

Vektorok, mátrixok, tenzorok, T (emlékeztető)

$$\vec{A} = \mathbf{T} \cdot \vec{B}$$

Tenzor: lineáris vektorfüggvény, amely két vektormennyiség közötti összefüggést ír le, egy négyzetmátrix, **M** reprezentálja.

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix}$$

Diagonizálás: megtalálni azt a koordináta rendszert ahol fennáll, hogy

$$M = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix}$$

azaz csak az átfogóban lévő elemek nem nullák !

Példák:

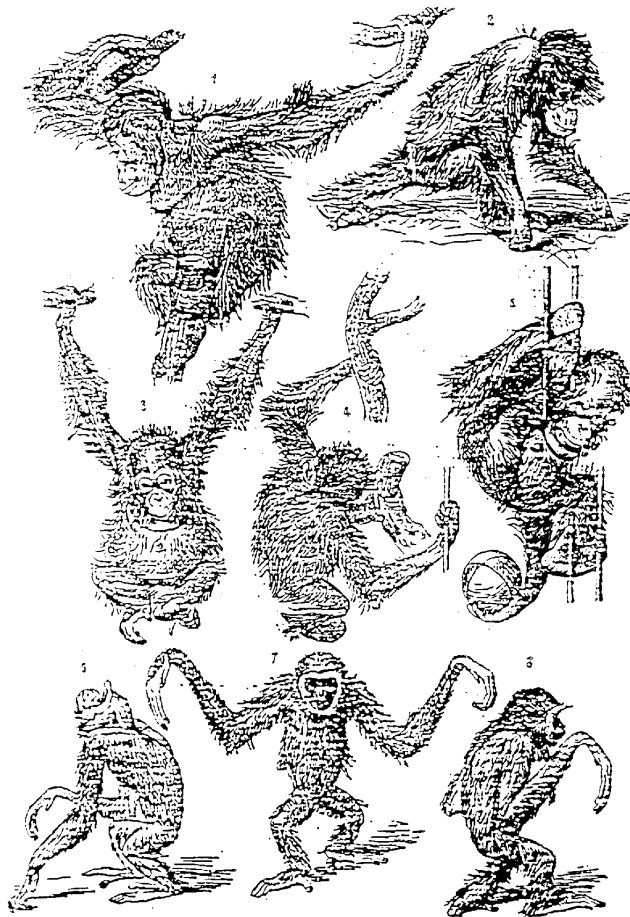
σ kémiai árnyékolás: $\vec{I} \cdot \hat{\sigma} \cdot \vec{B}_0$

D dipoláris csatolás (I,S): $\vec{I} \cdot \hat{D} \cdot \vec{S}$

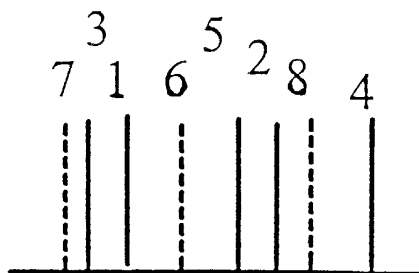
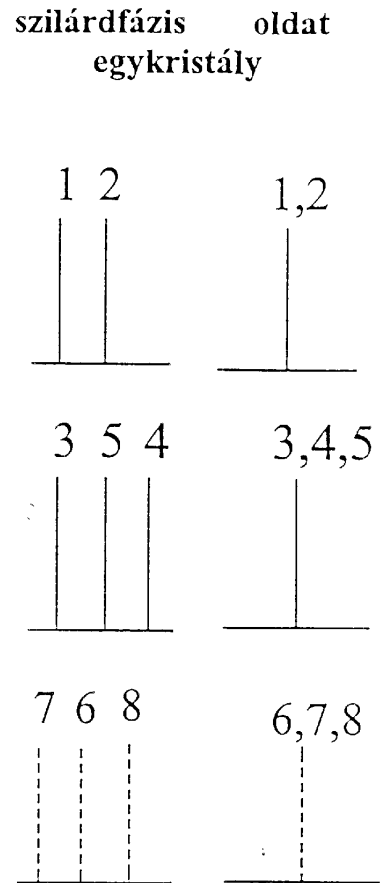
\vec{I}, \vec{S} = mágneses momentumok

\vec{B}_0 = külső állandó mágneses tér

2.7* Az eltérő fázisok (szilárd és folyadék) információtartalma

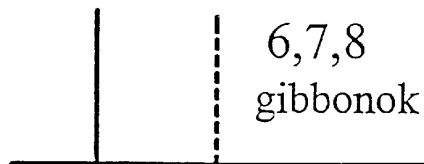


Különböző emberalakú majmok testállásai (1-3 orangután; 4-8 gibbon).



szilárd por

orangutánok
1,2,3,4,5

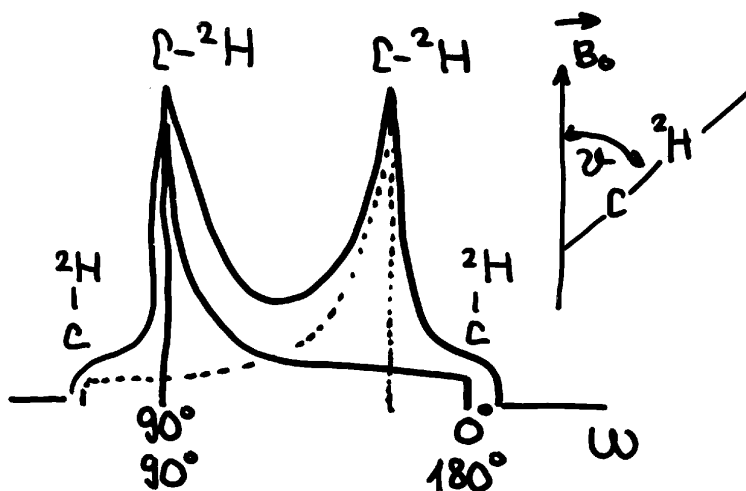
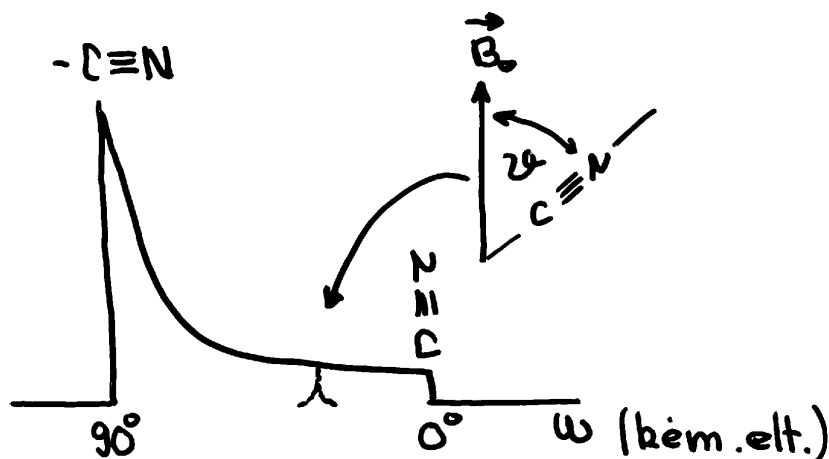


oldat

6,7,8
gibbonok

A kémiai eltolódás függése a molekula adott csoportjának a külső térhez, B_0 képesti helyzetétől

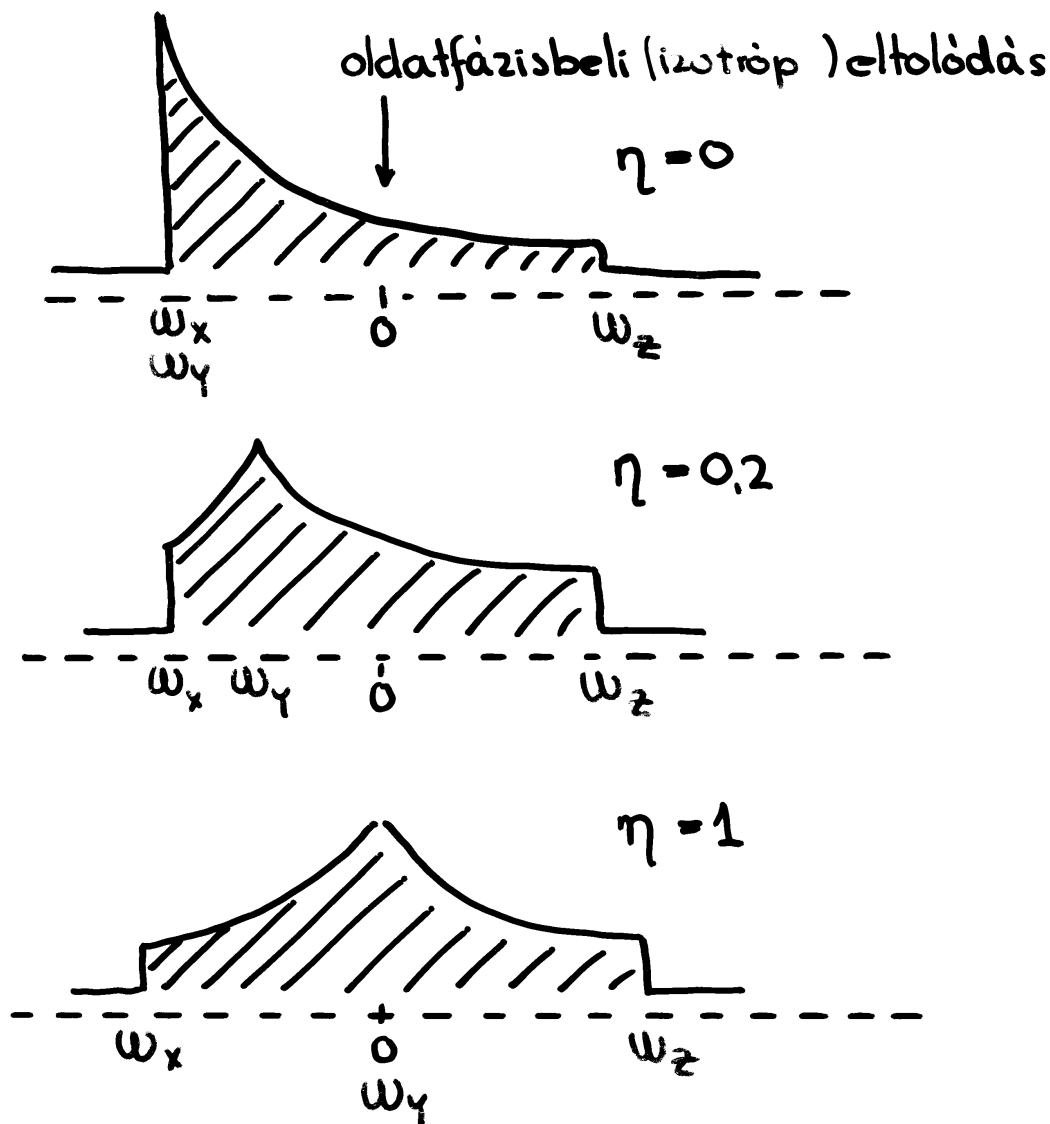
$$\eta = 0 \quad \omega(\vartheta) \approx \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1)$$



A kölcsönhatást leíró tenzor "főaxisa"

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| kém. eltolódás | $-C \equiv N \rightarrow$ |
| 2H kvadrupoláris csat. | $-C-^2H \rightarrow$ |
| dipoláris csatolás | $-C-^1H \rightarrow$ |

A por spektrumok függése az aszimmetria paramétertől, η

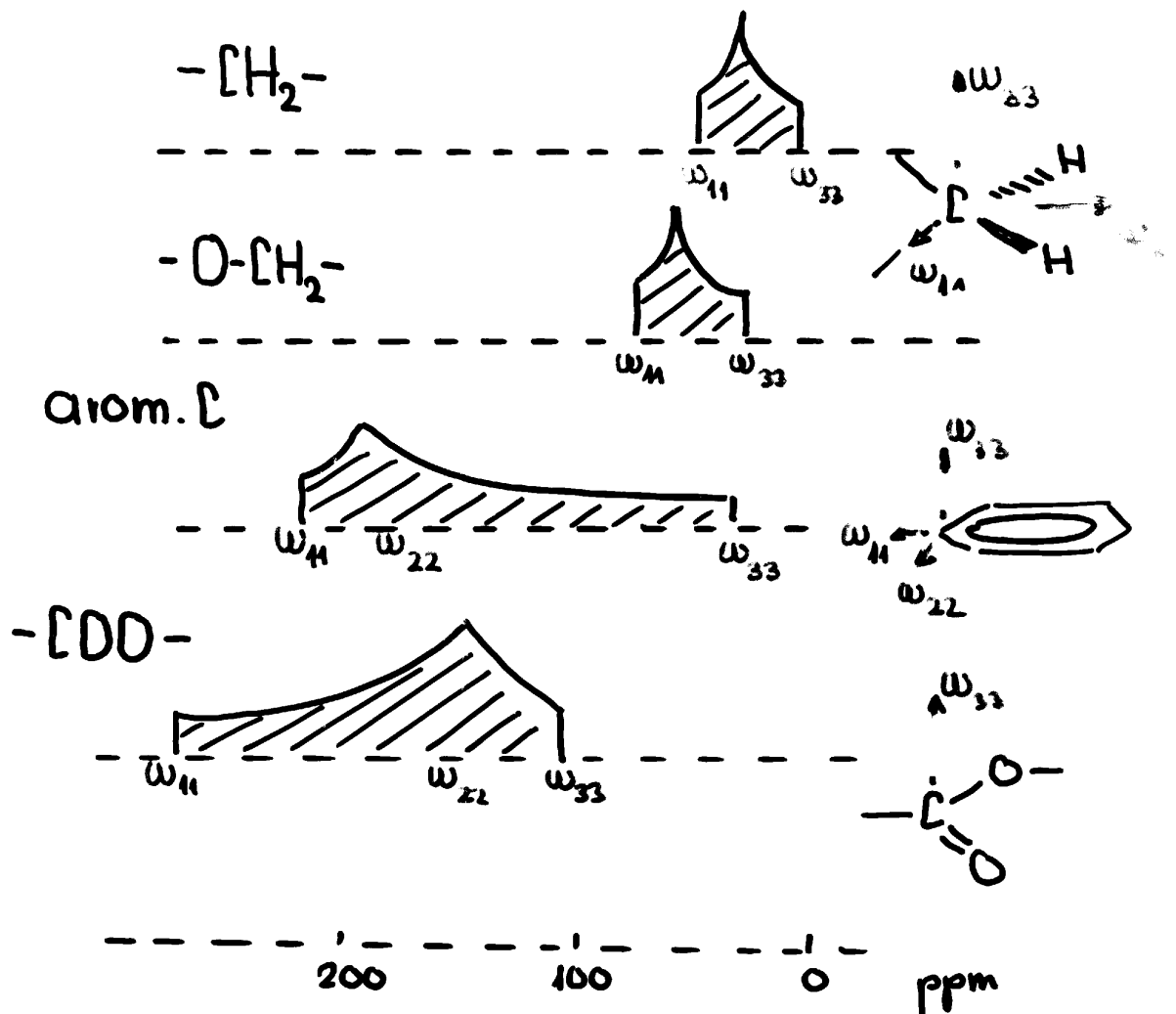


aszimmetria paraméter: $\eta = \frac{\omega_y - \omega_x}{\omega_z}$

anizotrópia paraméter: $\delta = \omega_z$

Spiess: Multidim. NMR. Solid State ... p. 31

^{13}C kémiai eltolódás anizotrópiák és tenzor orientációk*



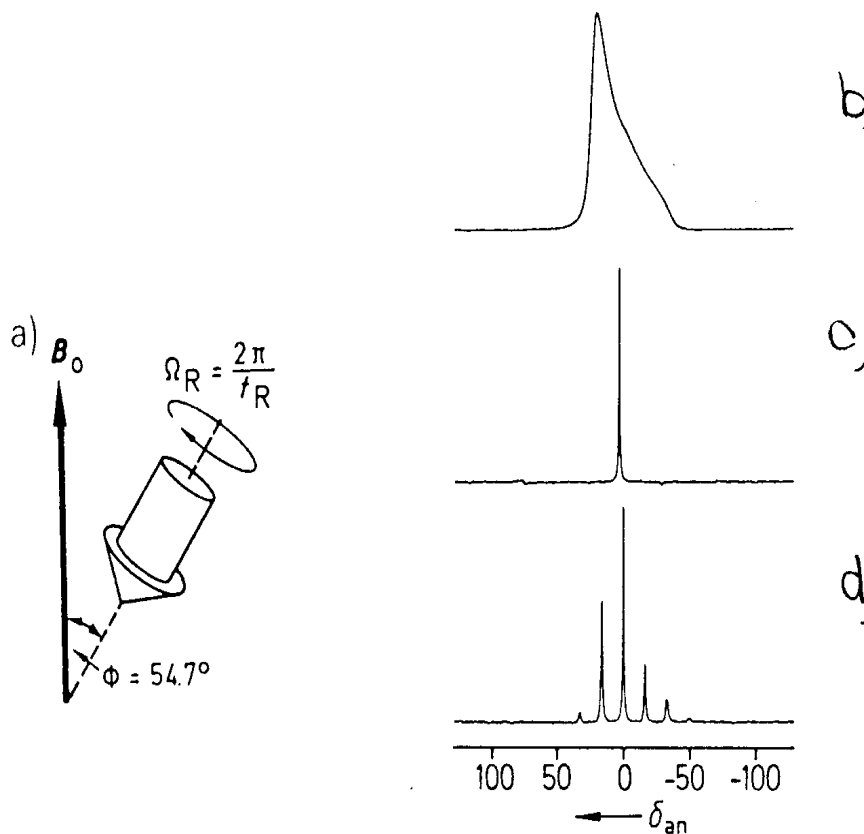
* Schmidt-Rohr, Spiess: Multidimensional Solid State NMR and Polymers, 1994, p.39.

A MAS kísérlet

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 szorzódnak.

A zárójeles kifejezés értéke $\phi = 54.7$ fok esetén nulla, ezért hívják ezt a szöget "mágikus"-nak és innen adódik a kísérlet elnevezése is, **MAS** (Magic Angle Spinning).

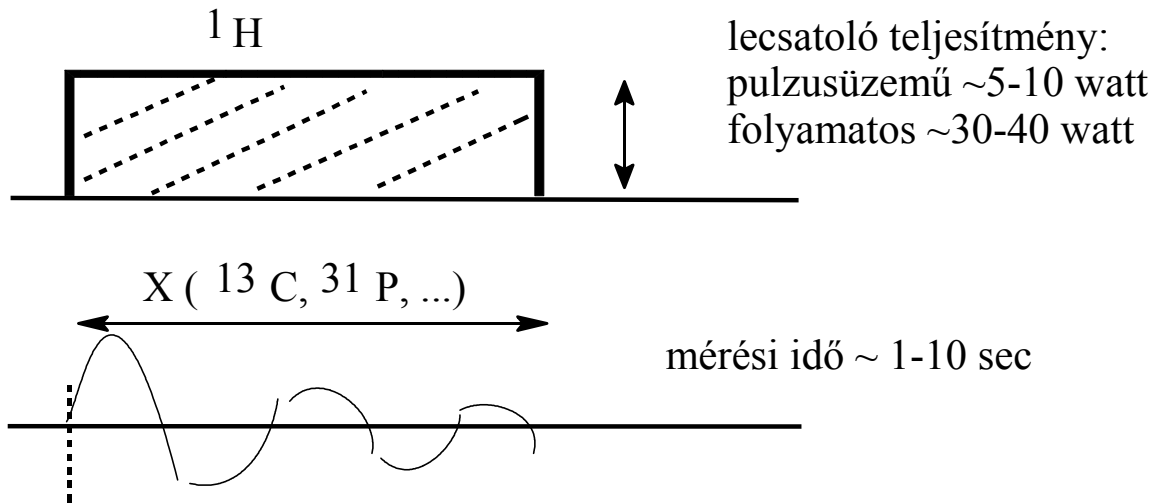


A MAS hatása a kémiai árnýékolási anizotrópia miatt fellépő sávszélesedésekre

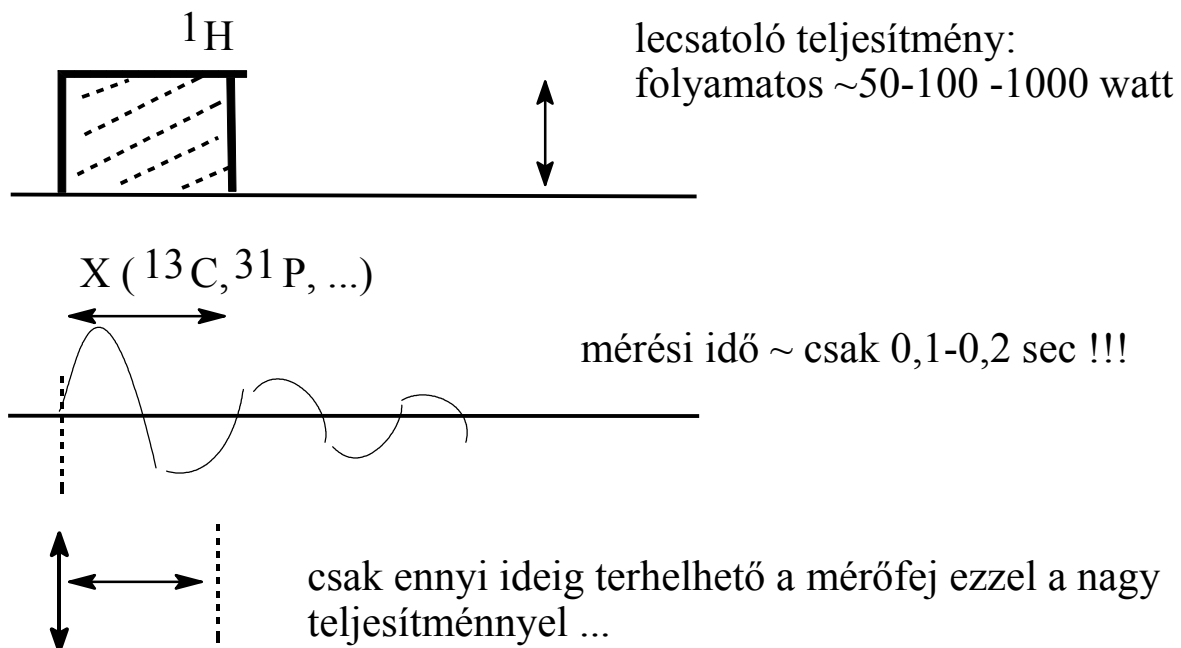
- a) a rotor elhelyezkedése a B_0 külső térhez képest,
- b) a minta forgatása nélkül felvett spektrum,
- c) a rotor forgási sebessége, t_R nagyobb mint a mag árnýékolási anizotrópiája,
- d) a rotor forgási sebessége kisebb mint a mag árnýékolási anizotrópiája.

Az X-¹H dipoláris és skaláris csatolások elnyomása

Folyadékfázis: ¹H spektrum kb. 5000 Hz (7 Tesla)
(csak skaláris csatolás)

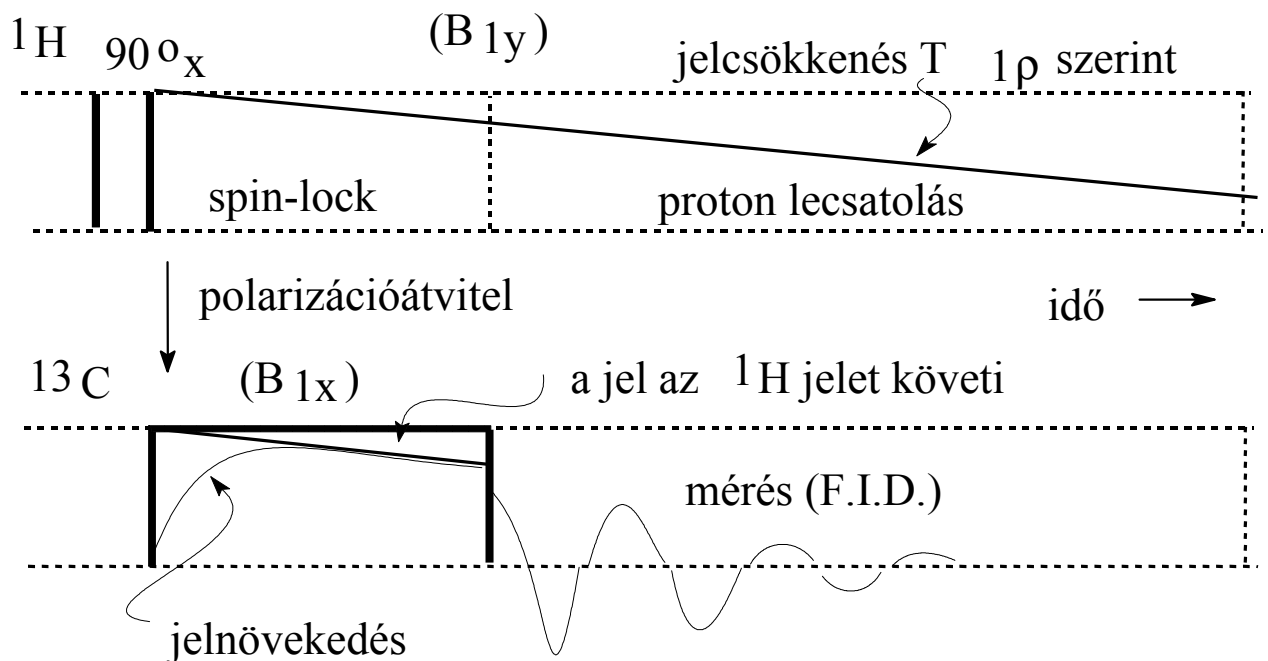
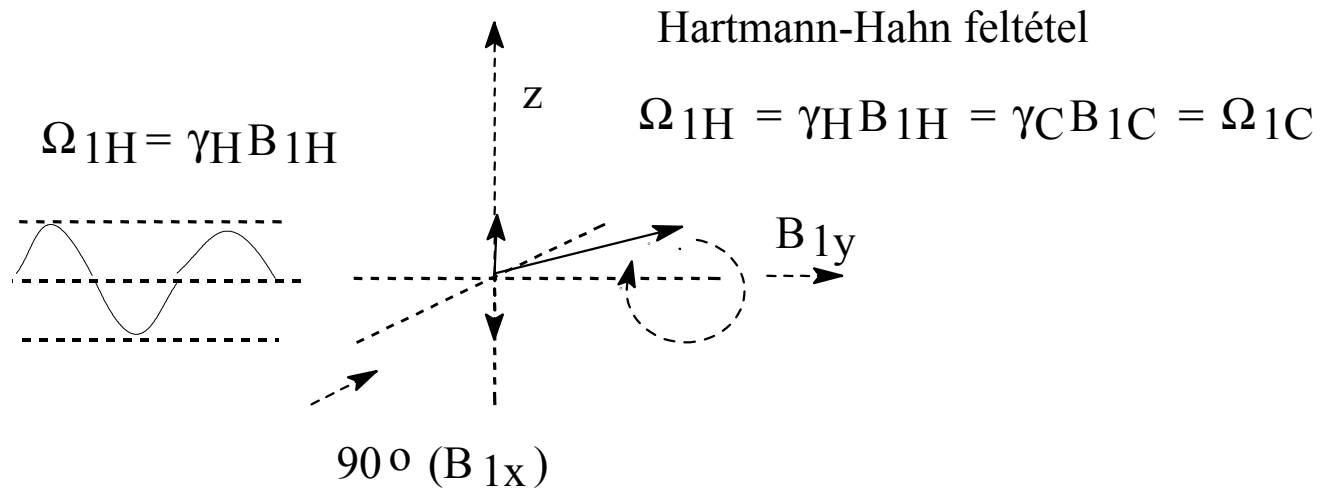


Szilárdfázis: ¹H spektrum kb. 50-70 kHz (7 Tesla)
(skaláris és dipoláris együtt)



A CP/MAS kísérlet

Polarizációátvitel (Cross Polarization)



Hartmann-Hahn "egyszerítésses" polarizációátviteli szekvencia

Kvadrupól magok spektrumai szilárd fázisban (1)

„High order” eset: mágneses tér, $B_0 \gg$ elektromos tér, EF azaz a kvadrupól hatás csak perturbálja a Zeeman energiákat, ν_0 az eltolódás mértéke $\Delta\nu$.

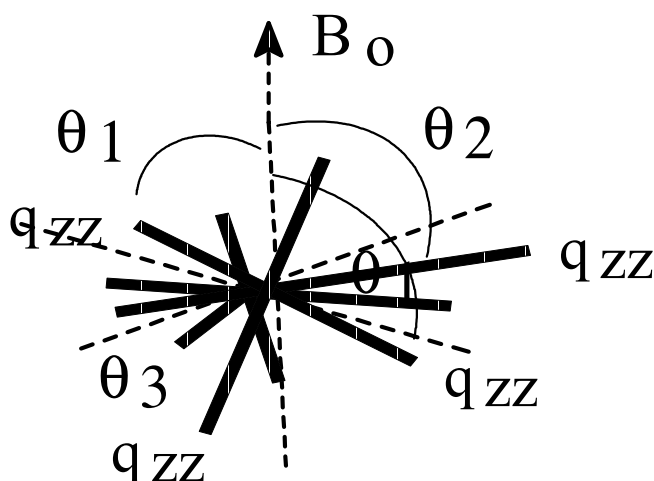
$$\Delta\nu = \nu_0 - \left(\frac{3}{8}\right) \chi \frac{(2m_I - 1)}{I(2I - 1)} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

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

$$\chi = \frac{e^2 Q q_{zz}}{h} \quad \leftarrow \text{kvadrupoláris csatolási állandó}$$

Q =a mag kvadrupól momentuma q_{zz} = az elektromos tér gradiense

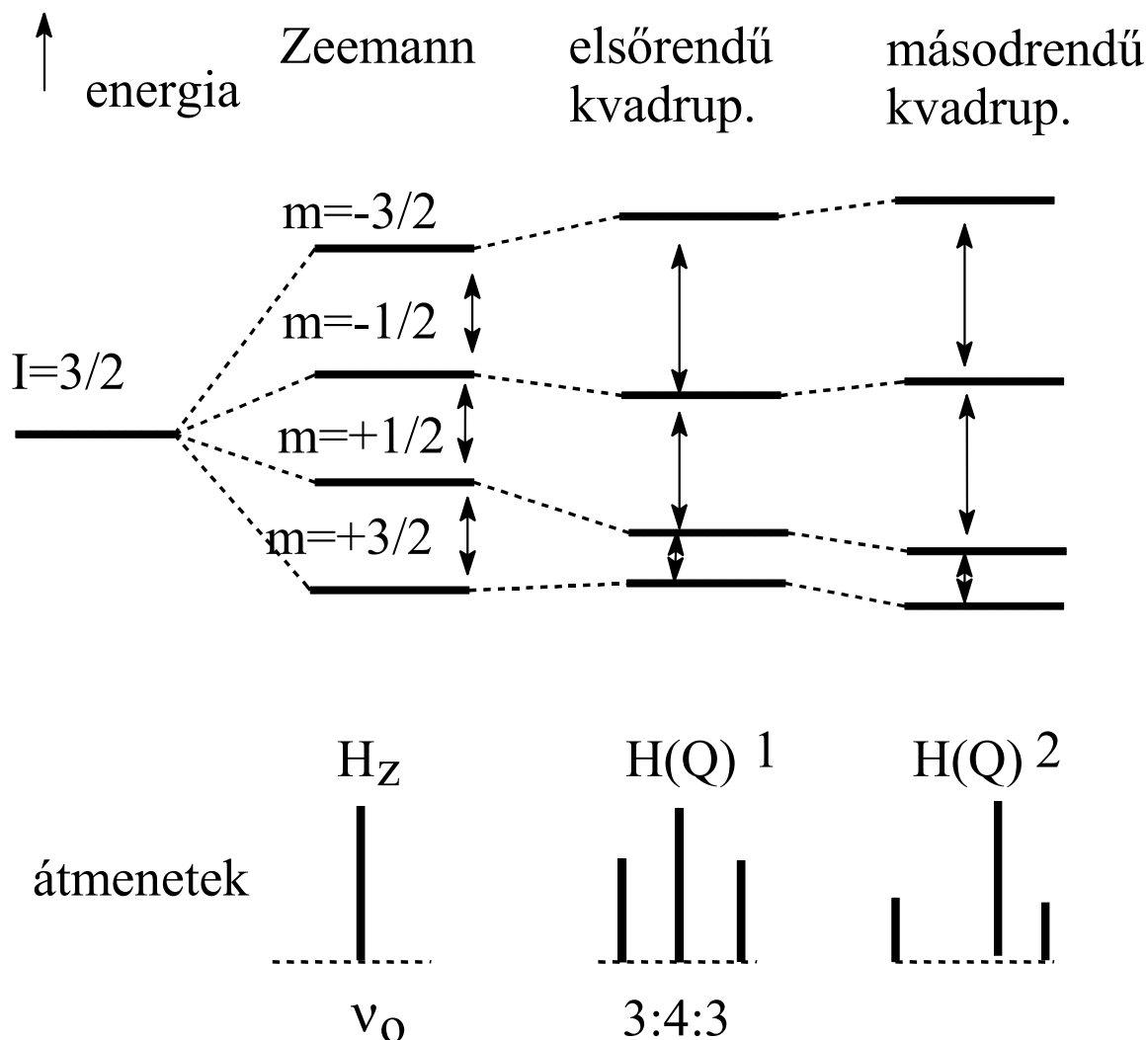
A **theta** szög a külső sztatikus tér, B_0 és a q_{zz} gradiens által bezárt szög, amely egykristályok esetén egy adott érték, polikristályos anyagokban azonban természetesen mindenféle értéket felvesz, **bár nem azonos valószínűséggel.**



A kilencven fokos elhelyezkedés valószínűsége a legnagyobb!

$$n_{\theta 90^\circ} \gg n_{\theta x^\circ}$$

Az első- és másodrendű kvadrupól kölcsönhatás I=3/2 eset, energiaszintek és átmenetek



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

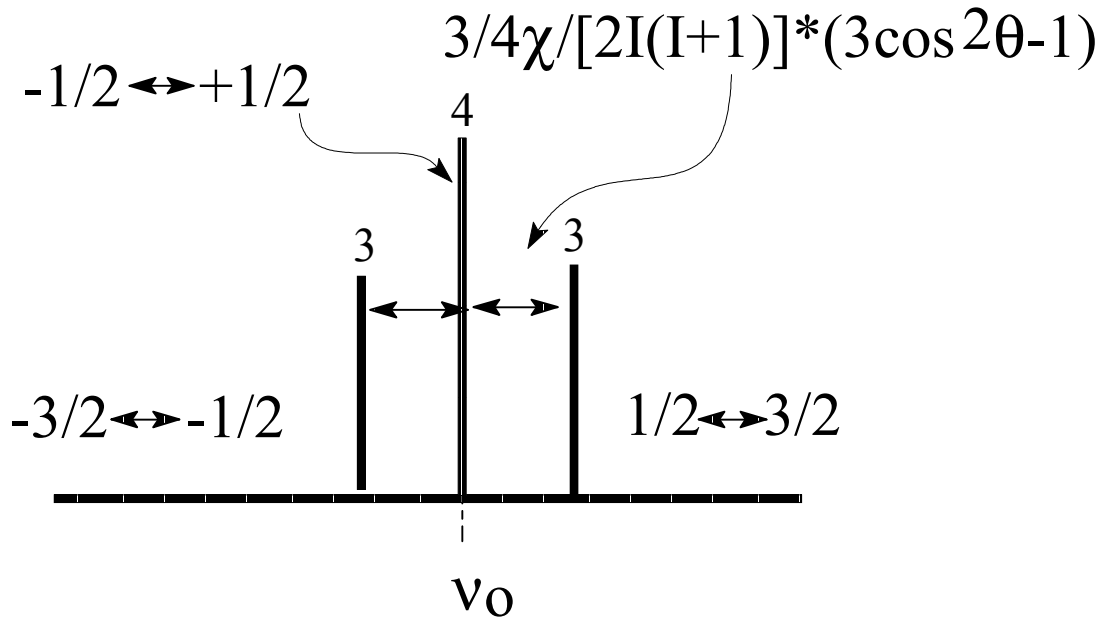
$$h^{-1}U_Q = \left[\frac{3m^2 - I(I+1)}{8I(2I-1)} \right] (3 \cos^2 \theta - 1) \chi \quad \chi = e^2 Q q_{zz} / h$$

Az egyes átmenetek energiáit elsősorban az ún. kvadrupól csatolási állandó, χ értéke határozza meg (ez viszont az elektromos térgradiens, q_{zz} és a mag kvadrupól momentumától, Q függ), ezt módosítja egy, az elektromos térgradiens és a külső tér relatív helyzetétől függő tag.

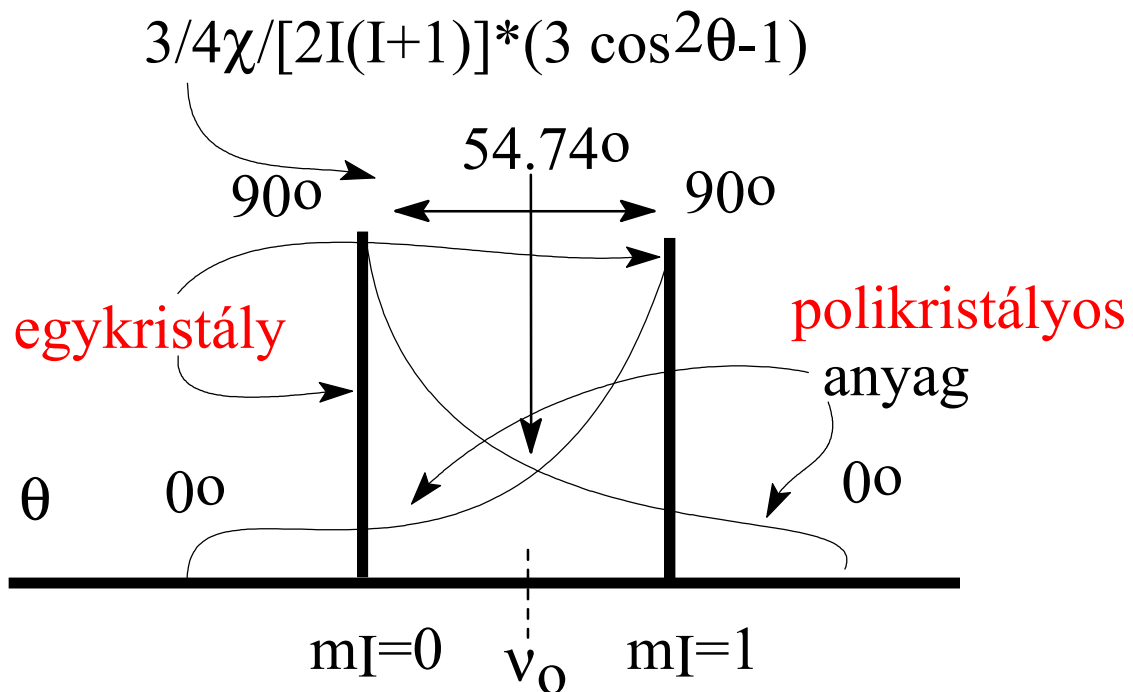
A **másodrendű hatás** mértéke viszont a ν_Q^2/ν_0 aránytól függ, tehát nagyobb térerőknél lényegesen csökken.

Kvadrupól magok spektrumai szilárd fázisban (2)

I=3/2 eset: egykristály (2I=3=n):



I=1 eset: egykristály és polikristályos anyag (2I=2=n):

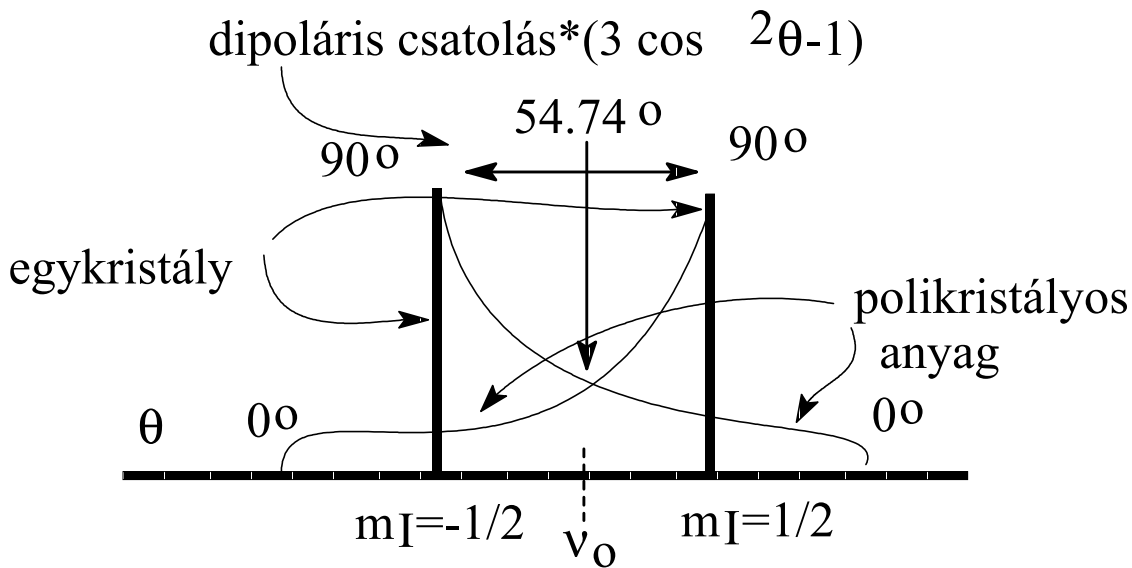


$\theta [^\circ]$	\Rightarrow	0	54.74	90
$(3\cos^2\theta - 1)$	\Rightarrow	2	0	-1

Kvadrupól magok spektrumi szilárd fázisban (3)

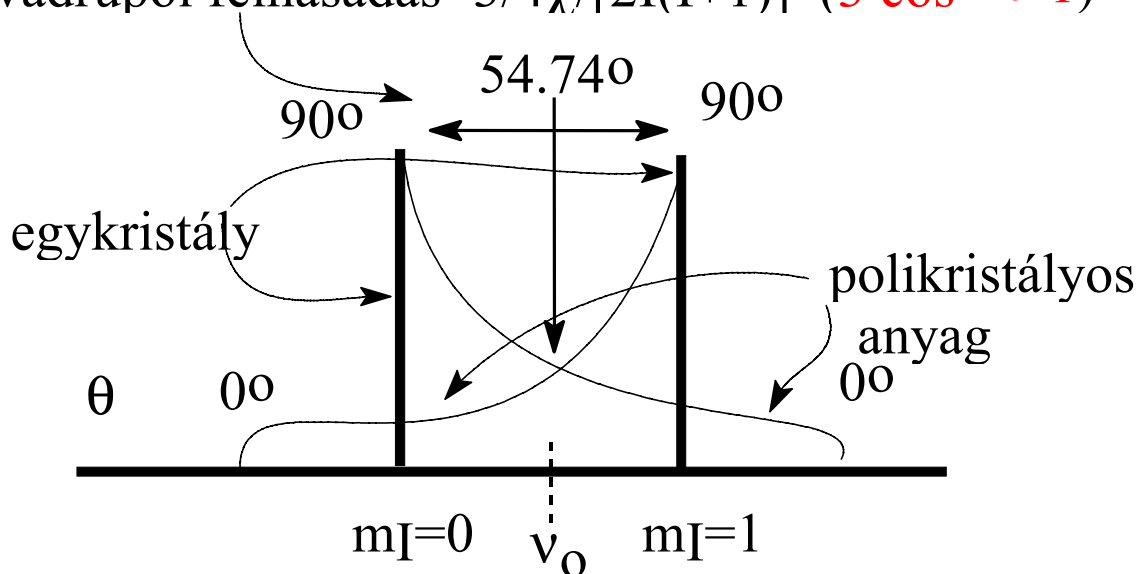
A dipoláris és kvadrupoláris kölcsönhatások esetenként formailag hasonló eredményének magyarázata és feltételei

Dipoláris A,X eset ($I=1/2$):



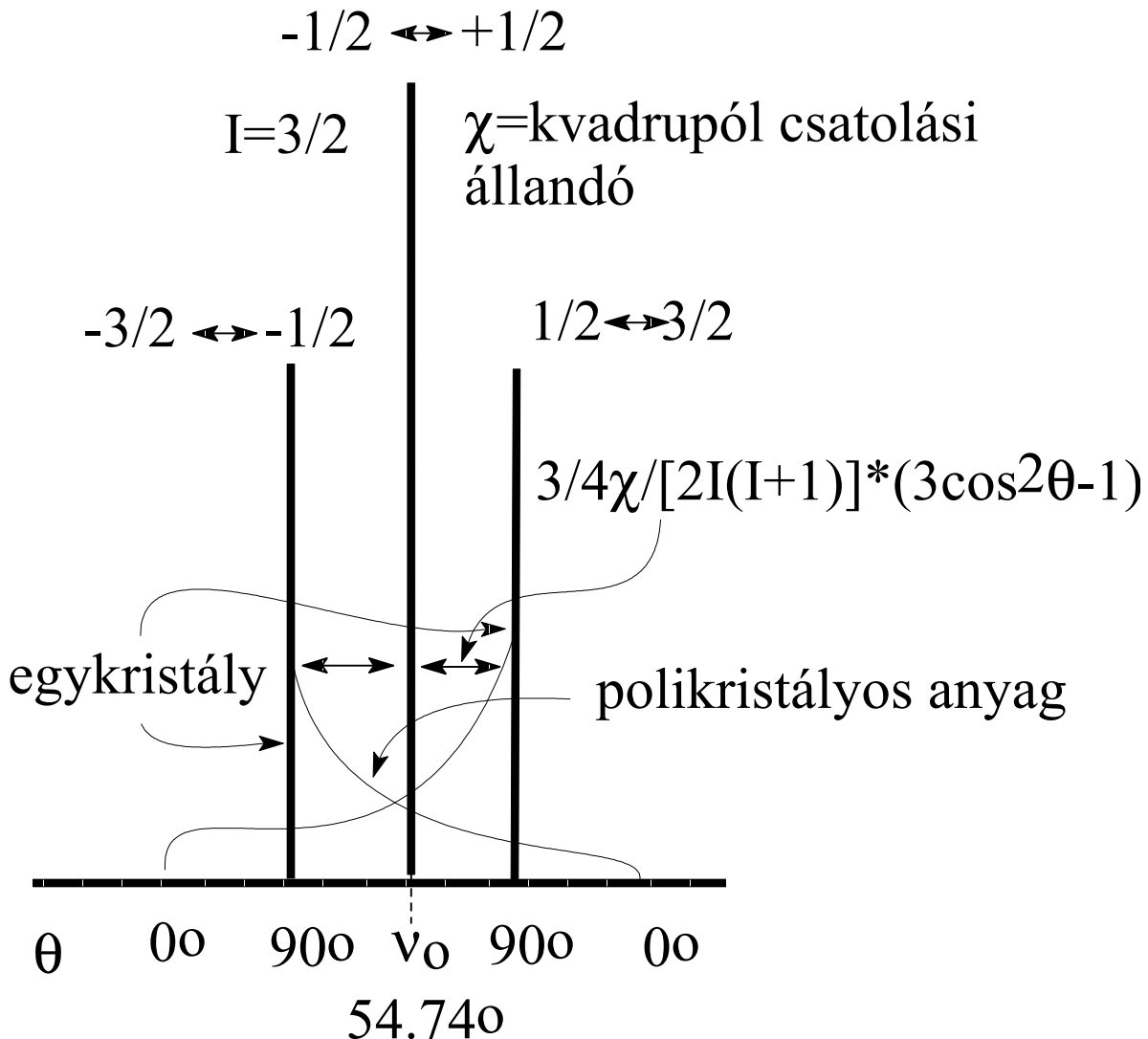
Kvadrupoláris eset ($I=1$):

kvadrupól felhasadás $= 3/4 \chi / [2I(I+1)] \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$



Kvadrupól magok spektrumai szilárd fázisban (4)

Elsőrendű kvadrupoláris esetek (feles spinű magok $I=3/2$, $5/2$, $7/2$, stb.):



A $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ és $1/2 \leftrightarrow 3/2$ átmenetek skálázódnak $(3\cos^2\theta-1)$ értékének megfelelően (gyakran nem is látszanak a spektrumban).

A középső $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ átmenet viszont független θ -tól! (Ezért általában jól látszik.)

Másodrendű kvadrupoláris kölcsönhatás a központi átmeneteken. $I=3/2$ eset, egykristály és porminta spektrumai

$$\nu_{-1/2,+1/2} = -\left(\frac{\nu_Q^2}{6\nu_L}\right) \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] [A(\alpha)\cos^2\beta + B(\alpha)\cos^2\beta + C(\alpha)]$$

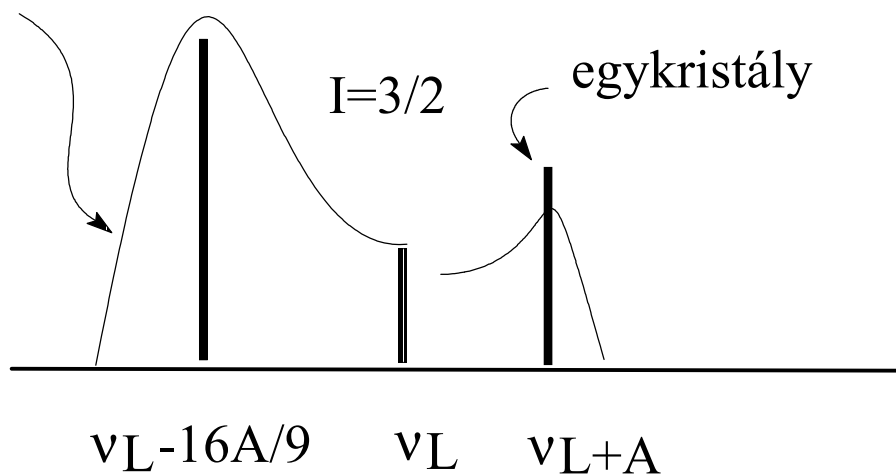
α, β, γ = a labor és a PAS koord. rendszerek közötti átmenetet leíró szögek, η = aszimmetria paraméter, P.A.S=Principal Axis System

$\nu_Q = 3\chi_i/2I(I-1)$ kvadrupól rezonancia frekvencia,

$\chi = e^2qQ/h$ kvadrupól csatolási állandó

+1/2 \longleftrightarrow 1/2 átmenet

porminta



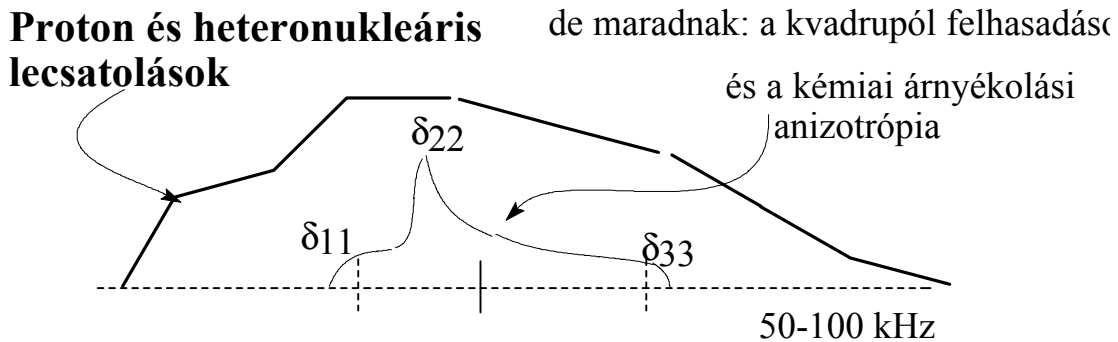
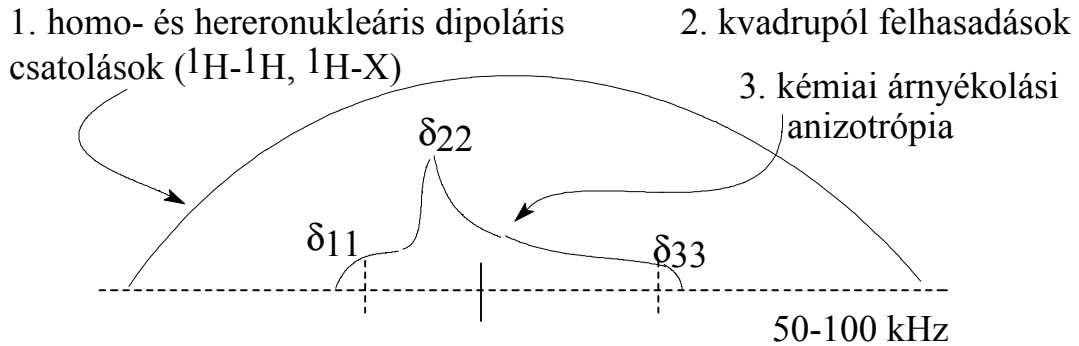
$$A(\alpha) = -27/8 + (9/4)\eta\cos 2\alpha - (3/8)\eta^2\cos^2 2\alpha$$

$$B(\alpha) = 30/8 - \eta^2/2 - 2\eta\cos 2\alpha - (3/4)\eta^2\cos^2 2\alpha$$

$$C(\alpha) = -3/8 + \eta^2/2 - (\eta/4)\cos 2\alpha - (3/8)\eta^2\cos^2 2\alpha$$

Irodalom: F. Tauler in Multinuc. Magn. Resonance in Liquids and Solids, Kluwer, Dordrecht, Ch. XXI.

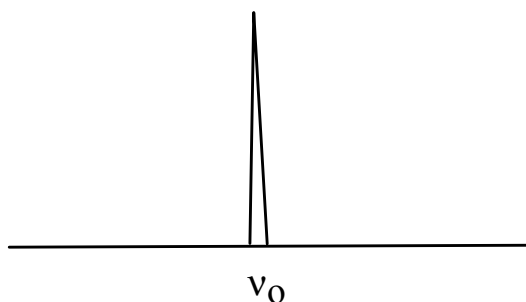
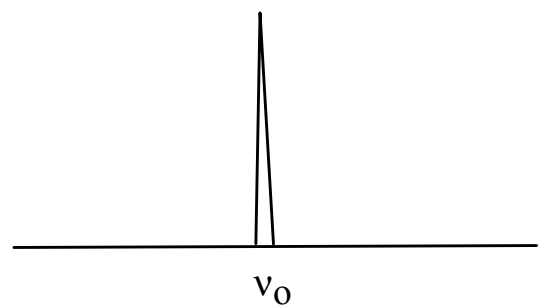
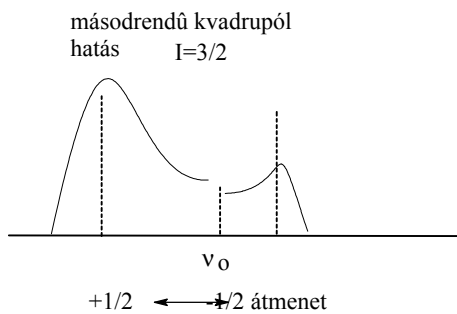
Kölcsönhatások és megszüntetésük szilárd fázisban, (II) kvadrupól magok ($I > 1/2$, pl. ^{27}Al , ^{23}Na)



Forgatás a *mágikus* szöggel (MAS kísérlet)

$I = 3/2, 5/2, 7/2 \dots$

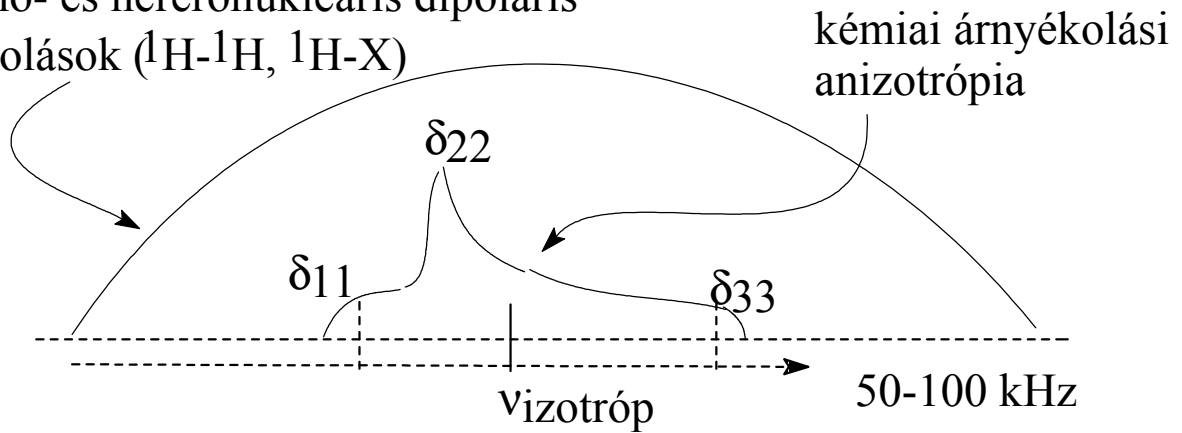
$I = 1, 2, 3 \dots$



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

Kölcsönhatások és megszüntetésük szilárd fázisban, (I) dipoláris magok (I=1/2, pl. ¹³C, ²⁹Si ³¹P)

homo- és hereronukleáris dipoláris csatolások (¹H-¹H, ¹H-X)

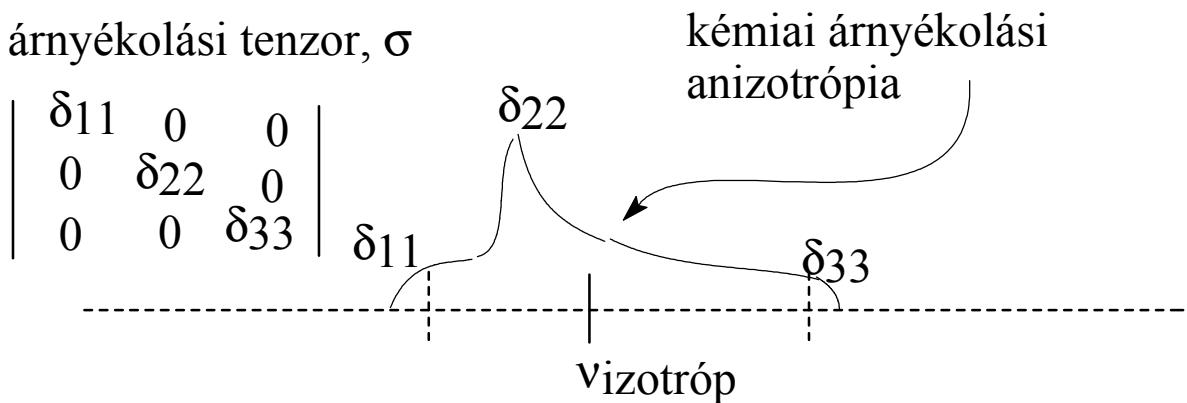


nagyteljesítményű ¹H lecsatolás



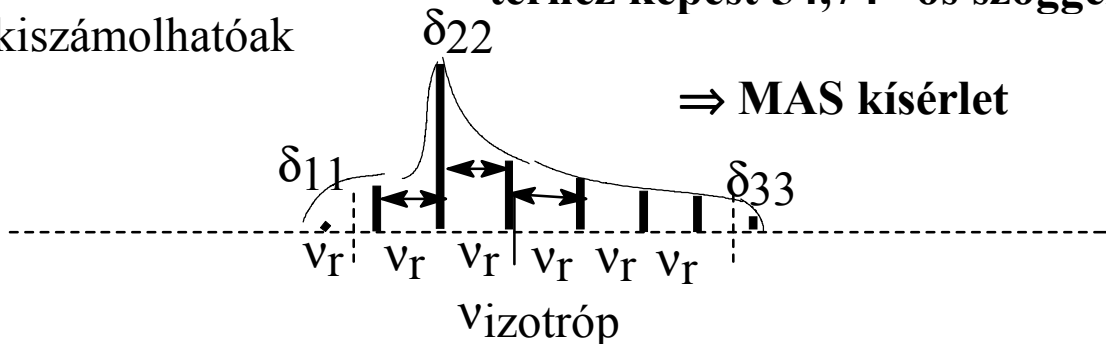
árnyékolási tenzor, σ

$$\begin{vmatrix} \delta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{33} \end{vmatrix}$$



δ_{11} δ_{22} δ_{33}
kiszámolhatóak

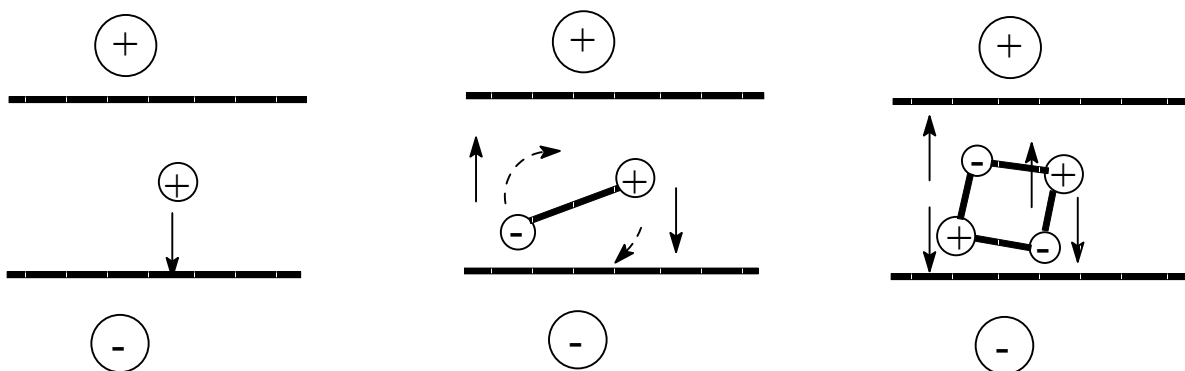
gyors forgatás, ν_r a külső térhez képest 54,740-os szöggel



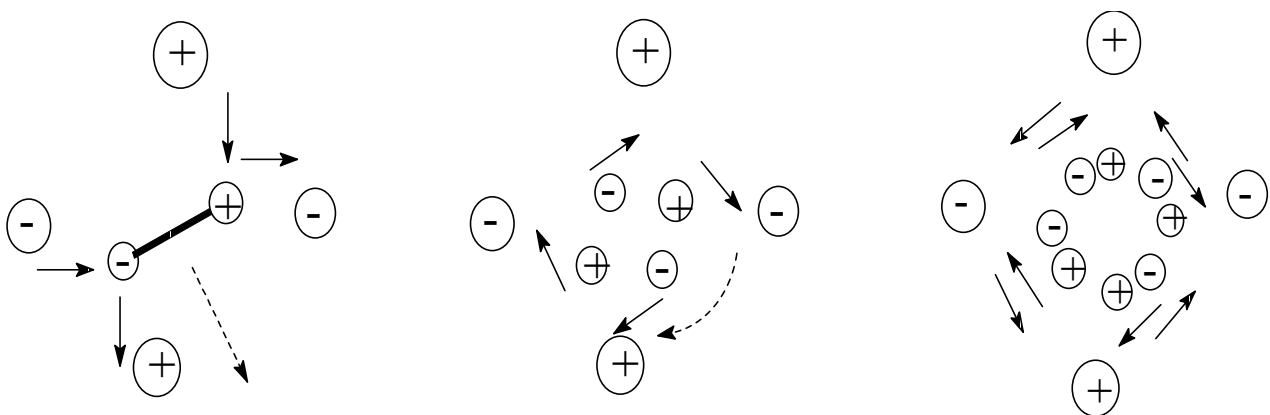
nagyfelbontású spektrum (forgási oldalsávokkal)

Jelenség: kvadrupól magokra nincs hatással az állandó elektromos tér csak az elektromos térgradiens ...

Homogén elektromos v. mágneses térben akkor jönnek létre spektroszkópiai átmenetek, ha az elektromágneses sugárzás elektromos vagy mágneses tere „csavaró” hatást gyakorol az abszorváló kvantumrendszerek (atom, ion v. molekula) elektromos vagy mágneses dipól momentumaira ...



Lineáris térgradiens esetében a dipólusok lineárisan eltolódnak, a kvadrupólusok elfordulnak, az oktopólusok viszont nem mozognak.



Irodalom: F.J.V.Macomber, The Dynamics of Spec.Transitions,Wiley-Inter. New-York, 1976.

Az árnyékolási anizotrópia (tartomány), $\Delta\sigma$ és aszimmetria, η definíciói (Haeberlen¹):

A mért kémiai eltolódás a kérdéses mag árnyékolási tenzorának a külső \mathbf{B}_0 tér irányához viszonyított helyzetétől is függ.

$\text{HCS} = \gamma \mathbf{I} \mathbf{H} [\sigma(\text{tenzor})] \mathbf{B}_0$, ahol a σ tenzor az árnyékolást térben leíró kifejezés.

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, $\sigma_{33} > \sigma_{22} > \sigma_{11}$ ismerete az árnyékolás térbeli jellemzésére.

Ezekkel definiálták a kémiai árnyékolási anizotrópiát, $\Delta\sigma$ és az árnyékolás aszimmetriáját leíró tényezőt, η amelyek segítségével leírhatóak a szilárdfázisú spektrumok.

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

$$\sigma_{\text{átl}} = \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)$$

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

¹ U.Haeberlen, High Resolution NMR in Solids, Suppl. 1. Academic Press, New-York, 1976.

Új konvenciók a tenzor mennyiségek jelölésére (NMR, NQR, ESR):

A Maryland javaslat (1992): J.Mason (Solid State NMR, 5, 285 (1993)):

kémiai eltolódás $\delta/\text{ppm} = 10^6 (v_{\text{minta}} - v_{\text{ref}}) / v_{\text{ref}}$

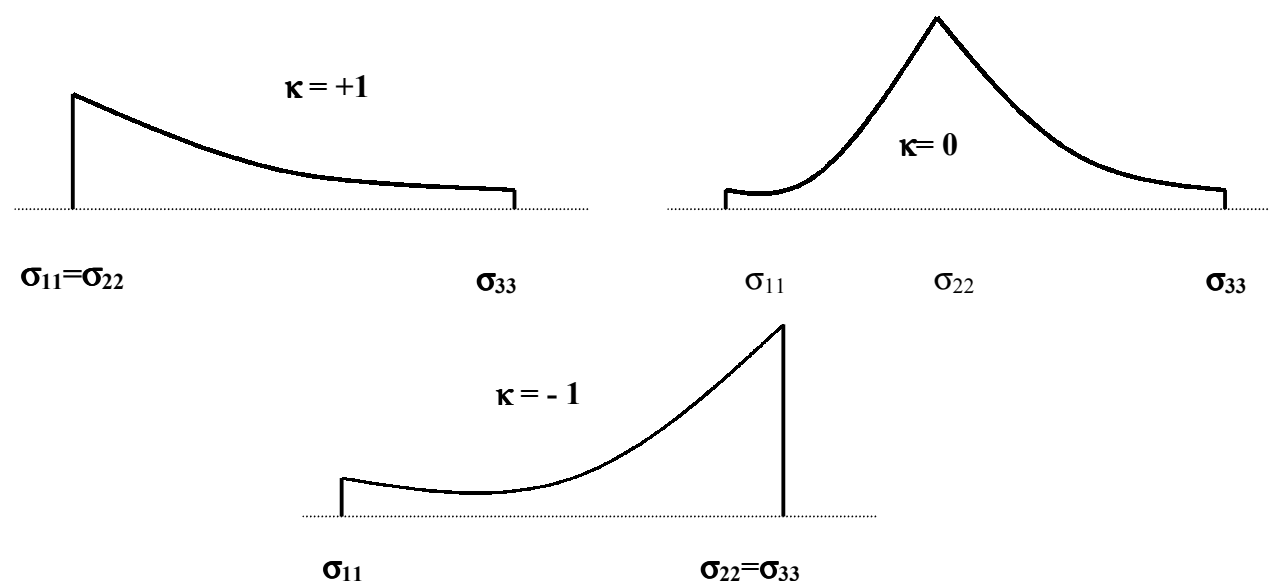
abszolút árnyékolás $\sigma/\text{ppm} = 10^6 (v_{\text{mag}} - v_{\text{minta}}) / v_{\text{mag}}$

Alapértékek (principal values): $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$ és $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$

Az **anizotrópia** (Δ) helyett **span** (tartomány): $\Omega = \sigma_{33} - \sigma_{11} = \delta_{11} - \delta_{33} > 0$

Az **aszimmetria** (η) helyett **skew** (aszimmetria): $\kappa = 3(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{22}) / (\sigma_{33} - \sigma_{11})$

illetve: $\kappa = 3(\delta_{22} - \delta_{\text{iso}}) / (\delta_{11} - \delta_{33})$



Módosítás: R.K.Harris (Solid State NMR, 3, 177 (1998)):

$$\text{span} = \Omega = |\sigma_{33} - \sigma_{11}| = |\delta_{33} - \delta_{11}|$$

$$\text{skew} = \kappa_{\sigma} = 3(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{22}) / \Omega_{\sigma} \text{ az árnyékolásra és}$$

$$\text{skew} = \kappa_{\delta} = 3(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{22}) / \Omega_{\delta} \text{ a kémiai eltolódásra}$$

Elutasítás: C.Jameson, (Solid State NMR, 4, 265 (1998)):

... "az árnyékolási tenzor az egy, a molekula elektronjai által meghatározott mennyiség. A kémiai eltolódás viszont egy kreált – nem alapvető- mennyiség, amit azért hoztak létre, mert képtelenek vagyunk az árnyékolási tenzor elemeit közvetlenül mérni (mármint rezonancia kísérlet nélkül)".

"Az árnyékolási tenzor eredendően aszimmetrikus, csak a szimmetrikus része és a rezonancia frekvenciák közötti kapcsolat használható az árnyékolás és a kémiai eltolódás közötti viszony leírására".

Árnyékolási tartomány (span) = $\Omega = \sigma_{33} - \sigma_{11}$ $\sigma_{33} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{11}$

Az árnyékolás átszámítása kémiai eltolódásra **nem** pontosan azonos kifejezést szolgáltat:

Eltolódási tartomány (span) = $\Omega = (\delta_{11} - \delta_{33}) (1 - \sigma_{\text{ref}})$ ha $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$

Ellenben az **aszimmetriára** (skew) igen, hiszen a **(1- σ_{ref})** tényező kiesik az **átszámításkor**:

Árnyékolási aszimmetria (skew) = $\kappa \equiv 3 (\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{22}) / (\sigma_{33} - \sigma_{11}) (\Omega_{\sigma})$

Eltolódási aszimmetria (skew) = $\kappa \equiv 3 (\delta_{122} - \delta_{\text{iso}}) / (\delta_{11} - \delta_{33}) (\Omega_{\delta})$

"Nincs értelme az árnyékolási és az eltolódási aszimmetriák különbségéről beszélni, ha az árnyékolásra elfogadunk egy szabályt abból automatikusan következik az eltolódásra vonatkozó is".

Előadás ábrák