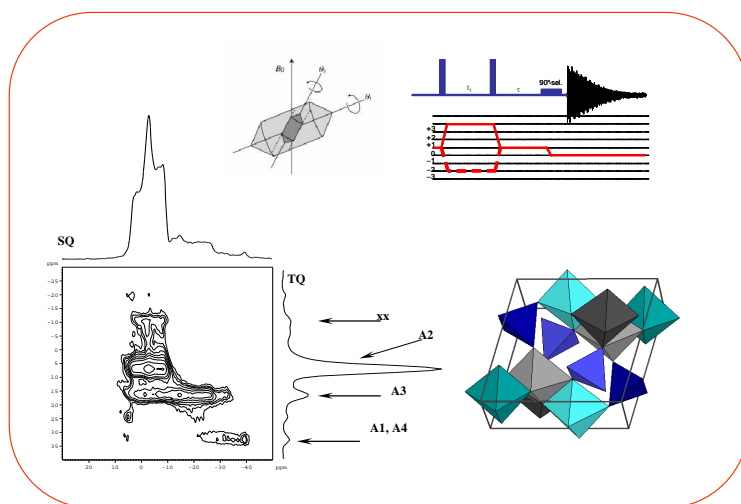


(11) Problém kvadrupolové interakce



Kvadrupolová jádra a jejich NMR spektroskopie má velký význam především pro strukturní charakterizaci anorganických materiálů, ale nejenom jich. Těmto jádrům nebyla dlouho věnována zasloužená pozornost, i když je to poněkud nespravedlivé. Např. ^{27}Al je izotop se 100% zastoupením a jeho obsah v zemské kůře a vůbec kolem nás je mnohonásobně větší než je obsah uhlíku ^{13}C . Zdánlivě tedy není nejmenší důvod, proč má být toto jádro na okraji našeho zájmu, a proč jsou kvadrupolová jádra opomíjena.

Základní podmínky a jaderné interakce

Joint Laboratory of Solid State NMR
BAC, AS CR and JNF, CAS CR

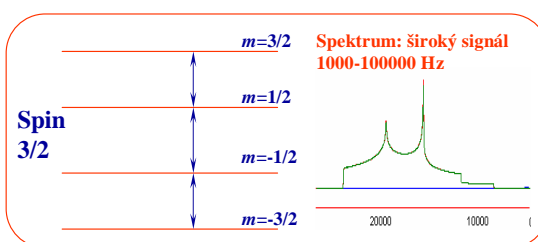
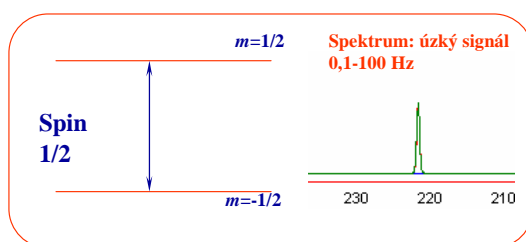
Atomy aktivní v NMR experimentu – isotopy s největším přirozeným zastoupením:

22 spinů $1/2$

77 spinů $3/2, 5/2, 9/2$

1 spin 1

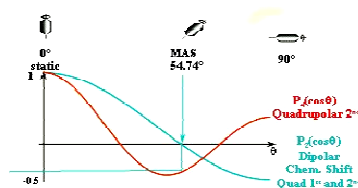
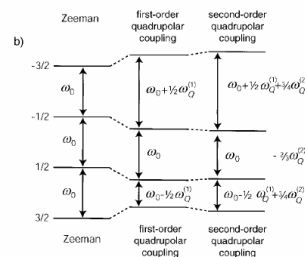
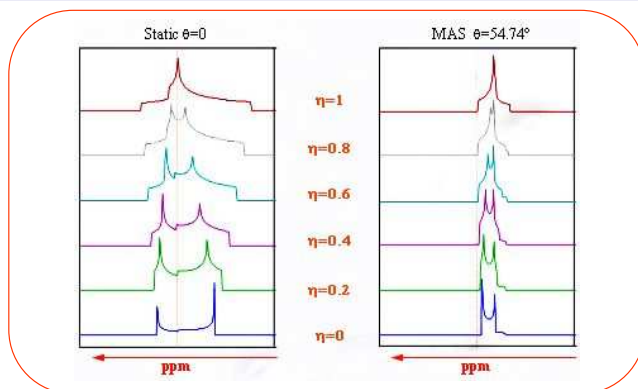
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		



Z uvedené tabulky je zřejmé, že drtivá většina izotopů má spin větší jak $1/2$. Většina těchto jader má polovinové spinové číslo, přičemž jader s celočíselným spinem je jen velmi málo. To je např. deuterium nebo dusík ^{14}N . Deuterium má velký význam pro posouzení pohyblivosti jednotlivých částí organických molekul. Obecně ale pro řešení strukturních vlastností jsou kvadrupolová jádra dost problematická. Problém plyne z toho, že tato jádra se mohou nacházet na více energetických hladinách než na dvou. Navíc tato jádra mají nesférickou distribuci náboje. Jaderný spin pak interaguje s gradientem elektrického pole, což vede ke kvadrupolovému štěpení, které může dosahovat závratných hodnot až několika desítek MHz. Výsledkem jsou potom velmi široké, nesymetrické signály. Orientační závislost této kvadrupolové interakce je podobná jako u CSA nebo u dipolárních interakcí.

Kvadrupolární rozšíření NMR spekter

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMCAS CR and JNF CAS ČR



MAS narrows 2nd order broadening only by a factor 3 to 4

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

$$= 0$$

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

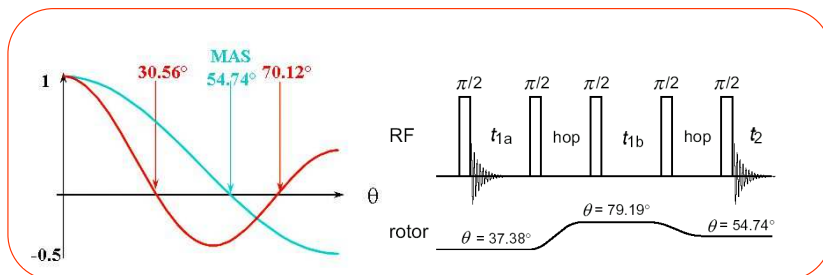
$$= -7/18$$

$$\theta = 54.74^\circ$$

U kvadrupolové interakce je však situace složitější. Velmi zjednodušeně řečeno rozlišujeme efekty 1. a 2. řádu. Efekty prvního řádu, které lze zjednodušeně popsat sférickou harmonickou oscilací lze odstranit rotací vzorku pod magickým úhlem. Bohužel efekty 2. řádu zůstávají. Tyto efekty mají poněkud komplikovanější vyjádření a i při velmi vysoké rotaci vzorku se stále významně projevují. Spektra jsou sice užší, než jaká by byla ve statickém uspořádání, ale stále se nepřibližují spektrům vysokého rozlišení. Rotace vzorku pouze zmenší rozšíření přibližně na 1/3 až 1/4.

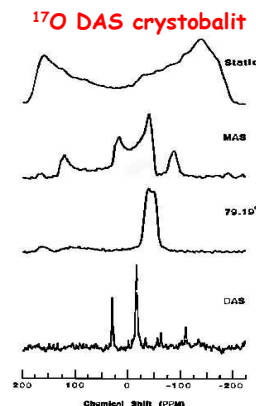
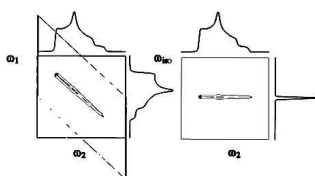
DAS - Dynamic Angle Spinning

Joint Laboratory of Solid State NMR
 BACAS CR and JNF CAS CR



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

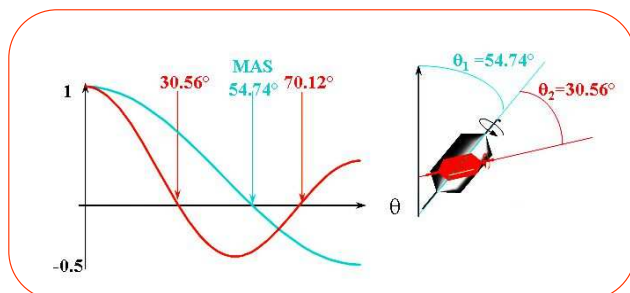
$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$



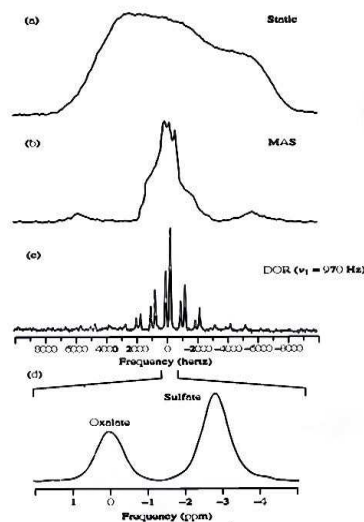
Přesto z vyjádření anizotropie kvadrupolové interakce vyplývají některá řešení. Zatímco efekty prvního řádu vymizí při rotaci vzorku pod úhlem 54,7, pak efekty druhého řádu vymizí při rotaci vzorku pod úhlem 30,5 nebo 70,1. Lze tedy navrhnout dvou-dimenzionální experiment, kdy se data budou snímat při několika orientacích vzorku. Vlastní přímá detekce probíhá standardně při rotaci vzorku pod magickým úhlem, zatímco nepřímá detekční perioda je rozdělena a magnetizace se snímá při dvou úhlech např. pod úhlem 37 a 79. Po uplynutí první části detekční periody se uloží magnetizace do osy z a změní se úhel rotace a pak se pokračuje v detekci pod změněným úhlem. To se zopakuje ještě před konečnou přímou detekcí. Na dobu změny rotačního úhlu je magnetizace vždy v ose z. Výsledkem je 2D spektrum, které lze zpracovat tak, že v jedné dimenzi získáme izotropní chemický posun. Úhly rotace jsou zvoleny tak, že tvar spektra a vlastně i kvadrupolové štěpení je zrcadlově symetrické. Součet pak dá čistý izotropní chemický posun. Vývoj magnetizace je v obou částech první detekční periody přesně opačný.

DOR - Double Orientation Rotation

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMC AS CR and JNF CAS CR



^{23}Na DOR of Na-oxalate and Na_2SO_4



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

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

$$= 0$$

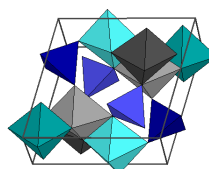
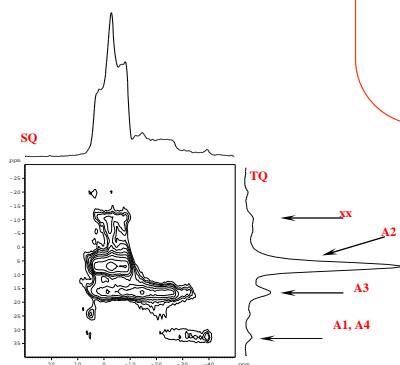
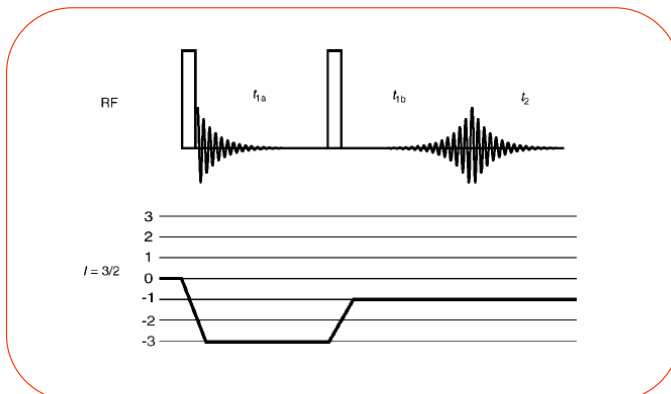
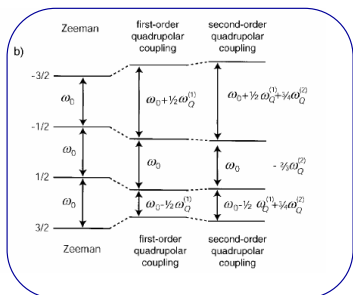
$$= -7/18$$

$$\theta = 54.74^\circ$$

Existuje ale i alternativní přístup. To je rotace vzorku pod dvěma úhly. Konceptně je to velmi jednoduchá technika, ale experimentálně obtížně proveditelná. Konstrukce měřících sond je velmi komplikovaná. Navíc frekvence vnitřní rotace je jen několik málo kHz. Přesto je dosažené rozlišení NMR spekter velmi pěkné.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

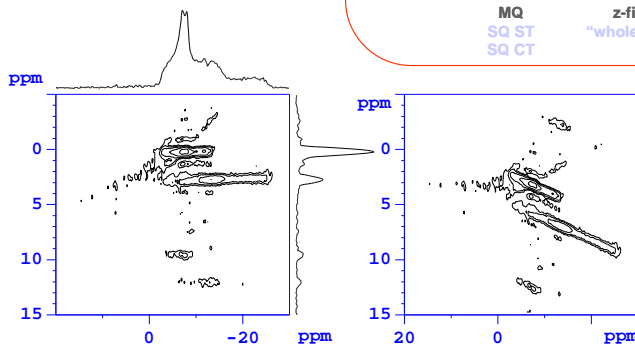
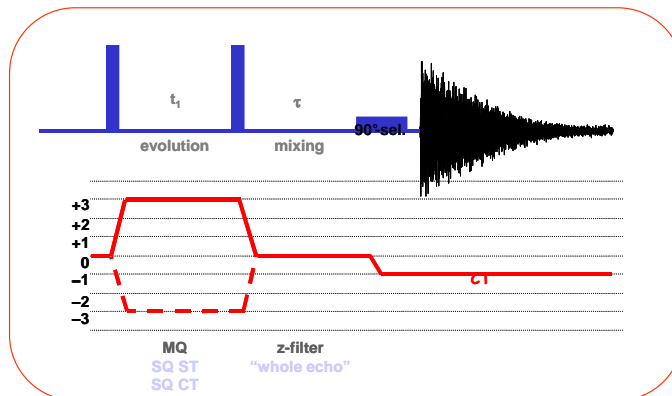
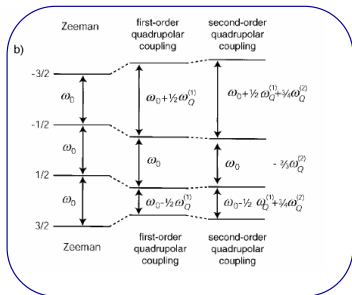
Joint Laboratory of Solid State NMR
BACAS CR and JNF CAS CT



Nejelegantnější řešení problému asi nabízí více-quantová NMR spektroskopie. Základní představa je jednoduchá. Nejprve vyvoláme tří-quantovou koherenci. To je možné u kvadrupolových jader dosáhnout jedním velmi silným a krátkým pulsem. Tuto tří-quantovou koherenci necháme vyvíjet během první detekční periody t_{1a} . Ta se vyvíjí podle tří-násobku izotropního chemického posunu a také pod vlivem 6/4 kvadrupolové interakce druhého řádu. Na konci této vývojové periody převedeme 3Q koherenci na SQ koherenci, do tzv. centrálního přechodu. Tato SQ se pak detekuje. Vtip je v tom, že se musí správně nastavit perioda t_{1b} . Správným nastavením poměru obou těchto period se vliv kvadrupolového štěpení druhého řádu zcela kompenzuje. Během této periody se opět magnetizace vyvíjí opačným směrem. Tedy působení kvadrupolové interakce je opačné. Toto je vlastně analogie DAS experimentů.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
BACAS CR and JNRCAS CR

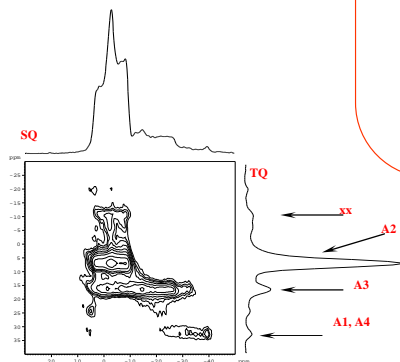
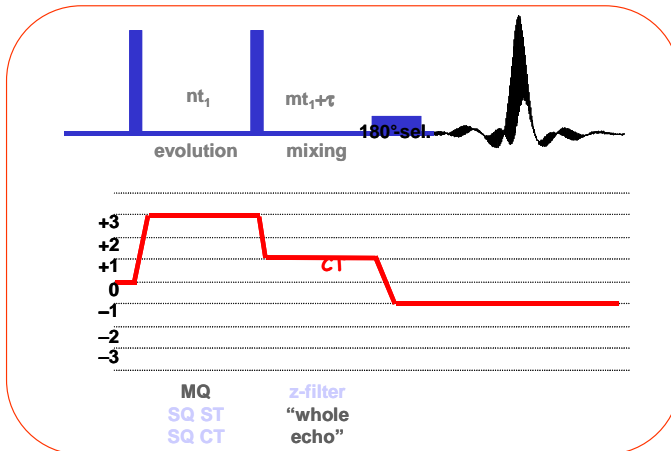
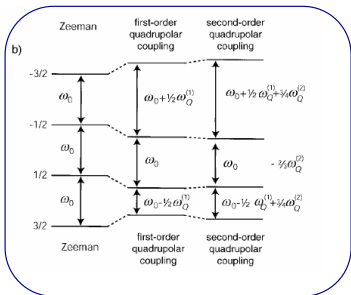


^{23}Na MQ/MAS $\text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

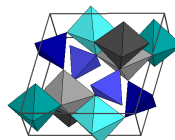
K tomuto účelu bylo do současné doby navrženo mnoho experimentálních uspořádání a pulsních sekvencí. Nejrobustnější je experiment se z-filtrem. Po první nepřímě detekční periodě, kdy se vyvíjí TQC je krátkým pulsem vytvořena ZQC a ta je selektivním 90° pulsem převedena na SQC kterou lze přímo detekovat. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že výsledné spektrum po dvou FT nemá přesně tu podobu jakou bychom chtěli mít. Signály jsou skloněné, což značí, že separace neproběhla zcela dokonale a proto se musí spektrum dále zpracovat. To v některých případech může vést ke vzniku artefaktů. Výsledkem jsou ale poměrně kvalitní data.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
BACAS CR and JNF CAS CT



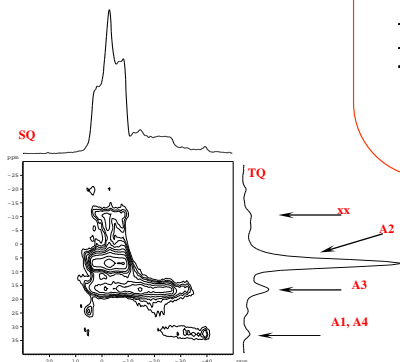
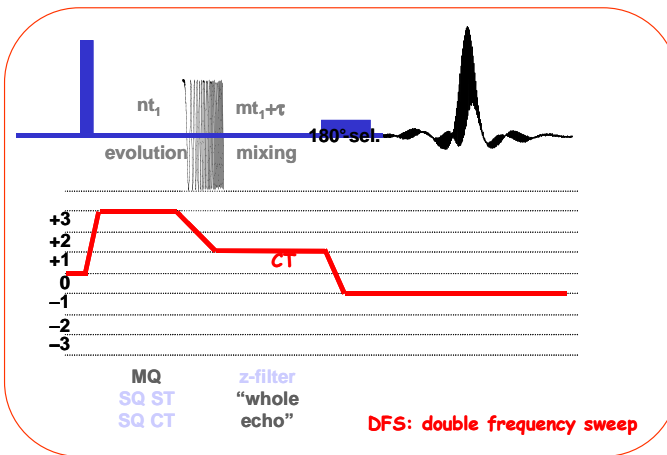
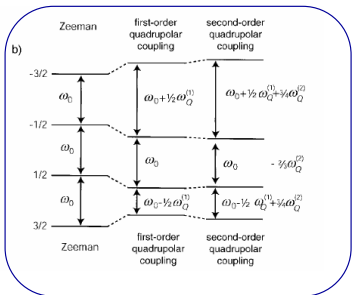
²⁷Al MQ/MAS kyanit



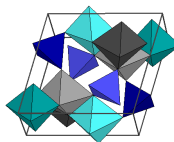
Jiné pulsní sekvence tento problém dokážou obejít a vyřešit. To zařízeno tím, že se nepřímá detekční perioda TQC skutečně rozdělí na dvě části a tak skutečně dojde k úplné kompenzaci. Díky tomu se v nepřímé dimenzi vyvíjí pouze izotropní hodnoty chemického posunu, které jsou škálované kvadrupolární interkací.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMC AS CR and JNF CAS CT



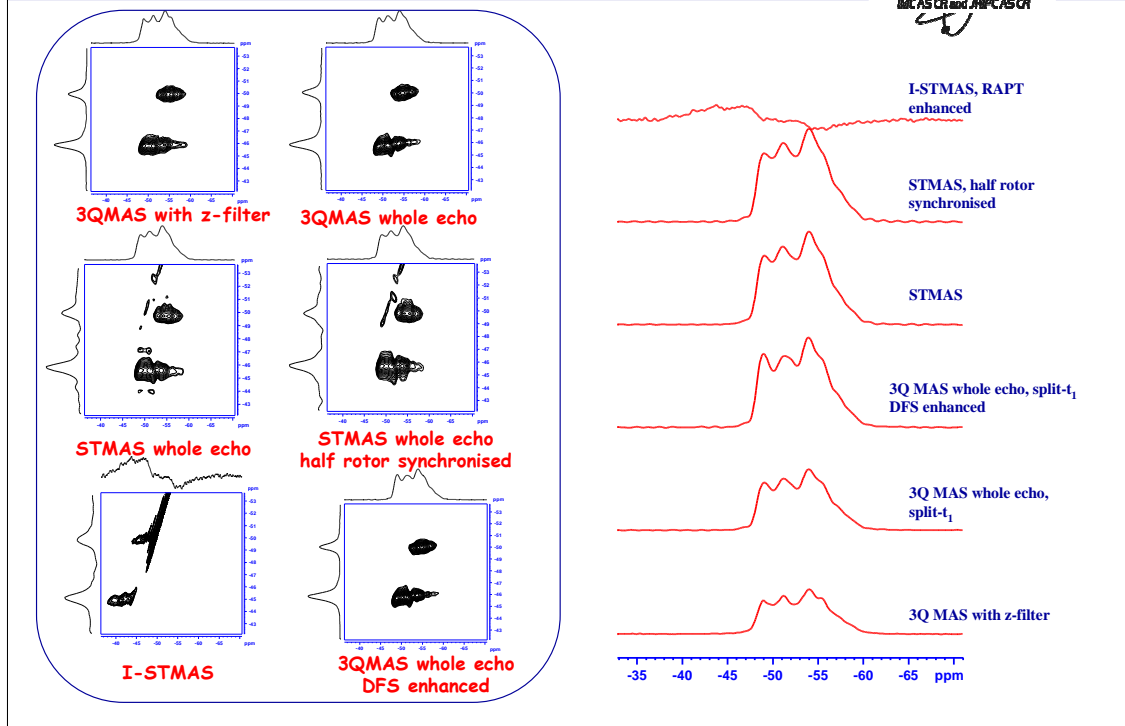
²⁷Al MQ/MAS kyanit



Ukázalo se také, že velký problém těchto experimentů je konverze TQC na pozorovatelnou magnetizaci, při kterém dochází k velkým ztrátám na citlivosti. Proto se místo jednoho byt' velmi silného pulsu používají kompozitní nebo i tvarové pulsy. Tím dojde ke značnému zvýšení citlivosti experimentu.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMC AS CR and JNF CAS CR

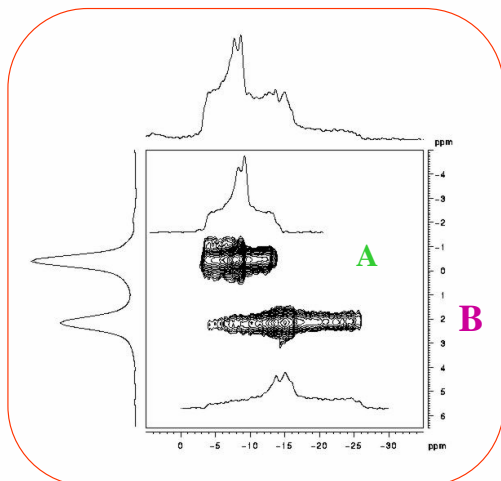


Zde je uvedeno porovnání výsledků získaných několika pulsními sekvencemi.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
 IAC, AS CR and JNF CAS CR

**z-filtered 3Q MAS spectrum
 of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 2.5 mm probe, 500 MHz
 approx. 250 kHz RF amplitude**



$$\delta_{qis} = -\frac{3(4I(I+1)-3)}{(4I(2I-1))^2} * \frac{Q_{cc}^2}{\omega_0^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) * 10^5$$

$$\delta_{qis}^{500} = -\frac{25}{17} Q_{cc}^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)$$

$$\delta^{3Q} = \delta_{cs} - \frac{10}{17} \delta_{qis}$$

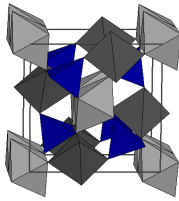
$$\delta_A(F1) = -2.4 + 33/17 = -0.5 \text{ ppm}$$

$$\delta_B(F1) = -1.9 + 75/17 = +2.2 \text{ ppm}$$

Vzhled více-quantových spekter je ale silně závislý na intenzitě použitého magnetického pole. A to nejenom v tom, že se mění intenzita signálů, ale i proto, že se mění jejich poloha v nepřímé tří-quantové dimenzi. V jedno-quantové doméně F2 detekují jedno-quantovou koherenci a tedy především kvadrupolové štěpení a to selektivně pro každou strukturní jednotku. Poloha signálů v nepřímé dimenzi F1 je závislá nejenom na izotropní hodnotě chemického posunu, ale i na „zbytkové složce“ kvadrupolové interakce. A právě tato složka je závislá na intenzitě magnetického pole. Správné provedení experimentu také vyžaduje použití dost silných excitačních polí a rotaci vzorku pod magickým úhlem, která převyšuje 20 kHz. Tzn. použití 2,5 mm sondy je nezbytné.

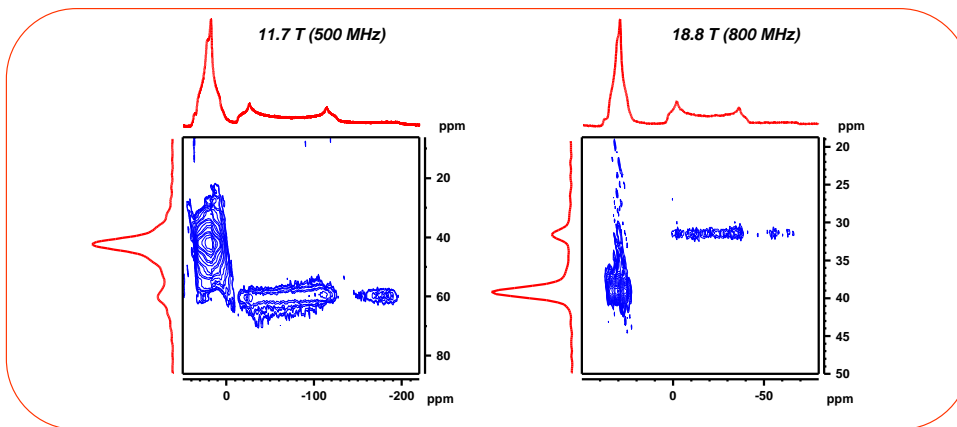
MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
BACAS CR and JNF CAS CR



²⁷Al 3Q MAS of Andalusite at different fields

$$\delta_{3Q} = \delta_{iso} - \frac{10}{17} \delta_{qis}$$



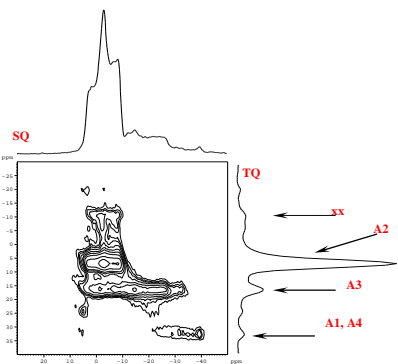
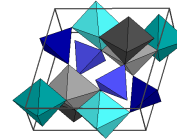
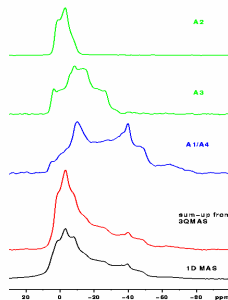
Změna ve vzhledu 2D MQ/MAS NMR spekter se změnou magnetického pole je zřejmá. To vyplývá z toho, že velikost kvadrupolové interakce není přímo úměrná intenzitě statického magnetického pole, ale je nezávislá na velikosti a intenzitě vnějšího magnetického pole.

MQ - Vícekvantová spektroskopie

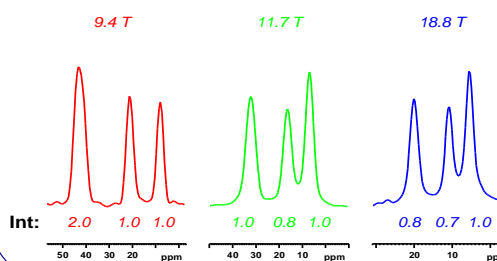
Joint Laboratory of Solid State NMR
 BACAS CR and JNFPCAS CR

Kyanite, z-filtered experiment at 11.7 T

- anisotropic traces
- traces for A1 and A4 cannot be resolved
- 27 kHz MAS frequency
- 250 kHz RF
- excitation pulse: 1.9 μ s
- conversion pulse: 0.7 μ s
- 90° selective pulse: 11 μ s



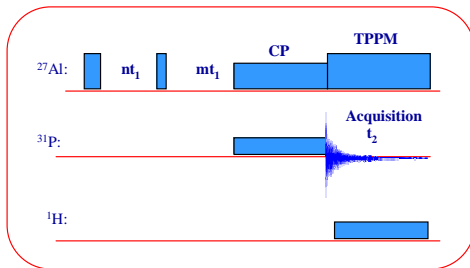
Al-27 3Q MAS traces of Kyanite at different fields



A proto v některých případech můžeme pozorovat pokles spektrálního rozlišení v nepřímé dimenzi. Hmmm.

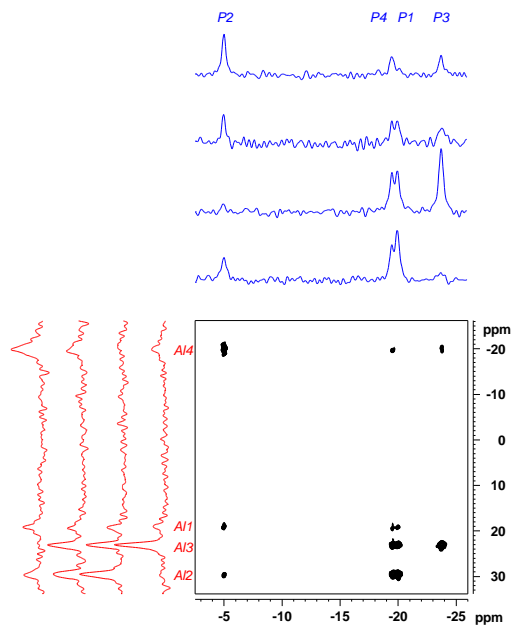
MQ - Vícekvantová spektroskopie

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMACS CR and JNPFAS CR



Applied RF power

¹H:	decoupling:	65 kHz
²⁷Al:	3Q:	100 kHz
²⁷Al:	CP:	5 kHz
²⁷Al:	decoupling:	30 kHz
³¹P:	CP:	42 kHz



Pokročilé techniky více-quantové NMR spektroskopie ale také umožnily provádět heteronukleární korelační experimenty mezi heterojádry jako jsou ²⁷Al a ³¹P nebo ²⁹Si. Pro syntézu zeolitů nebo geopolymérů jsou tyto techniky neocenitelné. Jsou ale obtížně proveditelné. Problém nastává při cross-polarizaci, Magnetizaci totiž musíme a můžeme přenášet pouze z centrálního přechodu a tak se musí používat velmi selektivních pulsů a slabých rf polí.

Geopolymery

Joint Laboratory of Solid State NMR
 BACAS CR and JNF CAS CR

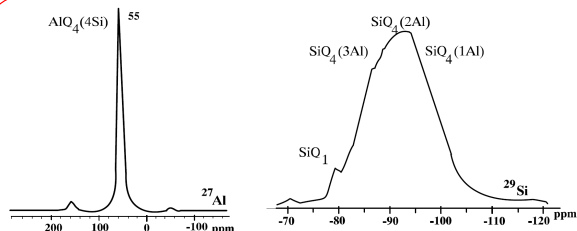


Figure 5: ^{27}Al MAS-NMR spectrum for K-PSS GEOPOLYMER binder

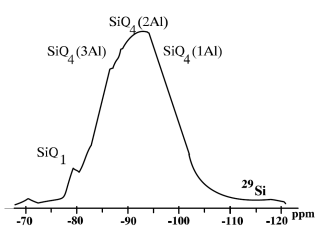


Figure 6: ^{29}Si MAS-NMR spectrum for K-PSS GEOPOLYMER binder

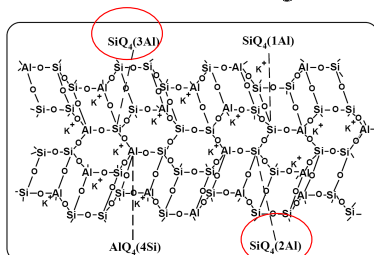


Figure 7: Proposed structural model for K-Poly(sialate-siloxo) Geopolymer.

Geopolymers and NMR, Davidovits: Geopolymers (1994)



^{27}Al MAS NMR

Al(VI)		15 - -5 ppm
Al(V)		38 - 25 ppm
Al(IV)	3D	50 - 68ppm
	2D	72 - 80ppm

Geopolymer

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMC AS CR and JNF CAS CR

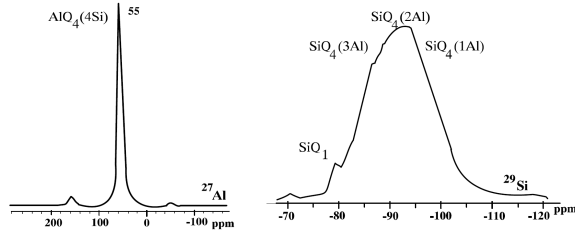


Figure 5: ^{27}Al MAS-NMR spectrum for K-PSS GEOPOLYMER binder

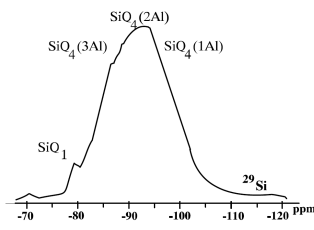


Figure 6: ^{29}Si MAS-NMR spectrum for K-PSS GEOPOLYMER binder

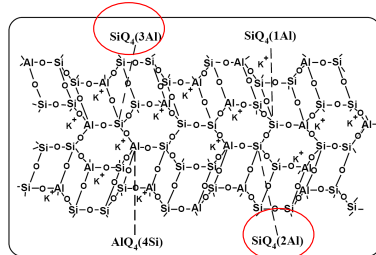
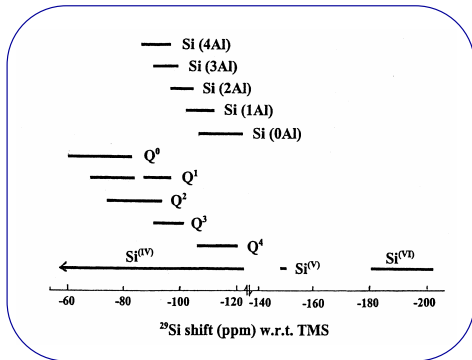


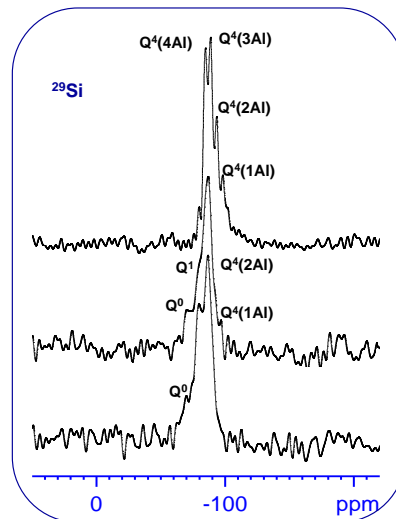
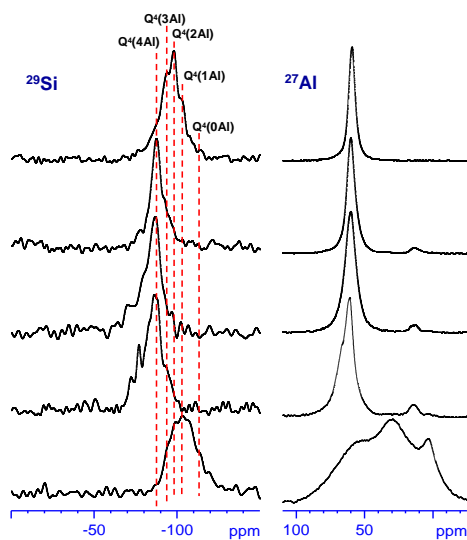
Figure 7: Proposed structural model for K-Poly(sialate-siloxo) Geopolymer.

Geopolymers and NMR, Davidovits: Geopolymers (1994)



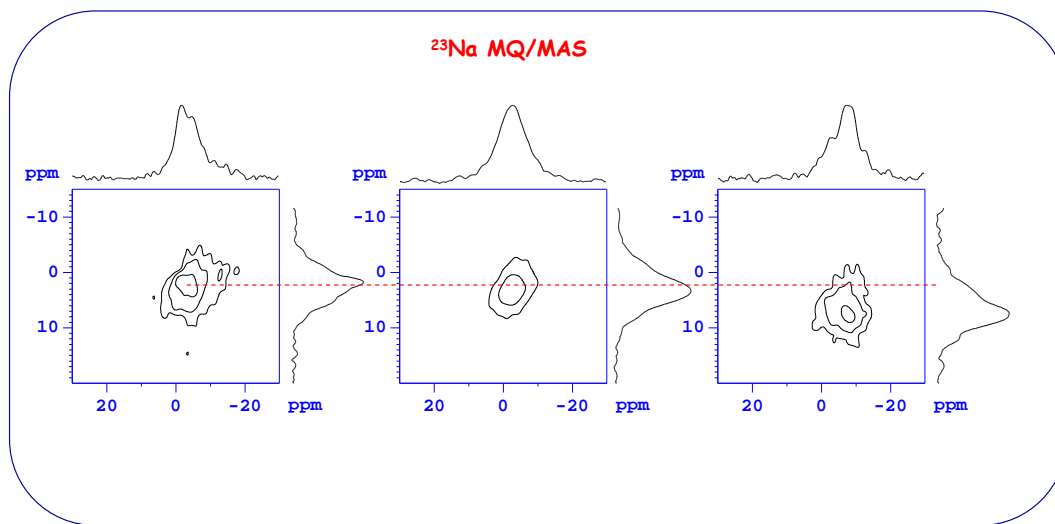
Standardní příprava a strukturní změny

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMC AS CR and JNF CAS CR



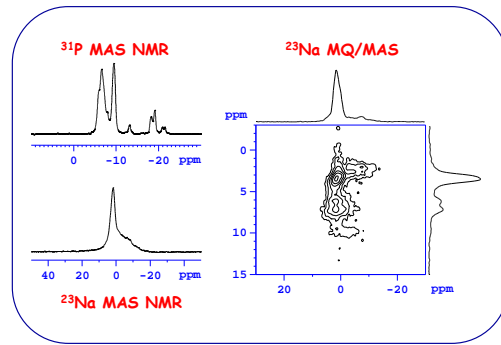
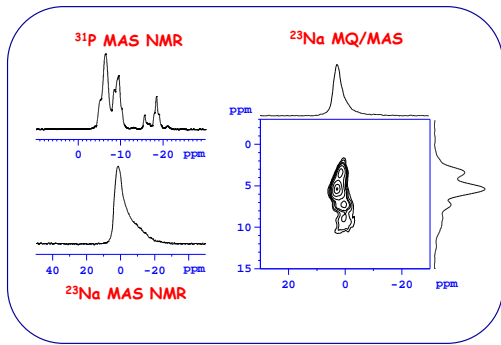
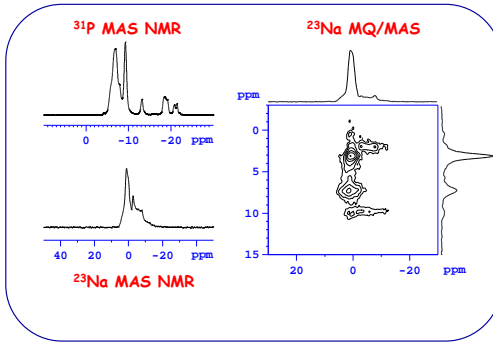
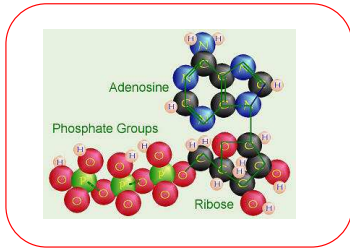
Standardní příprava a strukturální změny

Joint Laboratory of Solid State NMR
BACAS CR and JNF CAS CR



Polymorfie ATP

Joint Laboratory of Solid State NMR
BMC AS CR and JNF CAS CR



Shrnutí

- a. Kvadrupolová interakce – komplikovaný vztah k rotaci vzorku
- b. DOR – dvojitá rotace vzorku
- c. DAS – dynamická rotace
- d. MQ/MAS – více-quantová spektroskopie
- e. Excitace tří-quantové koherence a její konverze – jeden puls.
- f. Vliv intenzity vnějšího magnetického pole na kvadrupolové štěpení.