forgatási sebesség elegendő a nagyobb CSA értékek kiátlagolásához.

Másodlagos referenciaanyagok: megoldható egy kapilláris segítségével a folyékony TMS -hez való hasonlítás is, de gyakorlatilag ez túl bonyolult, emiatt alakult ki az ún. másodlagos referenciaanyagok használata. Az alábbi általános tulajdonságokat célszerű figyelembe venni a referencianyag kiválasztásánál (ezek nemcsak a ¹³C mag esetében érvényesek):

- jó keresztpolarizálhatóság (viszonylag merev szerkezet),
- hosszú szén és proton T_{1ρ} érték, hogy a polarizáció a hosszú kontakt idők alatt is "kitartson",
- lehetőleg egyetlen jelet adjon a szokásos kémiai eltolódástomány alatt vagy felett és ezt egyetlen gerjesztéssel,
- izotróp térfogati szuszceptibilitás,
- a ¹³C-¹H dipoláris lecsatolás kb. 50 watt-os lecsatoló térrel megoldható legyen (ennyi ugyanis a legtöbb készüléken rendelkezésre áll és meglepően jó lecsatolás érhető el ezzel a teljesítménnyel is!),
- a jel CSA értéke ne legyen túlságosan nagy (ekkor zavaróvá válhatnak a forgási oldalsávok, de ne legyen túl kicsi sem (mert ilyenkor nem jelentkeznek a mágikus szög beállításának hibái),
- legyen, ha lehet, fizikailag könnyen elválasztható a mintától.

Ilyen szempontok alapján néhány lehetséges ¹³C, ¹⁹F, ³¹P, stb. másodlagos referenciaanyag jellemzése az alábbi.

Hexametilbenzol, HMB (132,2 és 17,4 ppm): a leggyakrabban használt CP tesztanyag, hátrányai a viszonylag nagy vonalszélesség (~1ppm = 75 Hz, 7 Teslánál), az aromás szénatomok nagy CSA értéke (170 ppm), és a meglehetősen hosszú (8 msec) optimális keveredési idő, bár már 2 msec-nél is elég jó jel/zaj viszony érhető el.

Adamantán (29,5 és 38,6 ppm): éles vonalak (2-10 Hz), de gyenge keresztpolarizálhatóság jellemzi, a jelek igen erősen függenek a Hartmann-Hahn feltétel pontos beállításától, emiatt el is tűnhetnek, ha a két tér 0,5 db-nél jobban eltér egymástól, fizikailag nehezen választható el a mintától, teljes mértékben érzéketlen a mágikus szög helytelen beállítására (hiszen szilárd fázisban is szinte izotróp mozgást végez).

Polidimetilsziloxán (1,5 ppm): az egyik leghasználhatóbb anyag, különösen, ha egységes anyagként sikerül előállítani, egyedül relaxációs viselkedése kifogásolható, ugyanis T_{1ρ} rövid, ezért egy 90^o-os pulzus jobb jel/zaj viszonyt ad mint a CP kísérlet.

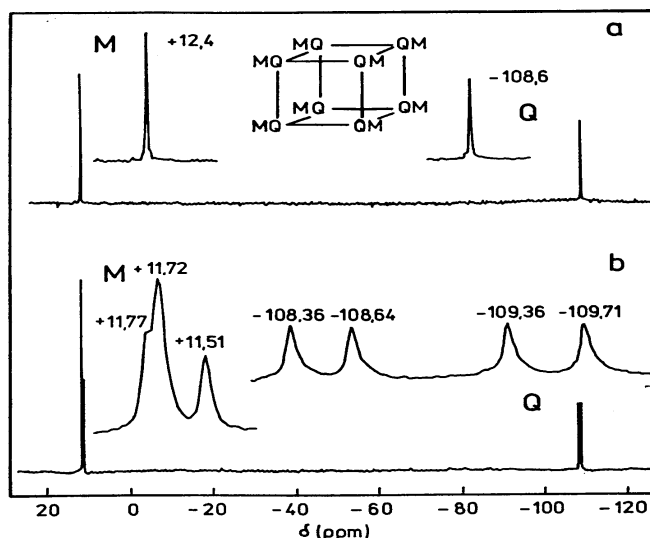
Mint látható nincs "legjobb" anyag, a választás mindig megalkuvást is jelent. Természetesen egyedi problémák egyedi megoldásokat követelnek, pl. polietilén morzsák gyakran kiválóan megfelelnek, miután a legtöbb fenti feltételt teljesítik.

^{19}F , 7: folyadékállapotban igen jól mérhető mag (100 % term. bőség és erős dipól momentum), de nagyon nagy árnyékolási anizotrópia értékkel, az előbbi erős homonukleáris kölcsönhatást is jelent, de mivel szerencsére általában kevés fluor mag van jelen, így ez utóbbi csak bizonyos anyagoknál okoz gondot. Mindezek ellenére gyakran problémát jelent mérése, elsősorban a kereskedelemben kapható spektrométerek szokásos kiépítettsége miatt. Ezek többsége ugyan kétcsatornás, de az egyik csatorna frekvenciája többnyire rögzített (proton), viszont a lecsatoló tekercs csak egy frekvenciára hangolható, vagy protonra vagy fluorra (frekvenciájuk viszont közel van egymáshoz).

Megoldást jelent a korábban ismertetett CRAMPS kísérlet, de ez, bár elvileg kivitelezhető egy normál MAS fejen is, valójában speciális mérőfejet igényel elsősorban a szükséges rendkívül rövid tekercs lecsengési idők miatt. Méréstechnikailag fontos az ún. háttérzaj kérdése is, ez a mérőfej és a környezet fluór tartalmú anyagaiból származó jeleket jelenti. Vannak különleges, alacsony fluór zajszintű fejek is, de miután nem minden jel jön a mérőfejből, ezek hatása is korlátozott. Részben emiatt is elterjedtek szoftveres eljárások is a mintán kívülről eredő jelek utólagos kivonására a spektrumból. Az általánosan alkalmazott referencianyag a CClF_3 . Miután gyakran nagyon nagy ablakokat kell nyitni, fontos kérdés az analóg-digitális átalakító sebessége mellett a rendelkezésre álló erősítő teljesítménye is.

^{31}P : az egyik legjobban mérhető mag, többnyire keresztpolarizációt sem szükséges alkalmazni. Másodlagos referenciaanyagként gyakran megfelel valamilyen jól kristályosodó foszfin (PPH_3) vagy annak oxidja. Ügyelni kell azonban az esetenként igen hosszú relaxációs időkre, az elérhető félértékszélesség általában fél ppm körül van. A kémiai árnyékolási anizotrópiák erősen változnak a hibridizációs állapottól, oxidációs foktól függően (a PPH_3 CSA értéke 23 ppm, de a OPPH_3 esetén már 280 ppm az érték), emiatt időnként jelentős forgatási sebességek szükségesek. A jó érzékenység miatt elegendő néhányszor 10 mg minta, tehát kis átmérőjű rotorok is megfelelnek.

^{29}Si : a szénél elvileg érzékenyebb mag, de a hosszú relaxációs idők miatt gyakran csak CP - vel mérhető, az anizotrópiák viszont viszonylag kicsik, így a forgatási sebesség nem kritikus. Ellenőrző anyag: tetrametil-szilil-szilán vagy köbös oktamer szilíciumsav-trimetilszilil-észter, O_8M_8



8.5 ábra A Q_8M_8 folyadékállapotú (fenn) és szilárdfázisú (lenn) (CP/MAS) ^{29}Si spektrumai ($\text{Q}=\text{SiO}_4^-$ és $\text{M}=\text{Si}(\text{OMe})_3$)⁸ A széthúzott részleteken jól látszik, hogy szilárdfázisban csökken a spektrum szimmetriája.

Nehézfémek $I=1/2$ -es magjainak mérés technikai kérdései^{9,10}: van néhány olyan fém mag, amely a szénhez képest jó érzékenységgel mérhető (200-300 mg), általában ezek kevés jelből álló spektrumokat adnak (hiszen ritkán van belőlük több mint egy egy molekulában), ráadásul a kémiai eltolódás tartományuk többnyire elég széles, tehát kisebb effektusok is jól mérhető különbségeket adnak.

^{119}Sn : javasolt ellenőrzővegyület: pl. ón-tetraciklohexil, egyetlen, igen éles vonalat ad (14 Hz) -97 ppm -nél. Az éles vonal mind az esetleges B_0 inhomogenitások detektálására, mind a mágikus szög helyes beállítására alkalmassá teszi. Esetleg $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$, ez könnyen hozzáférhető, de alaposan ki kell szárítani.

Az eddig vizsgált ónvegyületek esetében a legkedvezőbb keveredési idők 0.8 és 2 ms között voltak, miután a mért proton $T_{1\rho}$ idők elég rövidek a többszörös "proton merítésen" alapuló polarizációs kísérletek nem jelentettek előnyt. Ami a relaxációs szünet hosszát illeti, ezek eléggé eltérnek vegyülettípusonként. Általában igaz, hogy ha az R csoport aromás, és más proton nincs jelen, igen hosszú szünetek (~300s) szükségesek, ugyanakkor alifás R csoportok esetében lényegesen rövidebb idők is megteszik (5-15s).

^{207}Pb és ^{195}Pt : javasolt ellenőrzővegyületek: pl. Pb-tetrafenil vagy Pb(para-tolil)₄ az ólomra és $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ a platinára. Együtt kezelésüket igen hasonló Larmor frekvenciájuk indokolja. A különbség 7 T térerőnél is csak kb. 1,6 MHz, ami azt jelenti, hogy ^{207}Pb -ra hangolt mérőfejjel és egyéb paraméterekkel használható platina spektrumot lehet készíteni. Az eddig vizsgált vegyületek esetében a legkedvezőbb keveredési idők 5 ms körül voltak. A relaxációs szünetek eléggé közepesek, még fenil származékokban is elégséges általában 5-15s.

^{77}Se : javasolt ellenőrzővegyületek: $(\text{Me}_2\text{SnSe})_3$ (-265,5 és -351,6 ppm) vagy $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$. A szelén a szilíciummal alkot egy „ólom-platina”-szerű párost, mivel szintén hasonló a Larmor frekvenciájuk.

^{113}Cd : javasolt ellenőrzővegyületek: $(\text{CdClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Ebben az árnyékolási anizotrópia gyakorlatilag nulla, de a tetraédes vagy oktaédes szimmetriától való eltérés jelentős anizotrópiát okozhat.

^{199}Hg : javasolt ellenőrzővegyület: $(\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (-2487 ppm és -2493 ppm, félértékszélesség ~220 Hz), két független molekula van jelen. Nem elsősorban az érzékenység, hanem az óriási árnyékolási anizotrópiák jelentenek problémát, emiatt alacsonyabb térerőkön nagy forgatási sebességgel érdemes dolgozni.

8.4 Mágnesek, mérőfejek, rotorok, sapkák, mintatöltés

A megfelelő térerő, mérőfej, rotorok és hozzájuk való lezáró sapkák kiválasztásánál igen gondosan célszerű eljárni. Néhány általános szempont az alábbiakban hívjuk fel a figyelmet.

Mágnesfurat átmérő, térerő: ez gyakran adott, de ha lehetőségünk van választásra, az érzékenység (ami a lehető legmagasabb teret igényelné) mellett figyelembe kell venni az egyéb jelenségek (mindenek előtt a CSA és a relaxációs folyamatok) térerőfüggését is, amelyek miatt nem feltétlen a magas térerő a legjobb választás.

Minta (rotor) térfogat: a kiválasztott mag mérhetősége a legfontosabb kiindulási pont, gyengén mérhető magok (^{13}C , ^{29}Si , ^{113}Cd , stb.) sok mintát, tehát nagy belső átmérőjű (5,7 esetleg 10 mm) rotorokat kívánnak. A nagy forgási sebesség miatt csak speciális anyagok alkalmasak erre a célra. Miután az egyes mérőfejek forgatási rendszerei is eltérnek, gyakran

csak az adott fejet gyártó cég speciális kiképzésű rotorjai használhatóak a kérdéses mérőfejen.

Forgatási sebesség: ebből a szempontból a jelek várható CSA értékei a mérvadóak. A jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható mérőfejen már 20000 - 30000 Hz-es forgatási sebességek is elérhetőek, elsősorban persze kis átmérőjű (2,5-4 mm) rotorok esetén. Ilyen sebességek esetén azonban már jelentős lehet a minta felmelegedése is!

Rotor- és sapkaanyagok: ezek alapvetően a szükséges forgatási sebességtől és a mérni kívánt magtól függenek. A leggyakrabban használt rotor anyagok a Si_3N_4 , zirkóniumoxid, Kel-F, ezek mindegyike a töltés mértékétől függően csak bizonyos terhelést visel el, amit célszerű figyelembe venni, mert a túlterhelés a rotor szétrobbanásához vezethet, ami súlyosan károsíthatja a rotort tartó házat (stator) és magát a próbát is.

Hasonlóan gondos kiválasztást igényel a rotort lezáró sapkák kiválasztása, ezekből is sokféle van, eltérő terhelhetőséggel, hosszal, stb.

Mintatöltés: ez egy kényes művelet, ha úgy tetszik a legkényesebb. A lényeg a rotor megfelelő kiegyensúlyozottsága. Ezt, tapasztalatunk szerint, a legjobban maga pörgetés végzi el, ha a kristályok méreteloszlása elég egyenletes, ezért nem célszerű túl szorosan megtölteni a rotort. Mások, korábban, a rotorban lévő anyag erőteljesebb tömörítését javasolták. Túl kevés minta esetén szokásos némi töltelékanyag hozzáadása is. A gondosság mindenképpen indokolt, mert sok időt lehet veszíteni a mintaelőkészítéssel. Minden elővigyázat ellenére előfordul, hogy a minta mégsem pörög megfelelően, ilyenkor gyakran segít a rotor újratöltése.

8.5 Az árnyékolási tenzor komponenseinek, σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} és az árnyékolási anizotrópia, $\Delta\sigma$ értékeinek kiszámítása¹¹

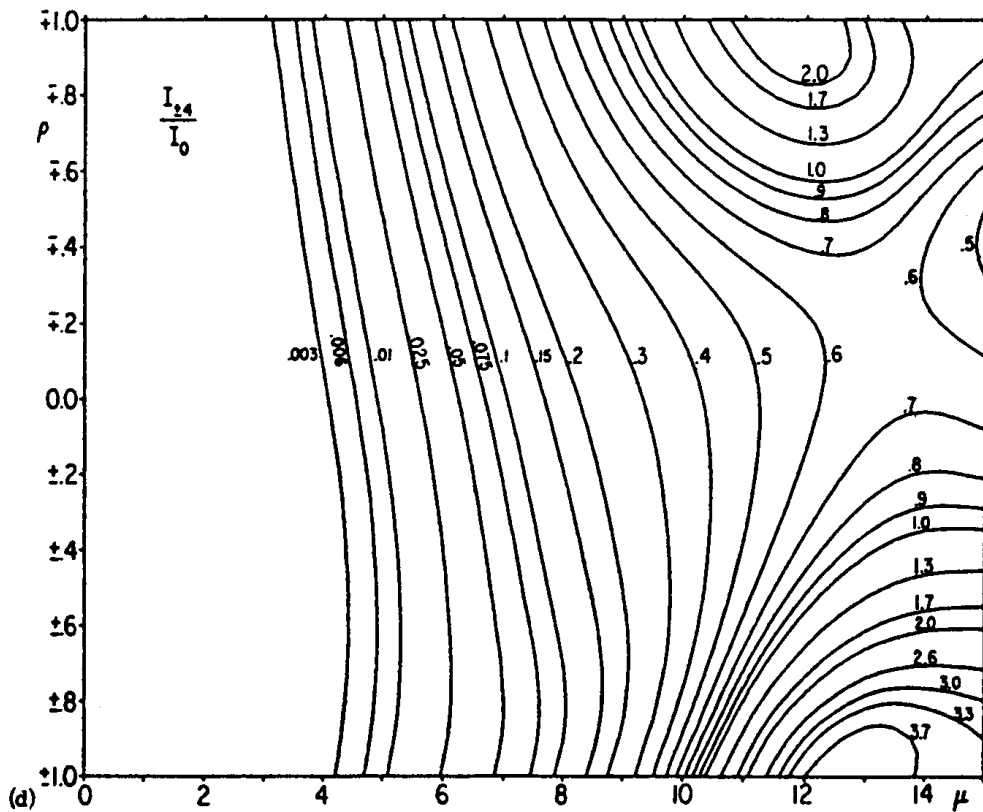
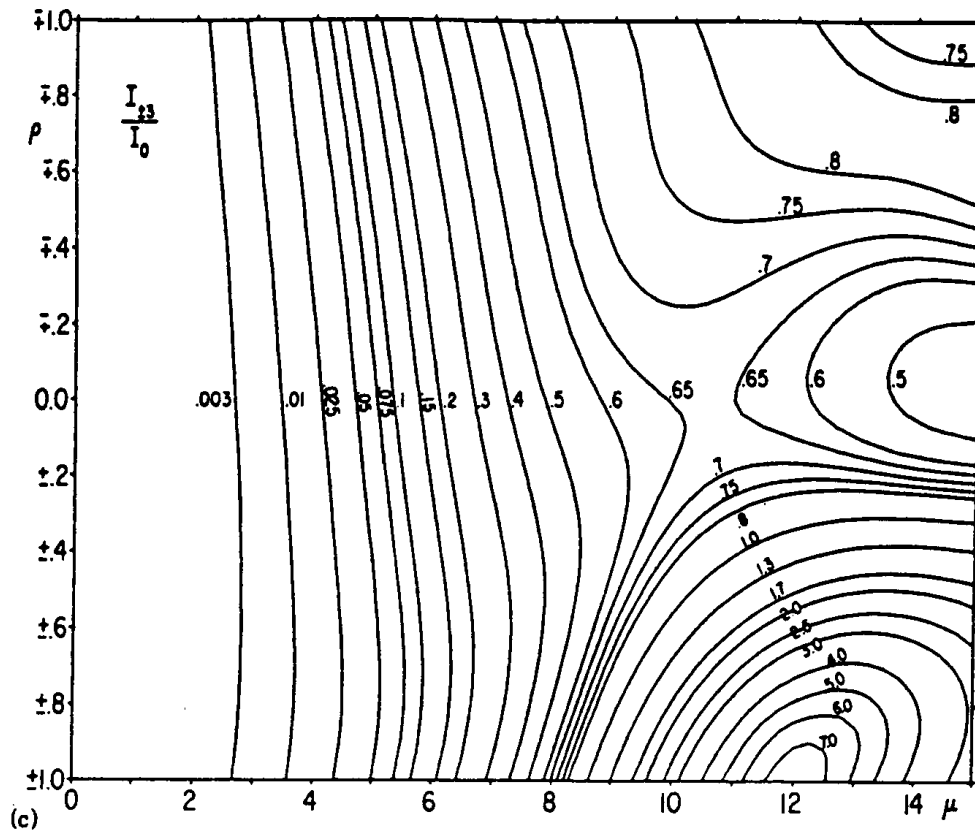
Mint már említettük a forgási oldalsávok intenzitása, a forgatási sebesség és az izotróp kémiai eltolódás ismeretében az ún. principális tenzorkomponensek és ezekből az árnyékolási anizotrópia értéke kiszámítható. Erre mutatunk be egy példát az alábbiakban grafikonok segítségével (Herzfeld-Berger eljárás¹²). A grafikonok abcisszája, μ és ordinátája, ρ a következőképpen vannak definiálva.

$$\mu = \gamma B(\sigma_{33} - \sigma_{11})/\omega_r \text{ és } \rho = (\sigma_{11} + \sigma_{33} - 2\sigma_{22})/(\sigma_{33} - \sigma_{11})$$

A komponensek elnevezésekor az alábbi konvenció szerint járunk el,

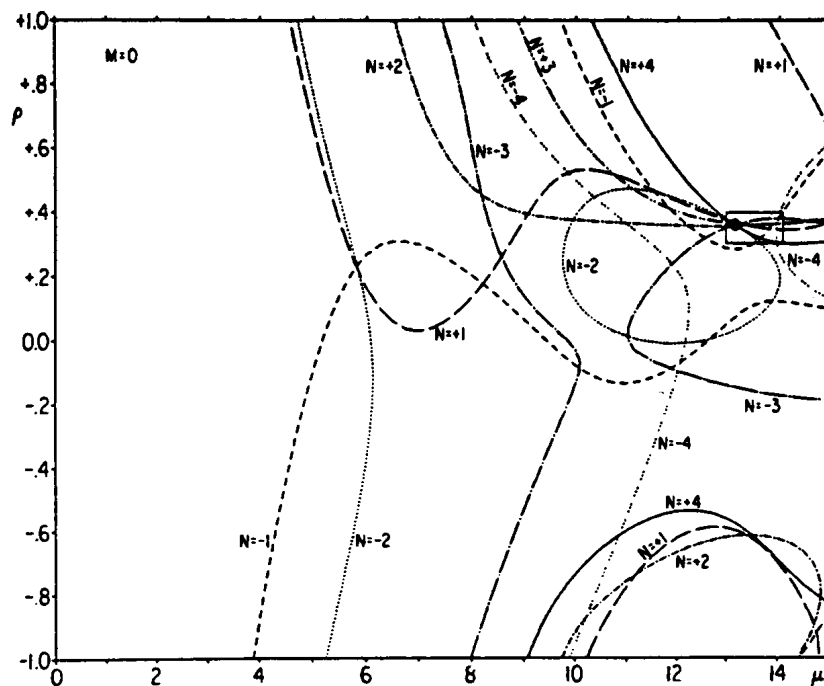
$$\sigma_{33} > \sigma_{22} > \sigma_{11}$$

először az n. forgási oldalsáv intenzitását mérjük meg a spektrumban, azt az izotóp sáv intenzitásával normalizáljuk, azután a megfelelő (az n. -re vonatkozó) grafikonon megkeressük az aránynak megfelelő görbét, hasonló módon járunk el n-1., n-2., ... (-n-1., (-n-2. stb. vonalakkal is (amennyivel ez csak lehetséges). Amikor az összes görbe rendelkezésünkre áll, az összes vonatkozó grafikont egymásra téve az a pont, amely az összes görbe közös pontját adja meg szolgáltatja a számunkra érdekes abcissza, μ és ordináta, ρ értékeket, amelyekből és σ_{iso} értékéből a principális komponensek és az anizotrópia érték kiszámolhatóak. (Figyelemmel kell lenni az egyes mennyiségek előjelére is, az azonos n értékű, de ellentétes előjelű grafikonok átfordítva helyezendők egymásra.)



8.6 ábra (felül) Az I_n/I_0 szintvonalak a megadott forgási oldalsáv sorszámértékekre, n ($n = \pm 3$)¹¹

8.7 ábra (alul) Az I_n/I_0 szintvonalak a megadott n értékekre ($n = \pm 4$)¹¹



8.8 ábra¹¹ A kiválasztott vonalak grafikai értékelése, μ és ρ értékeinek meghatározása céljából. Mint látható a kiválasztott vonalak gyakorlatilag egy pontban metszik egymást, ez a pont adja meg a keresett ordináta és abcissa értékeket. (Herzfeld, Berger eljárás¹²).

Irodalom:

1. J.S.Frye, G.E.Maciel, "Setting Magic Angle Using a Quadrupolar Nuclei" **J.Magn.Res.**, 48, 125 (1982)
2. R.Voelkel, **Angew.Chem.Int.Ed.Engl.**, 27 1468-1483 (1988)
3. W.L.Earl, **J.Magn.Res.**, 48, 35 (1982)
4. R.E.Wasylishen, C.A.Fyfe, High-Resolution NMR of Solids, in **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, Vol. 12 (ed. G.A.Webb) 1-80 (1982)
5. E.Fukushima, S.W.Roeder: **Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach**, Addison-Wesley Pub.Comp.1981, London. p.217-296.
6. J.M.Miller, **Fluorine-19 magic-angle spinning NMR**, Progr.in NMR Spectrosc. Vol. 28. p.255 (1996)
7. S.A.Carss, U.Scheler, R.K.Harris, P.Holstein, R.A.Fletton, **Magn.Reson.Chem.**, 34, 63 (1996)
8. G.Engelhardt, D.Michel, **High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites**, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
9. R.K.Harris, A.Seald, Experimental Methodology for High-Resolution Solid-State NMR of Heavy-Metal Spin-1/2 Nuclei, **Magn.Res.Chem.**, 25, 1058 (1987)
10. P.Granger R.H.Harris (eds): **Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids-Chemical Applications**, Nato ASI Series. Vol 322. Kluwer Academic Publ. Dordrecht. 1990. p.269-290.
11. E.O.Stejkal J.D.Memory, **High Resolution NMR in the Solid State. Fundamentals of CP/MAS**, Oxford Univ.Press, 1994, Oxford. Chp. IV.C.1.
12. J.Herzfeld, A.E.Berger, **J.Chem.Phys.** 73, 6021 (1980)

A használt jelölések és rövidítések jegyzéke

χ	mágneses szuszceptibilitás
B_1	a gerjesztéshez használt rádiófrekvenciás mágneses tér
B_0	a spektrométer állandó mágneses tere
CP	Cross Polarization (polarizációátvitel)
CRAMPS	Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy
CS	kémiai eltolódás [ppm]
CSA	kémiai árnyékolási anizotrópia
D, D'	dipoláris csatolás, tér stb.
$\Delta\chi$	a mágneses szuszceptibilitás anizotrópiája
$\Delta\sigma$	az anizotrópia nagysága
FID	Free Induction Decay (szabadon lecsengő jel)
GN	Lande tényező
γ_X	az X mag giromágneses állandója
H	Hamilton operátor, energia egységeken
h, \hbar	Planck állandó, $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js, $/2\pi$
I, I_z	a magpolarizáció és annak Z irányú (B_0) vetülete
MAS	Magic Angle Spinning (forgatás a mágikus szöggel)
M_0	a minta egyensúlyi összmágnesezettsége
μ_0 és μ	mágneses dipól momentum, a vákum permeabilitása
MP	Multiple Pulse többpulzusos kísérlet a homonukleáris dipoláris kölcsönhatások elnyomására
nJ	skaláris csatolási állandó [Hz]
Q	elektromos térgradiens a mag körül
Q	mag kvadrupól momentum
r_{IS}	I és S mag távolsága
σ	árnyékolási tényező
$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$	az árnyékolási tenzor komponensei
τ (tau)	molekuláris rotációs korrelációs idő
T_1, T_2	spin-rács, spin-spin relaxációs idők
$T_{1\rho}$	spin rács relaxációs idő a spin lock tér ideje alatt
Tc	koaleszcencia hőmérséklet
Tesla	mágneses indukció egysége, 10^4 gauss
T_L	a rács spinhőmérséklete
WAHUHA	a legáltalánosabb MP pulzus-szekvencia
ω_0	Larmor frekvencia rad s^{-1} egységben

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki S.Aime, R.Gobetto (Université degli Studi di Torino)  s J.B.Nagy profeszoroknak (Facult s Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur) akik labor toriumaiban alkalmam volt a szil rdf zisi NMR vizsgálatokkal foglalkoznom, az eljárás alapjait elsaj titanom.

Köszönetemet fejezem ki a TEMPUS/Phare irodának a támogatásért (1992, Accord: 0277)  s (IMG-97-H-1002), amelyek lehetővé tett k olaszországi illetve belgiumi tartózkodásomat.

Külön köszönet illeti J.B.Nagy professzort (Namur, F.U.N.D.P.), aki a kéziratot szakmailag lektorálta.

A közölt saját felvételek Torinóban az ottani JEOL NM-GSH27MU-VT NMR spektrométeren készültek.

A 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4,3.5. 3.7, 6.1, 6.3, 6.4, 6.6, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 7.4, 7.7, 8.3, 8.5, 8.6, 8.7 és 8.8 számú ábrák a kiadók engedélyével kerültek bemutatásra, akiket szintén köszönet illet ezért.

Szalontai Gábor

Veszprém, 2002. január 9.