

„Festkörper-NMR von Quadrupolkernen mit halbganzen Spin: Signalverstärkung durch Spin-Populationstransfer“

Thomas Bräuniger

MPI für Festkörperforschung, 70569 Stuttgart, T.Braeuniger@fkf.mpg.de

Inhaltsverzeichnis:

1. Festkörper-NMR von Quadrupolkernen mit halbganzen Spin	2
2. Signalverstärkung durch Spinpopulations-Transfer	4
3. Spinpopulations-Transfer durch FAM-Impulsfolgen	6
4. Bibliographie	7

1. Festkörper-NMR von Quadrupolkernen mit halbganzen Spin

Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) von Festkörpern hat sich in den letzten Jahrzehnten als Methode mit großem Potential für die Charakterisierung von Materialien etabliert [1,2]. Für die Untersuchung von organischen Festkörpern wie beispielsweise von Polymeren konzentrieren sich NMR-Untersuchungen meist auf die „klassischen“ Kerne ^{13}C und ^1H , welche Kernspin $I=1/2$ haben. Für diesen Spin wurde über Jahrzehnte hinweg ein großes Arsenal an NMR-Methoden entwickelt [2]. In technologisch wichtigen Materialien wie Gläsern, Katalysatoren und Keramiken hingegen hat die übergroße Anzahl der dort vorhandenen NMR-aktiven Isotope einen Spin $I > 1/2$, ^7Li , ^{23}Na ($I=3/2$); ^{17}O , ^{27}Al ($I=5/2$); ^{43}Ca , ^{49}Ti ($I=7/2$). Kerne mit Spin $I > 1/2$ besitzen ein Quadrupolmoment, und die Wechselwirkung dieses Momentes mit der elektronischen Umgebung des Kerns dominiert die Erscheinung der NMR-Spektren. Die Theorie und Praxis der Festkörper-NMR von Quadrupolkernen unterscheidet sich daher von der „klassischen“ NMR der Kerne mit $I=1/2$ [1,3].

Wie in Abbildung 1 schematisch gezeigt, existieren für Quadrupolkerne mit halbganzen Spin I in einem Magnetfeld $2(I+1)$ Energieniveaus, zwischen denen $2I$ Übergänge induziert werden können. Diese Übergänge sind wegen des Quadrupolmomentes nicht entartet, so dass neben dem sogenannten Zentralübergang ($m=+1/2 \rightarrow -1/2$) weitere Satellitenübergänge beobachtet werden können. Der Einfluss der Quadrupolwechselwirkung auf die Zeeman-Wechselwirkung (und damit auf das Erscheinungsbild der NMR-Spektren) wird mittels störungstheoretischer Ansätze erster und zweiter Ordnung beschrieben [3]. Der Einfluss erster Ordnung verschiebt die Resonanzposition der Satellitenübergänge, so dass das Frequenzfenster kompletter Spektren (mit Zentral- und Satellitenübergängen) größer werden kann als die Anregungsbreite der genutzten RF-Impulse. Der Einfluss zweiter Ordnung führt zu einer Verbreiterung der Linien, sowie zu Positionsverschiebungen, von denen auch der Zentralübergang betroffen ist. Diese orientierungs-

abhängige Verbreiterung der Resonanz des Zentralüberganges bleibt auch unter schneller Probenrotation erhalten, wie in Abbildung 2 gezeigt. In kristallinen Verbindungen zeigen Quadrupolkerne mit halb-ganzen Spin in ihrem Festkörper-NMR-Spektrum eine solche charakteristische Linienform, die in der Literatur auch als „second-order broadened spectrum“ bezeichnet wird.

Die Existenz der Quadrupolwechselwirkung liefert einen weiteren NMR-Parameter (neben den „klassischen“ Parametern wie zum Beispiel der chemischen Verschiebung), durch dessen Bestimmung wertvolle Aussagen zur elektronischen Umgebung der Kerne gewonnen werden können. In der Praxis beschränkt sich die NMR-Charakterisierung von zu untersuchenden Materialien oft auf die Aufnahme der Resonanzlinie des Zentralüberganges.

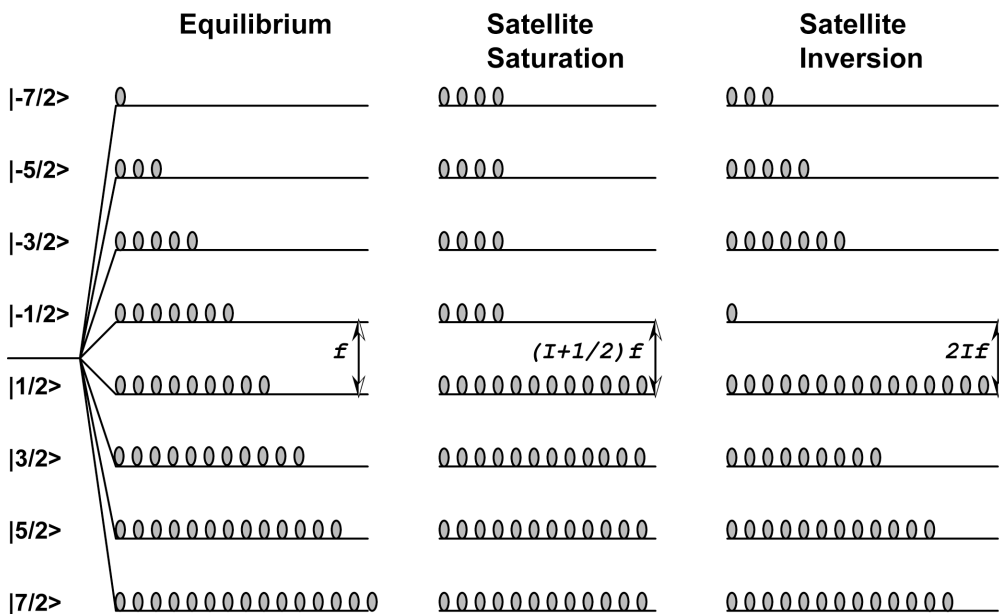


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Nuklids mit Spin $I=7/2$ in einem externen Magnetfeld (nur Zeeman-Wechselwirkung berücksichtigt). Durch Manipulation der Satellitenübergänge mit entsprechender Radiofrequenz ω kann der Besetzungsunterschied f des Zentralüberganges verändert werden. Es erfolgt eine Verstärkung um $(I+1/2)f$ bei Sättigung und um $2If$ bei vollständiger Inversion der Satellitenübergänge.

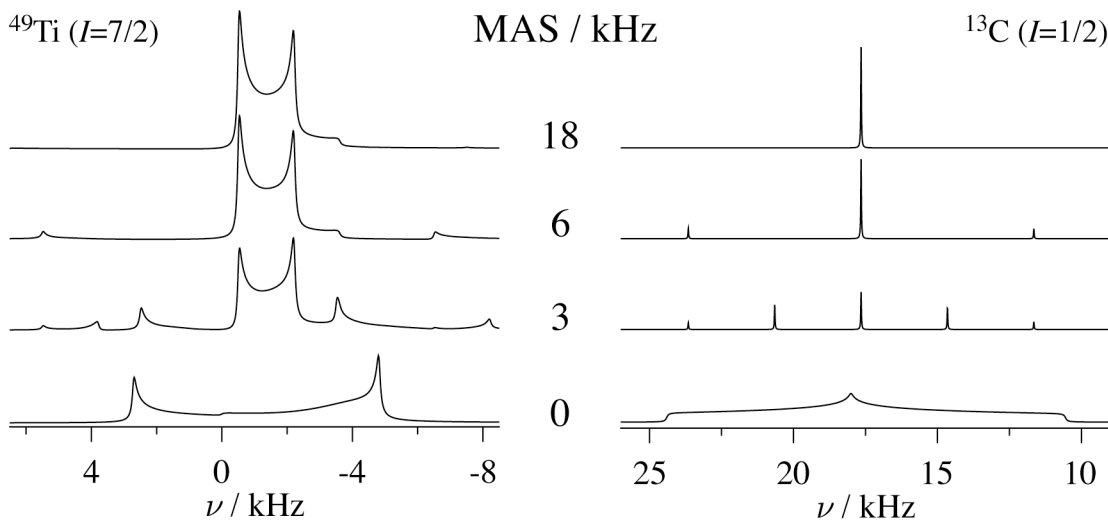


Abbildung 2: Linienformen unter Probenrotation (Magic-Angle Spinning, MAS). Die Linienverbreiterung für Spin-1/2 ist Resultat der Anisotropie der chemischen Verschiebung und kann durch MAS vollständig ausgemittelt werden. Für Quadrupolkerne mit halbganzen Spin (als Beispiel ^{49}Ti mit $I=7/2$) verbleibt auch bei sehr schneller Probenrotation eine Verbreiterung der Zentralübergang-Resonanz, verursacht durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung [22].

Da die Linienform dieser Resonanz ebenfalls von der Quadrupolwechselwirkung (in zweiter Ordnung) bestimmt wird, können erste Aussagen bereits durch solche eindimensionalen (1D) NMR-Spektren gemacht werden. Selbst die Aufnahme von eindimensionalen Zentralübergangsspektren ist jedoch oft problematisch, da viele der zu untersuchenden Isotope wegen ihres kleinen gyromagnetischen Verhältnisses und/oder ihrer geringen natürlichen Häufigkeit eine sehr niedrige Empfindlichkeit besitzen [1].

2. Signalverstärkung durch Spinpopulations-Transfer

Eine Möglichkeit, die Empfindlichkeit von Zentralübergangsspektren zu verbessern, ist der Transfer von Spinpopulationen der Satellitenübergänge. Dabei wird Radiofrequenz (RF) auf die Satellitenübergänge eingestrahlt (Abbildung 3a), um die Verteilung der Spinpopulationen über die Energieniveaus so zu beeinflussen, dass die resultierende Populationsdifferenz für den Zentralübergang ($m=+1/2 \rightarrow -1/2$) vergrößert wird, welches eine Signalverstärkung zur Folge hat. Dies führt beim anschließenden Auslesen zu einer deutlichen Verstärkung des Zentralübergangssignals. Wie in Abbildung 1 gezeigt, kann bei selektiver Inversion der Satellitenübergänge eines Nuklides mit Spin I ein maximaler Verstärkungsfaktor von $2I$, bei der experimentell einfacher zu erreichenden Sättigung immer noch ein Faktor von $(I+1/2)$ erreicht werden. In der Praxis werden jedoch meist polykristalline Pulverproben untersucht, bei denen der theoretische Maximalwert kaum erreicht wird, da durch die Richtungsabhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung die vollständige Inversion der Satellitenübergänge schwierig ist.

Eine experimentelle Demonstration von Spinpopulations-Transfer für ^{23}Na wurde bereits 1950 von R.V. Pound publiziert [4], und später (offensichtlich unabhängig) von verschiedenen Forschergruppen wiederentdeckt [5-10]. Insbesondere die Artikelserie, die von J. Haase und Mitarbeitern in den neunziger Jahren publiziert wurde [6-8], führte dazu, dass explizit experimentelle Methoden für Spinpopulations-Transfer in der Festkörper-NMR entwickelt wurden. Diese Methoden unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der Art der Anwendung der benötigten Radiofrequenz. Die zur Beeinflussung der Satellitenübergänge notwendige RF in Form eines Frequenzdurchlaufs („sweep“) kann direkt generiert werden [6-8], wobei die simultane Bestrahlung der Satellitenübergänge im Hoch- und Niederfeld relativ zum Zentralübergang als „double frequency sweep“ (DFS) bezeichnet wird [9,10].

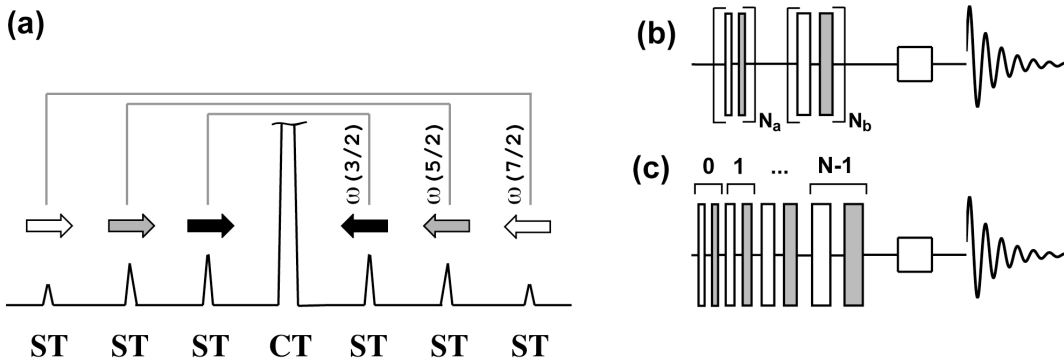


Abbildung 3: (a) Schematische Darstellung des Einkristallspektrums eines Nuklids mit $l=7/2$, bestehend aus Zentralübergang (Central Transition – CT) und Satellitenübergängen (Satellite Transition – ST). Zur Signalverstärkung des Zentralüberganges müssen die Satellitenübergänge durch Anwendung von RF mit geeigneter Frequenz ω sequentiell invertiert bzw gesättigt werden. (b) Schematische Darstellung der Impulsfolge für Spinpopulations-Transfer mittels zweier FAM-Sequenzen, mit nachfolgendem Lese-Impuls. (c) Schematische Darstellung der Impulsfolge für Spinpopulations-Transfer mittels der SW-FAM-Sequenz, mit nachfolgendem Lese-Impuls.

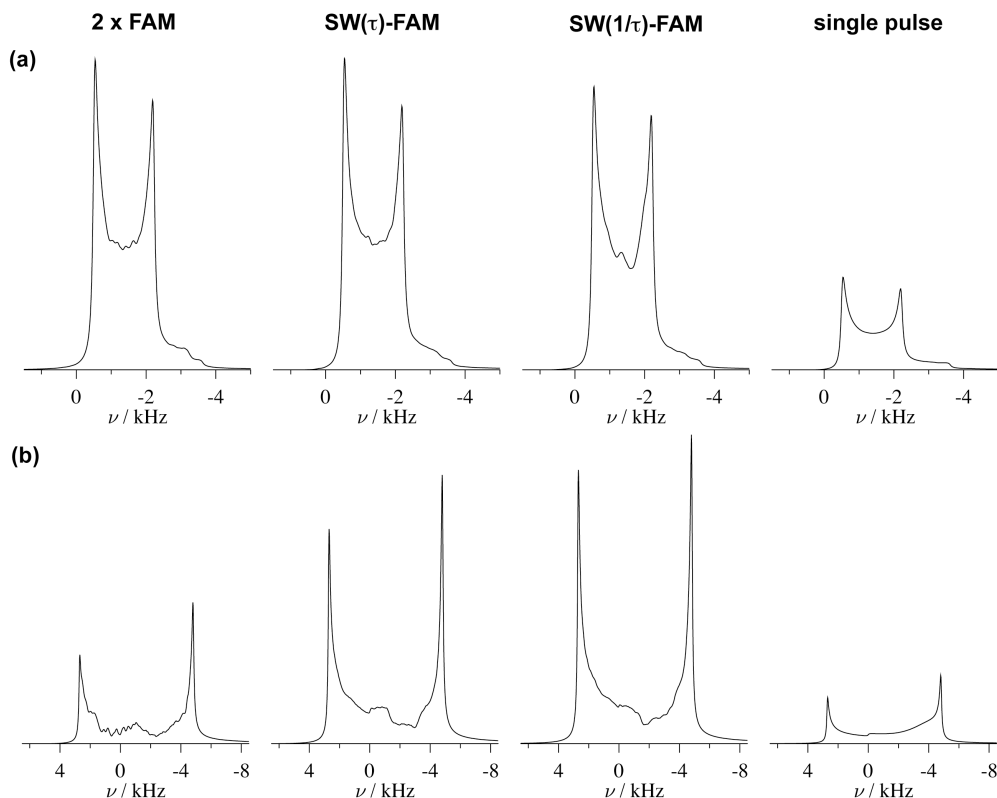


Abbildung 4: Verstärkung des Zentralübergangsspektrums für ^{49}Ti durch verschiedene FAM-Impulsfolgen (Spektren für Quadrupolparameter von TiO_2 , $\chi=4.9\text{MHz}$, $\eta=0.0$, in einem äußeren Magnetfeld von 17.6 T): **(a)** MAS-Spektren (12kHz Probenrotation) **(b)** statische Spektren [22]. Entsprechende experimentelle Daten finden sich in Referenz [14].

3. Spinpopulations-Transfer durch FAM-Impulsfolgen

Eine alternative Methode, Radiofrequenz auf die Satellitenübergänge von Quadrupolkernen einwirken zu lassen, ist die Erzeugung von Seitenbanden durch Amplitudenmodulation der Larmorfrequenz. Dazu werden sogenannte „Fast-Amplitude Modulation“ (FAM) Impulszüge verwendet, bei denen aufeinanderfolgende Impulse eine Phasendifferenz von 180° haben [5]. Das FAM-Grundelement ist demnach zusammengesetzt aus Impulsen mit der Dauer τ_p und Zwischenpuls-Pausen τ_d (an älteren NMR-Spektrometern nötig für die Phasenschaltung), mit der Gesamtdauer $\tau = \tau_p(0^\circ) + \tau_d + \tau_p(180^\circ) + \tau_d$. Die Gesamtdauer τ bestimmt dabei die Modulationsfrequenz ($1/\tau$), so dass FAM-Züge mit konstanter Impulsdauer nur eine singuläre Modulationsfrequenz erzeugen können [5,11,12]. Unter Probenrotation (MAS) allerdings sind die Resonanzfrequenzen der zu beeinflussenden Übergänge zeitlich veränderlich, so dass FAM-Impulsfolgen mit ein oder zwei Modulationsfrequenzen (Abbildung 3b) ausreichend für das Erzielen sehr guter Signalverstärkung sind. Auf diesen Effekt zielt auch die Benennung FAM-ähnlicher Sequenzen mit dem Akronym RAPT („Rotor-Assisted Population Transfer“) [11].

Eine Erweiterung des FAM-Konzeptes stellen SW-FAM Impulsfolgen dar [13-16]. Wie in Abbildung 3c schematisch gezeigt, werden bei der SW-FAM-Methode durch definierte Veränderung der Impulsdauer innerhalb der Sequenz ein Frequenzbereich durchfahren („sweep“, daher SW-FAM).

Bei der ursprünglich vorgeschlagenen Sequenz [13] wird die Dauer der RF-Impulse (und damit auch die Modulationsperiode τ) konstant inkrementiert, die Impulsfolge wird daher als SW(τ)-FAM bezeichnet. Die später eingeführte SW($1/\tau$)-FAM-Sequenz [15] erzeugt dagegen ein lineares Frequenzprofil. Die erzielbaren Signalverstärkungen durch Anwendung der verschiedenen FAM-Impulszüge auf ^{49}Ti in einem Modellsystem sind in Abbildung 4 gezeigt. Wie erwartet sind die SW-FAM-Sequenzen bei der Signalverstärkung statischer Spektren (die eine breite Frequenzverteilung zeigen) sehr viel leistungsfähiger als reine FAM-Impulsfolgen mit diskreten Modulationsfrequenzen (Abbildung 4b). Insbesondere wird die spektrale Linienform von den SW-FAM-Sequenzen besser reproduziert. Aber auch unter MAS-Bedingungen können beide SW-FAM-Varianten gute Signalverstärkung erzielen, wie in Abbildung 4a gezeigt.

Die mittels FAM-Impulszügen erreichbaren Verstärkungsfaktoren für das Zentralübergangssignal eines Nuklids mit Spin I liegen im Bereich des Sättigungslimits ($I+1/2$) oder darunter. Durch Anwendung von sogenannten adiabatischen Impulsfolgen wie „hyperbolic secant“ [17,18] oder WURST [19] ist es in den letzten Jahren gelungen, Verstärkungen jenseits des Sättigungslimits zu erreichen (die für vollständige Inversion erwartete Maximalverstärkung von $2I$ wird für Pulverproben aber weiterhin nicht erreicht). Der Vorteil der FAM-Sequenzen besteht allerdings in der relativ einfachen Implementierung. Die notwendige Serie harter RF-Impulse kann direkt durch das „Pulsprogramm“ des NMR-Spektrometers erzeugt, und auch von älteren Modellen problemlos realisiert werden, während die Implementierung adiabatischer Sequenzen dagegen das Vorhandensein eines „pulse shape“-Generators voraussetzt.

Die hier beschriebenen Methoden der Signalverstärkung durch Spinpopulations-Transfer finden mittlerweile routinemäßige Anwendung bei NMR-Studien von Nukliden mit geringer Empfindlichkeit, so z.B. für ^{25}Mg (Spin $I=5/2$, natürliche Häufigkeit 10%, Resonanzfrequenz in einem 9.4T-Magnetfeld 24.5 MHz) [20] und ^{43}Ca (Spin $I=7/2$, natürliche Häufigkeit 0.135%, Resonanzfrequenz in einem 9.4T-Magnetfeld 27 MHz) [21]. Es bleibt zu hoffen, dass der Einsatz von Spin-Populationstransfer in der NMR von Quadrupolkernen mit halb-ganzen Spin weitere Verbreitung findet – die dadurch möglichen Einsparungen an Messzeit sind beträchtlich.

Bibliographie

- [1] K.J.D. McKenzie & M. E. Smith, *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, Pergamon Press, 2002
- [2] K. Schmidt-Rohr & H. W. Spiess, *Multidimensional solid-state NMR and polymers*, Academic Press, 1994
- [3] A. J. Vega, *Quadrupolar Nuclei in Solids*, Encyclopedia of NMR, John Wiley & Sons, 1996
- [4] R. V. Pound, *Nuclear electric quadrupole interactions in crystals*, Phys. Rev. **79**, 685 (1950)
- [5] S. Vega, Y. Naor, *Triple quantum NMR on spin systems with $I=3/2$ in solids*, J. Chem. Phys. **75**, 75 (1981)
- [6] J. Haase, M.S. Conradi, *Sensitivity enhancement for NMR of the central transition of quadrupolar nuclei*, Chem. Phys. Lett. **209**, 287 (1993)

- [7] J. Haase, M.S. Conradi, C. P. Grey, A. J. Vega, *Population transfers for NMR of quadrupolar spins in solids*, J. Magn. Reson. **109A**, 90 (1994)
- [8] J. Haase, M.S. Conradi, E. Oldfield, *Single-resonance and double-resonance experiments of quadrupolar nuclei in solids using sensitivity enhancement of the central transition*, J. Magn. Reson. **109A**, 90 (1994)
- [9] E. van Veenendal, B. H. Meier, A.P.M. Kentgens, *Frequency stepped adiabatic passage excitation of half-integer quadrupolar spin systems*, Mol. Phys. **93**, 195 (1998)
- [10] D. Iuga, A. P. M. Kentgens, *Influencing the satellite transitions of half-integer quadrupolar nuclei for the enhancement of magic angle spinning spectra*, J. Magn. Reson. **158**, 65 (2002)
- [11] Z. Yao, H.-T. Kwak, D. Sakellariou, L. Emsley, and P.J. Grandinetti, *Sensitivity enhancement of the central transition NMR signal of quadrupolar nuclei under magic-angle spinning*, Chem. Phys. Lett. **327**, 85 (2000)
- [12] P.K. Madhu, K.J. Pike, R. Dupree, M.H. Levitt, and M.E. Smith, *Modulation-aided signal enhancement in the magic angle spinning NMR of spin-5/2 nuclei*, Chem. Phys. Lett. **367**, 150 (2003)
- [13] T. Bräuniger, K. Ramaswamy, P.K. Madhu, *Enhancement of the central-transition signal in static and magic-angle-spinning NMR of quadrupolar nuclei by frequency-swept fast amplitude-modulated pulses*, Chem. Phys. Lett. **383**, 403 (2004)
- [14] T. Bräuniger, P.K. Madhu, A. Pampel, D. Reichert, *Application of fast amplitude-modulated pulse trains for signal enhancement in static and magic-angle-spinning $^{47,49}\text{Ti}$ -NMR spectra*, Solid State Nucl. Magn. Reson. **26**, 114 (2004)
- [15] T. Bräuniger, G. Hempel, P.K. Madhu, *Fast amplitude-modulated pulse trains with frequency sweep (SW-FAM) in static NMR of half-integer spin quadrupolar nuclei*, J. Magn. Reson. **181**, 68 (2006)
- [16] T. Bräuniger, *Signal enhancement of the central-transition signal in solid-state NMR of quadrupolar nuclei with spin-5/2 using fast amplitude-modulated pulse trains: a computational study*, Open Magn. Reson. Journal **2**, 20 (2009)
- [17] R. Siegel, T.T. Nakashima, R.E. Wasylshen, *Sensitivity enhancement of solid-state NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei using hyperbolic secant pulses: Applications to spin-5/2 nuclei*, Chem. Phys. Lett. **421**, 529 (2006)
- [18] R. Siegel, T.T. Nakashima, R.E. Wasylshen, *Sensitivity enhancement of NMR spectra of half-integer spin quadrupolar nuclei in solids using hyperbolic secant pulses*, J. Magn. Reson. **184**, 85 (2007)
- [19] M.R. Hansen, M. Brorson, H. Bildsøe, J. Skibsted, H.J. Jakobson, *Sensitivity enhancement in natural-abundance solid-state ^{33}S MAS NMR spectroscopy employing adiabatic inversion pulses to the satellite transitions*, J. Magn. Reson. **190**, 316 (2008)
- [20] L. S. Cahill, J. V. Hanna, A. Wong, J. C. C. Freitas, J. R. Yates, R. K. Harris, M. E. Smith, *Natural Abundance ^{25}Mg Solid-State NMR of Mg Oxyanion systems: A Combined Experimental and Computational Study*, Chem. Eur. J. **15**, 9785 (2009)
- [21] D. Laurencin, A. Wong, R. Dupree, M. E. Smith, *Natural abundance ^{43}Ca solid-state NMR characterisation of hydroxyapatite: identification of the two calcium sites*, Magn. Reson. Chem. **46**, 347 (2008)
- [22] Alle hier gezeigten NMR-Spektren wurden mit dem Programmpaket SIMPSON erstellt: M. Bak, J.T. Rasmussen, N.C. Nielsen, *SIMPSON: A general simulation program for solid-state NMR spectroscopy*, J. Magn. Reson. **147**, 296 (2000)