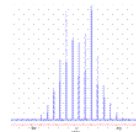
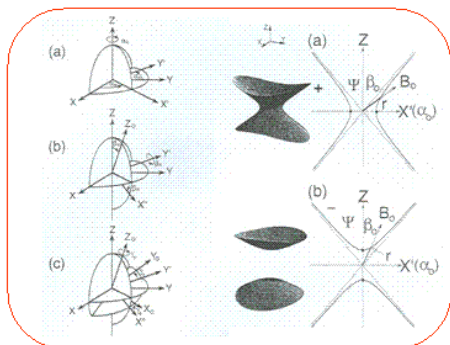
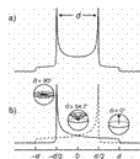


(2) Anizotropní interakce, Hamiltoniány a spektra

Joint Laboratory of Solid-State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR



Indukovaný signál a jeho časový vývoj

Joint Laboratory of Solid-State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR

$$B_x(t) = \mu_0 M_x(t) = \mu_0 M_0 \cos \omega_p t$$

$$U(t) \approx -\frac{d}{dt} M_x(t) = \omega_p M_0 \sin \omega_p t$$

$$S = \frac{NV_C \gamma^3 B_0^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT}$$

Chemický posun

$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos(2\phi)] \right\} \gamma B_0 \hat{I}_z$$

Homonukleární dipolární interakce

$$\hat{H}_D^H = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \hat{I}_x \hat{S}_x - \hat{I} \cdot \hat{S})$$

Heteronukleární dipolární interakce

$$\hat{H}_D^{HS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2 \hat{I}_x \hat{S}_x$$

Jiří Brus

(Verze 1.0.1-2005)
(neupravená a neúplná)

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, Praha 6 -
Petržiny 162 06
e-mail: brus@imc.cas.cz

Transverzální magnetizace, která vykonává precesi produkuje oscilující magnetické pole. To indukuje napětí v cínce, které detekujeme jako signál. Časový vývoj signálu je řízen Hamiltoniány, což jsou vnitřní a vnější interakce, které ovlivňují vývoj spinového systému. Zde jsou uvedeny tři nezákladnější typy Hamiltoniánů a interakcí, které ovlivňují časový vývoj magnetizace a tedy vzhled spektra. Jsou to chemický posun tedy anizotropie chemického psounu, homonukleární dipolární interakce a heteronukleární dipolární interakce. Jejich anizotropní charakter vede k dramatickému rozšíření signálů v NMR spektrech tuhých látek. My tyto interakce můžeme měřit, protože obsahují spoustu strukturních informací. Ovšem spektrum je těmito informacemi doslova přesyceno tak, že je mnohdy nedokážeme pochopit, proto tyto interakce můžeme potlačit či vhodně separovat.

Heteronukleární dipolární interakce

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JHPC AS CR

Jaderný magnetický moment:
 $I (^1\text{H}), S (^{13}\text{C})$

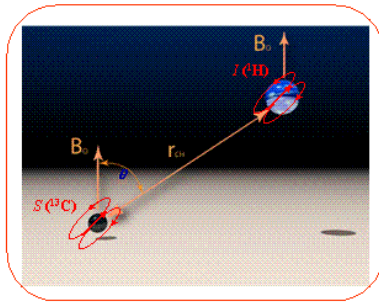
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \hbar / 2\pi$$

Zeemanova interakce:
 $m_S = +1/2, -1/2$

$$\vec{E}_{\text{Zeeman}} = -\gamma \hbar B_0 m_S$$

Hamiltonián dipolární interakce:

$$\hat{H}_D^{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2 I_x S_x$$



Energie jádra je dána Zeemanovou interakcí.

Interakce mezi jadernými magnetickými momenty.

I - jádro izotopicky hojně s vysokým γ
 S - jádro izotopicky řídké s nízkým γ .

1. Úměrný gyromagnetickým poměrům.
2. Nepřímě úměrný třetí mocnině vzdálenosti – (intramolekulární i intermolekulární působení).
3. Závislý na orientaci mezijaderného vektoru.

Heteronukleární dipolární interakce jsou důsledkem interakce mezi jadernými momenty dvou různých jader. V externím magnetickém poli popisuje Zeemanova interakce energii jádra S na základě orientace jaderného spinu. Protože každý jaderný spin reprezentuje jaderný magnetický moment, který produkuje malé magnetické pole, pociťuje jádro S přítomnost blízkého jádra I a naopak. Vzájemná vzdálenost musí být menší než 10Å. Magnetické pole se mohou odečítat nebo přičítat a tak se bude měnit rezonanční frekvence. Míra toho ovlivnění je pak reprezentována Hamiltoniánem heteronukleární dipolární interakce. Mimo jiné velikost dipolárního ovlivnění je úměrná orientaci mezijaderného vektoru. Tato orientační závislost vede k velmi omezené roli dipolárních interakcí v roztocích. Doba setrvání molekuly v jedné orientaci je příliš krátká na to, aby se dipolární interakce vyvinula.

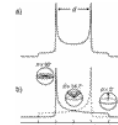
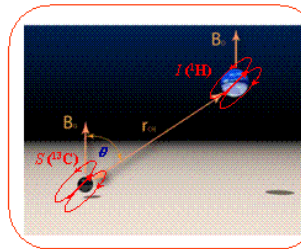
Heteronukleární dipolární interakce

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JHPC AS CR

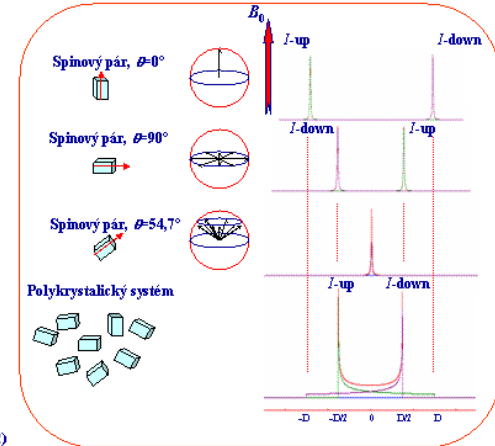
Dipolární spektrum pro spin $S (^{13}\text{C})$

Hamiltonián dipolární interakce:

$$\hat{H}_D^{SI} = +\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2 I_x S_x$$



Rozsah ovlivnění (D, -D/2)



Intenzita signálu ve spektru – pravděpodobnost výskytu orientace

Velikost dipolární interakce je závislá na orientaci mezijaderného vektoru. Pro jaderný pár s konstantní mezi atomovou vzdáleností pak může nabývat velikost dipolární interakce pouze jistých hodnot. V práškovém vzorku tuhé látky, který je tvořen řadou náhodně orientovaných krystalitů, zůstává mezijaderný vektor časově invariantní, a tak každý krystalit v závislosti na své orientaci přispívá svou specifickou frekvencí k NMR spektru. Dvě komplementární spektra tvoří Pakeův dublet a jejich existence vyplývá z toho, že interagující spin I se může nacházet s téměř stejnou pravděpodobností ve dvou energetických stavech. Existuje také taková orientace, kdy je rezonanční frekvence jádra S tedy uhlíku ^{13}C zcela neovlivněna přítomností interagujícího jádra I . Jeli tento uhel $54,7^\circ$ pak se dipolární interakce neprojeví.

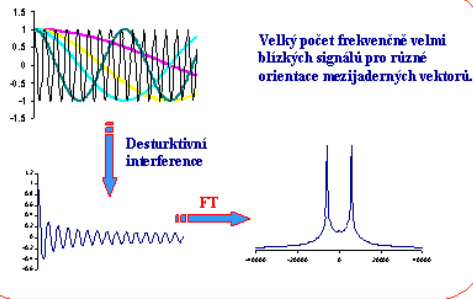
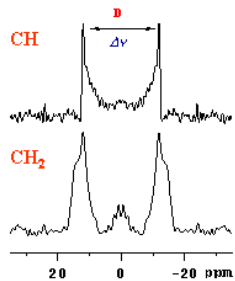
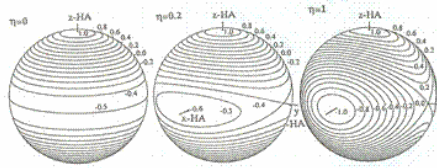
Heteronukleární dipolární interakce

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JRCPC AS CR

„Powder averaging“, prášková spektra

Hamiltonián dipolární interakce:

$$\hat{H}_D^{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2I_x \hat{S}_z$$



Intenzita signálu při dané frekvenci ve výsledném práškovém spektru odráží pravděpodobnost výskytu dané orientace. To úzce souvisí s velikostí povrchových elementů. Ovšem jednoduchá závislost platí pouze pro axiálně symetrické interakce. Nejvíce těchto elementů je kolem rovníku (orientace je kolmá na B_0) zatímco na pólech je jejich velikost téměř zanedbatelná (orientace je rovnoběžná s B_0).

Dipolární spektra jsou v zásadě tvořena kontinuem dubletů a jejich rozšíření je způsobeno destruktivní interferencí frekvenčně velmi blízkých signálů. Dipolární oscilace – FID – spinových párů v jedné orientaci, odpovídá v podstatě netlumené cosinové funkci. FT pak produkuje nekonečně úzké signály. Jedná-li se ale o práškový izotropní materiál pak každá orientace produkuje svou vlastní cosinovou oscilaci a díky destruktivní interferenci sledujeme tlumenou oscilaci.

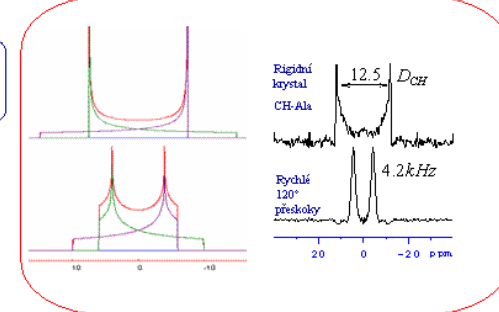
Heteronukleární dipolární interakce

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JRCPC AS CR

Polybové průměrování

Hamiltonián dipolární interakce:

$$\hat{H}_D^{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2I_x \hat{S}_z$$



Pohyb po povrchu kužele

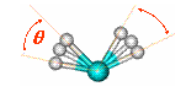
$$S_{CH} = \left[\cos \theta \left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right) \right]$$

Uniaxiální rotační difúzní pohyb

$$S_{CH} = 1 - \frac{3}{2} \langle \theta^2 \rangle$$

Parametr uspořádání

$$S_{CH} = \frac{D_{CH}}{D_{CH}^{rig}} = \frac{D_{CH}}{12.5 \text{ (kHz)}}$$



Změřením dipolárního spektra pro spinový pár můžeme získat informaci o meziatomové vzdálenosti. To ale platí jen pro zcela rigidní systém. V případě vnitřního segmentálního pohybu se dipolární štěpení zmenšuje. Obecně se také mění parametr asymetrie. Velikost štěpení se však stále dá odečíst a potom poměr pohybové zprůměrované hodnoty a teoretické hodnoty udává takzvaný parametr uspořádání. Ten můžeme snadno převést do amplitudy pohybu. Ovšem pro získání takovýchto spekter je potřeba speciálních pulzních sekvencí. To co obvykle získáme je bramborové beztvaré a rozplizlé spektrum.

Heteronukleární dipolární interakce

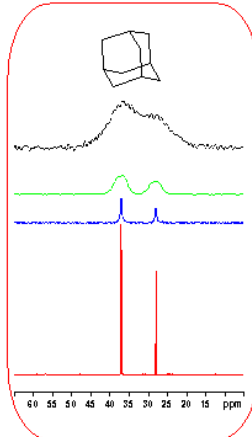
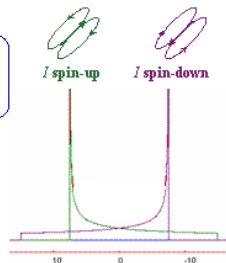
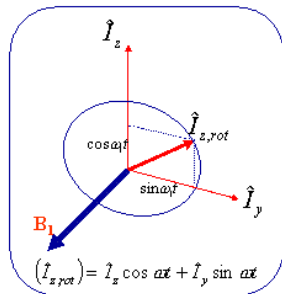
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR

Dipolární dekaplink – rušení dipolárních interakcí

Hamiltonián dipolární interakce:

$$\hat{H}_D^{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2 \hat{I}_x \hat{S}_x$$

$$\hat{I}_x \hat{S}_x \xrightarrow{180^\circ(I)} -\hat{I}_x \hat{S}_x$$



$$\langle \hat{H}_D^{SI} \rangle = \sum \omega_{SI} \hat{S}_z \int_0^{n, 2\pi} \frac{d\alpha}{n2\pi} (\hat{I}_x \cos \alpha + \hat{I}_y \sin \alpha)$$

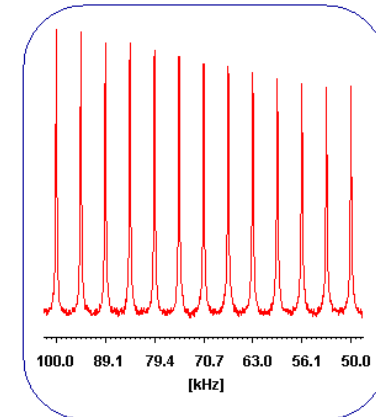
To že spektrum nevypadá jako Pakeův dublet je způsobeno tím, že se na jeho tvaru podílejí další anizotropní interakce. Protože v takovémto stavu nelze velikost dipolárních interakcí měřit, je lepší je ze spektra odstranit. Tvar Hamiltoniánu naznačuje dvě možnosti. Za prvé využití faktu, že zcela vymizí pokud je mezijaderný vektor orientován pod magickým úhlem ke směru magnetického pole. Tento postup je možný, ale ne zcela účinný, proto se budeme věnovat druhé možnosti. Ta plyne ze spinové části Hamiltoniánu. Spinový operátor musíme v rozumném časovém intervalu zprůměrovat na nulu. V dané soustavě souřadné může být znaménko operátoru snadno změněno 180° ^1H pulsem. Nejsnadnější cesta tedy je série 180° pulsu se stejnou fází, což znamená kontinuální ozařování. Časově průměrný Hamiltonián vymizí při celém násobku 360° pulsu a blíží se nule při dlouhé době ozařování. CW dekaplink je velice robustní a velmi jednoduchý. Jeho aplikace vede k odstranění dipolárních interakcí.

Heteronukleární dekapling - výkon

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR

$^{13}\text{C}_\alpha$ pološířka signálu glycinu v závislosti na intenzitě dekaplovacího pole ω_{RF}

| ω_{RF} [kHz] | linewidth [Hz] |
|---------------------|----------------|
| 100.0 | 87.2 |
| 89.1 | 92.1 |
| 79.4 | 94.8 |
| 70.7 | 96.8 |
| 63.0 | 100.1 |
| 56.1 | 103.4 |
| 50.0 | 106.2 |



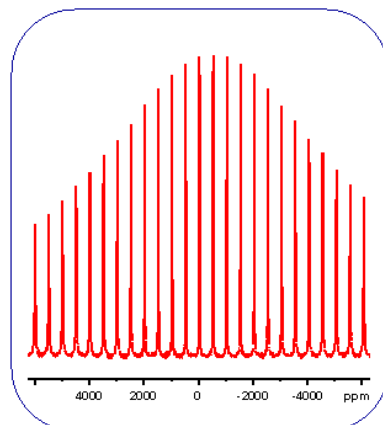
Účinnost CW dipolárního dekaplinku závisí pouze na intenzitě použitého pole a pochopitelně vzrůstá s jeho rostoucí intenzitou. V podstatě není co optimalizovat. Vždy se snažíme použít to nejvyšší možné pole, které ještě sonda celá elektronika bezpečně vydrží. Kompromisní hodnoty intenzity B_1 pole jsou tak kolem 64-80 kHz, což odpovídá délce 90° ^1H pulsu 4-3 μs .

Heteronukleární dekapling - offset



$^{13}\text{C}_\alpha$ pološířka signálu glycinu v závislosti na rezonanční frekvenci dekaplovacího pole

| offset [Hz] | linewidth [Hz] |
|-------------|----------------|
| 6000 | 91.0 |
| 4000 | 67.1 |
| 2000 | 54.2 |
| 0 | 50.5 |
| -2000 | 60.7 |
| -4000 | 79.4 |
| -6000 | 108.1 |



Optimalizovat se ale musí offset tedy rezonanční frekvence dekaplovacího pole. Tato závislost je poměrně dost ostrá.

Heteronukleární dipolární interakce

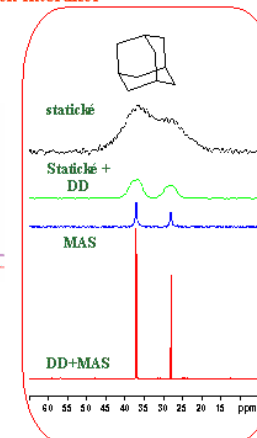
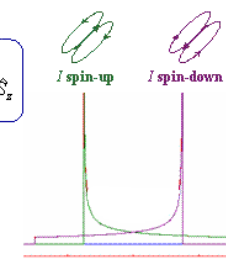
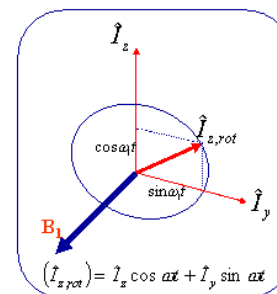


Dipolární dekaplink - rušení dipolárních interakcí

Hamiltonián dipolární interakce:

$$H_D^{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2 \hat{I}_z \hat{S}_z$$

$$\hat{I}_z \hat{S}_z \xrightarrow{180^\circ(I)} -\hat{I}_z \hat{S}_z$$



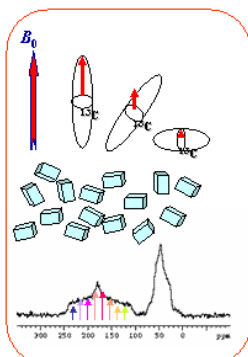
$$\langle \overline{H_D^{SI}} \rangle = \sum \omega_{SI} \hat{S}_z \int_0^{n, 2\pi} \frac{d\alpha}{n 2\pi} (\hat{I}_z \cos \alpha + \hat{I}_y \sin \alpha)$$

Po aplikaci dipolárního dekaplinku dojde k odstranění dipolárních interakcí a v konečném důsledku i k zajímavé změně NMR spektra. Tomu nyní dominuje anizotropie chemického posunu. Původ chemického posunu lze najít v elektronovém obalu daného jádra, ve kterém vnější magnetické pole B_0 produkuje cirkulující proudy, jež indukují velmi malá magnetická pole. Ta mění efektivní intenzitu magnetického pole v nejbližším okolí měřeného jádra a tedy i jeho rezonanční frekvenci.

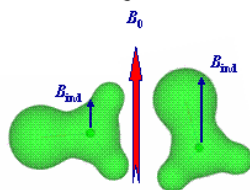
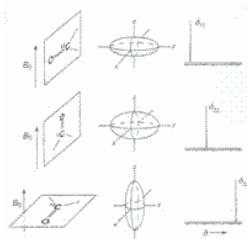
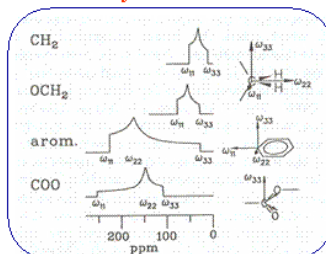
Anizotropie chemického posunu

Elektronový obal jádra – distribuce elektronů není obecně sféricky symetrická

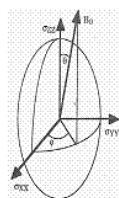
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JHPC AS CR



Každý spin individuálně přispívá svou vlastní frekvencí k výslednému spektru překryv mnoha signálů



Tenzor druhého řádu

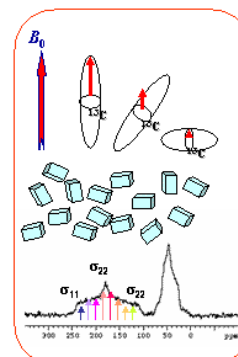


Anizotropní charakter chemického posunu vyplývá z toho faktu, že hustota pravděpodobnosti výskytu elektronů kolem jádra není obecně sféricky symetrická. Spíše může být považována za eliptickou, přičemž elipsoid je protažen podél chemické vazby nebo nevazebných p-orbitalů. Stupeň, kterým elektronová hustota ovlivní rezonanční frekvenci jádra tak závisí na orientaci elektronového oblaku vůči směru pole B_0 . Anizotropie může být skutečně dramatická. Pro karbonylové skupiny dosahuje až 150 ppm. U těžších atomů to může být i několik 1000 ppm.

Anizotropii chemického posunu lze vyjádřit tenzorem druhého řádu, který je reprezentován elipsoidem. V neorientovaných systémech, kde jsou možné všechny orientace, naměříme tzv. práškové spektrum, ze kterého můžeme získat vlastní hodnoty tenzoru chemického posunu.

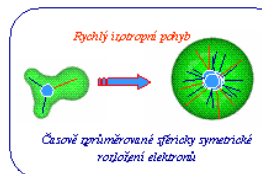
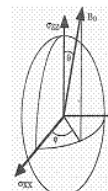
Anizotropie chemického posunu

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JHPC AS CR

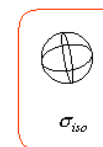


Každý spin individuálně přispívá svou vlastní frekvencí k výslednému spektru, překryv mnoha signálů

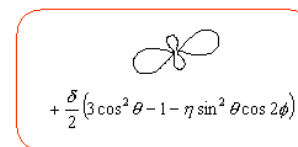
Tenzor druhého řádu:
Hlavní osy = vlastní hodnoty



$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos(2\phi)] \right\} \gamma B_0 \hat{I}_z$$



σ_{iso}



$$+ \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$

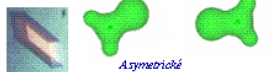
Interakce s vnějším magnetickým polem obtížná eliminace CSA pulsní sekvencí

Protože rozšíření signálu je důsledkem interakce jaderného magnetického momentu s vnějším magnetickým polem nelze tyto interakce jednoduše eliminovat pulsní sekvencí aniž bychom neovlivnili vývoj izotropního chemického posunu. Klíč k odstranění anizotropie chemického posunu poskytuje NMR spektroskopie roztoků, ve kterých rychlý pohyb molekul způsobí, že i velmi asymetrické rozložení elektronů se jeví v časové škále NMR experimentu jako sféricky symetrické. Díky tomu je měřitelný pouze izotropní chemický posun. Izotropní pohyb molekul v tuhé fázi lze mechanicky dosáhnout jen velmi těžko, a proto je potřeba použít alternativní přístup. Pro snadný popis problému je nejprve vhodné rozdělit amiltonián chemického posunu na část izotropní a anizotropní.

Rotace vzorku pod magickým úhlem – MAS

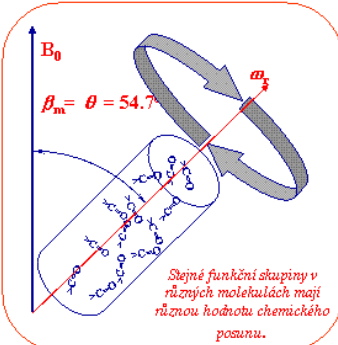
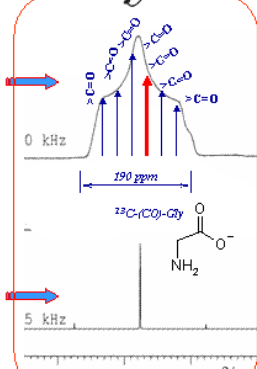
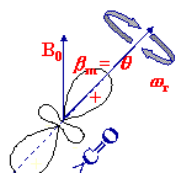
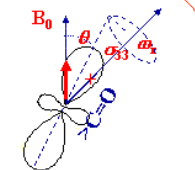
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JRCPC AS CR

Statický vzorek



Asymetrické
rozdělení elektronů není pohybově zprůměrované

Dominantní vliv anizotropních interakcí
Měřitelná složka anizotropní interakce



$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [3 \cos^2 \theta - 1] + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos(2\phi) \right\} \gamma B_0 \hat{I}_z$$

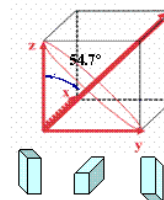
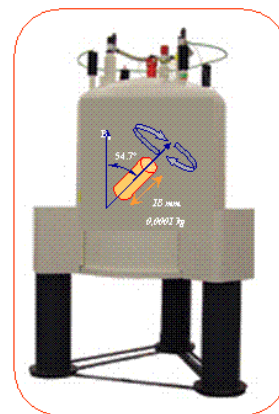
$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [0 - 0] \right\} \gamma B_0 \hat{I}_z = \sigma_{iso} \gamma B_0$$

Při obecné orientaci anizotropní složky tenzoru chemického posunu svírá jeho hlavní osa s vektorem vnějšího magnetického pole úhel θ a měřitelná hodnota anizotropní veličiny odpovídá průniku vektoru vnějšího magnetického pole tímto tenzorem. Při rotaci vzorku začne i tenzor chemického posunu rotovat kolem rotační osy a pro dostatečně vysokou frekvenci vznikne časově průměrný a axiálně symetrický tenzor druhého řádu, jehož hlavní osa je shodná s osou rotace. Pokud osa rotace svírá magický úhel $\beta_m = 54,7^\circ$ s vektorem magnetického pole a je-li frekvence rotace dostatečně vysoká, pak je anizotropní část tenzoru chemického posunu neměřitelná. Při nízkých frekvencích rotace se původně široký signál rozpadne na sérii rotačních pásů a centrální signál. Pozice rotačních signálů od centrálního odpovídá násobkům frekvence rotace, zatímco poloha centrálního signálu odpovídá izotropnímu chemickému posunu.

Rotace vzorku pod magickým úhlem – MAS

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMC AS CR and JRCPC AS CR

Mechanická rotace vzorku pod magickým úhlem



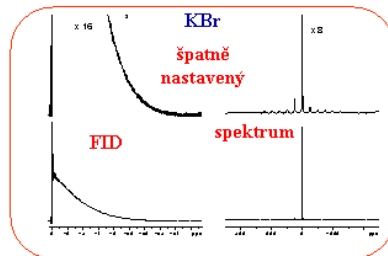
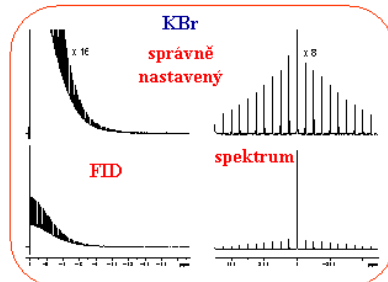
Pohybová implementace
kubické symetrie měřenému
systému



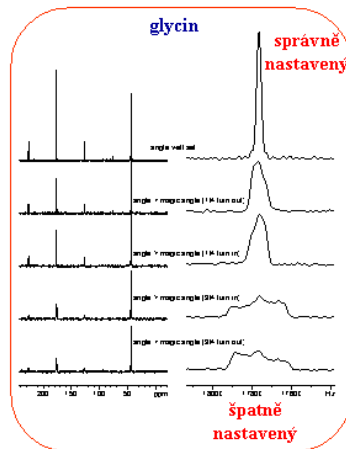
$$\delta_{eff} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) / 3 = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) / 3 = \delta_{iso}$$

Tento postup lze zjednodušeně také chápat tak, že molekulárnímu systému díky vysoké rychlosti rotace vnutíme kubickou symetrii. Úhel $54,7^\circ$ totiž svírá tělesová úhlopříčka se svými stranami v jednotkové krychli. Je také zřejmé, že účinnost odstranění anizotropních vlastností vzrůstá s rostoucí frekvencí rotace. Práškový materiál je umístěn do ZrO_2 kyvety, která uvnitř magnetu rotuje na vzduchových polštářích o frekvenci dosahující až 30 kHz.

MAS a vzhled spekter



Optimalizace magického úhlu

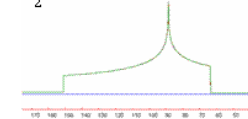


Otázka je, jak vlastně nastavujeme magický úhle experimentálně a co se skutečně stane, když není nastaven správně. Vlastní nastavení probíhá interaktivně při detekci FIDu KBr. Snímá se signál ^{79}Br a nastavujeme takovou polohu satoru, až je intenzita a počet rotačních signálů maximální. Navíc by pološířka centrálního signálu měla být stejná jako pološířka rotačních pásů. Konečnou kontrolou je spektrum glycinu. Karbonylový atom má velkou anizotropii chemického posunu a tak i nepatrná odchylka od magického úhlu vede k brutálnímu rozbití signálu.

Anizotropní interakce a MAS

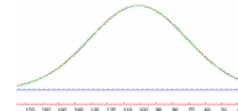
Chemický posun

$$\hat{H}_{CS} = \left\{ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos(2\phi)] \right\} \gamma_B \hat{I}_z$$



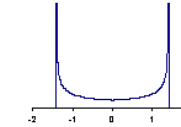
Homonukleární dipólní interakce

$$\hat{H}_D^H = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I^2}{r_{II}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \hat{I}_x \hat{I}_x - \hat{I}^2)$$



Heteronukleární dipólní interakce

$$\hat{H}_D^{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{SI}^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2 \hat{I}_x \hat{S}_x$$

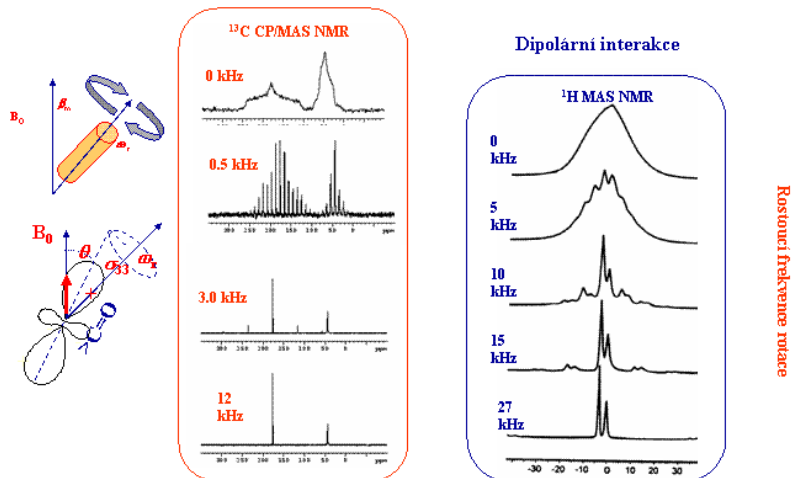


Jak plyne z uvedených Hamiltoniánů rotace vzorku pod magickým úhlem by tedy měla odstraňovat – průměrovat všechny tři základní typy anizotropních interakcí, protože v odpovídajících Hamiltoniánech lze nalézt vždy ten samý geometrický člen. To je pravda, ovšem výsledek aplikace MAS na jednotlivé typy interakcí není zcela identický.

MAS a vzhled spekter (CSA vs. DC)

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JRPSCAS CR

Anizotropie chemického posunu

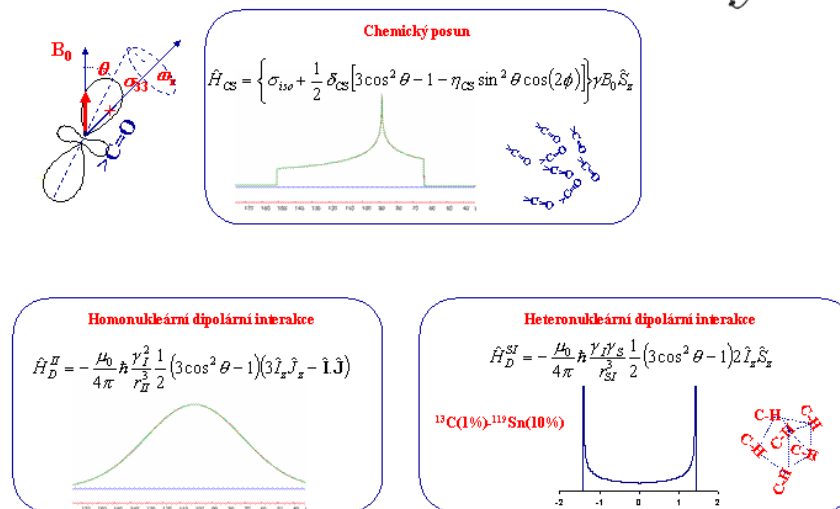


V případě anizotropie chemického posunu se i za relativně pomalých rotací původně velmi široký signál rozpadne na sérii rotačních pásů a centrální signál. Vzniklé signály jsou relativně úzké a jejich pološířka se s rostoucí frekvencí rotace nemění. Pouze klesá intenzita rotačních pásů. Ale v případě dipolárních interakcí je pozorovatelné zúžení signálu a vznik rotačních pásů pozorován až při relativně vysokých frekvencích rotace a navíc je pološířka signálů stále závislá na frekvenci rotace. Proč to?

V případě anizotropie chemického posunu je anizotropní interakce zcela refokusována na konci každé periody rotace. To plyne z toho, že homonukleární dipolární interakce mezi uhlíky ¹³C je zanedbatelná a heteronukleární odstraněna dipolárním dekaplinkem. Pak je Hamiltonián na konci každé periody identický a může nastat úplná refokusace.

Anizotropní interakce a MAS

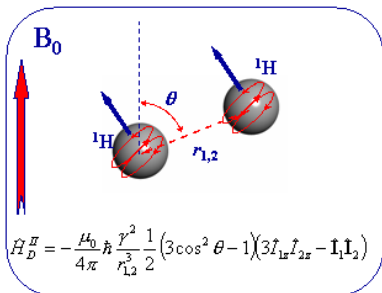
Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JRPSCAS CR



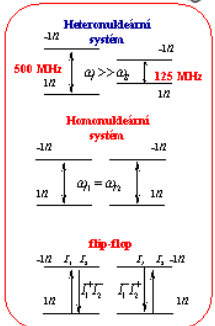
To by zcela platilo i pro heteronukleární dipolární interakci, ale jen tehdy pokud by daný spinový pár byl zcela izolovaný. V reálném případě by se mohlo jednat např. o dipolární interakce mezi jádrem ¹³C a ¹¹⁹Sn. To ale neplatí v případě heteronukleární interakce mezi vodíky a uhlíky. Vodíky totiž mezi sebou vzájemně interagují čímž dochází ke změně jejich stavu a Hamiltonián na konci periody již není zcela identický. To znamená, že dojde pouze k částečné refokusaci. To zcela analogicky platí i pro homonukleární interakce, kde však k úplné refokusaci nedojde ani pro izolovaný spinový pár. Za to může člen popisující flip-flop přechody. Sledované zužování čar pak můžeme interpretovat jako efektivní zmenšování klastrů vzájemně interagujících spinů, přičemž limitou zůstává spinový pár. Proto musíme při odstraňování homogenního rozšíření postupovat jinak.

Homonukleární dipolární interakce

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR



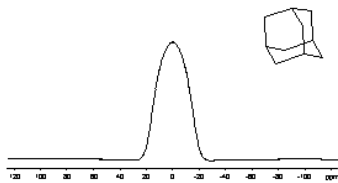
$$\hat{H}_D^H = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2}{r_{1,2}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) (3\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} - \hat{I}_1\hat{I}_2)$$



$$\hat{I}_1\hat{I}_2 = (\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z})$$

$$I^+ = I_x + iI_y, I^- = I_x - iI_y$$

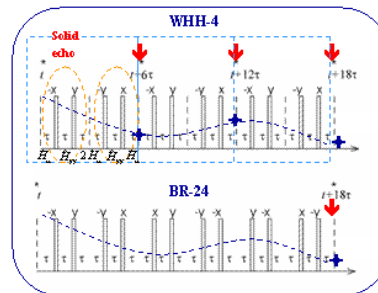
$$\hat{H}_D^H = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2}{r_{1,2}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) (2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} - 1/2(\hat{I}_1^+\hat{I}_2^- + \hat{I}_1^-\hat{I}_2^+))$$



Situace je obdobná jako v případě heteronukleárních dipolárních interakcí. Tam byl ovšem rozdíl v rezonančních frekvencích spinů ^1H a ^{13}C velmi značný. V homonukleárním systému jsou rezonanční frekvence jader prakticky identické a to vede k tomu, že mezi jednotlivými jádry dochází k *flip-flop* přechodům. To je samozřejmě možné jen proto, že celková energie systému je konzervována. A právě tyto *flip-flop* interakce jsou zodpovědné za spinový operátor, jehož původ bude jasnější pokud ho přepíšeme pomocí posunovacích operátorů. Tyto operátory prostě mění orientaci magnetického momentu pokud se jejich rezonanční frekvence překrývají. Tento proces se rozšíří v celém vzorku a proto je pozorovaný signál tak široký. Z toho také plyne, že jednoduché ozařování vzorku jako v případě heteronukleárního dekaplinku bude neefektivní. Není tedy vůbec snadné tyto procesy refokusovat.

Multipulsní homodekaplink – 1968

Joint Laboratory of Solid State NMR
IMCAS CR and JHPCAS CR

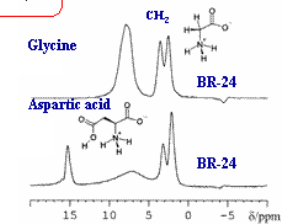
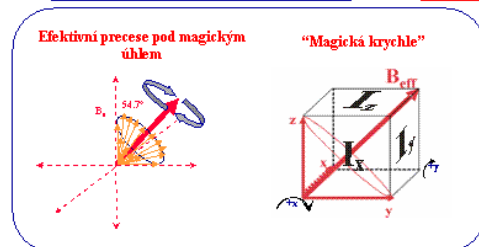


$$\hat{H}_D^H = \hat{H}_{xx} + \hat{H}_{yy} + \hat{H}_{zz}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_{xx} &= \dots (3\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} - \hat{I}_1\hat{I}_2) \\ \hat{H}_{yy} &= \dots (3\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} - \hat{I}_1\hat{I}_2) \\ \hat{H}_{zz} &= \dots (3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{I}_1\hat{I}_2) \end{aligned} \right\} = 0$$

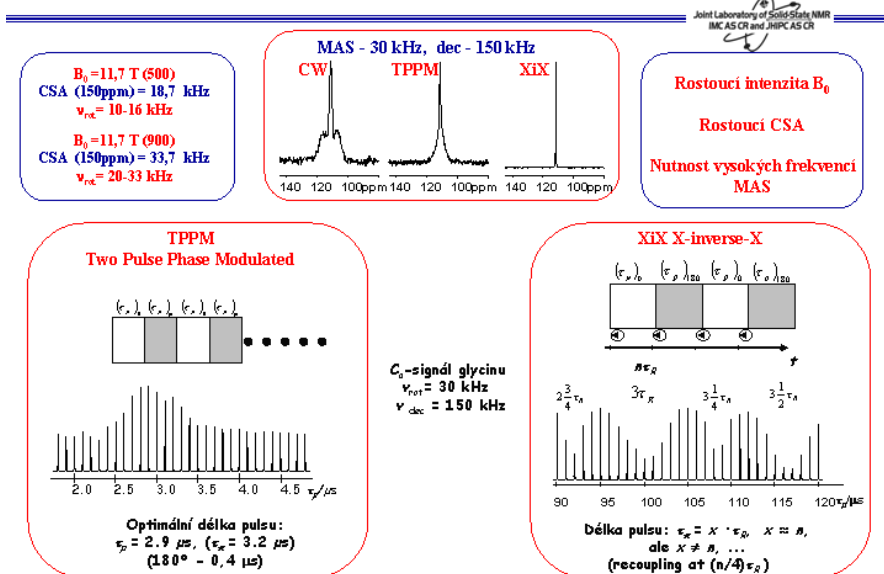
$$\hat{H}_{CS} \approx \hat{I}_z$$

$$\hat{H}_{CS} \approx (\hat{I}_x + \hat{I}_y + \hat{I}_z)/3$$



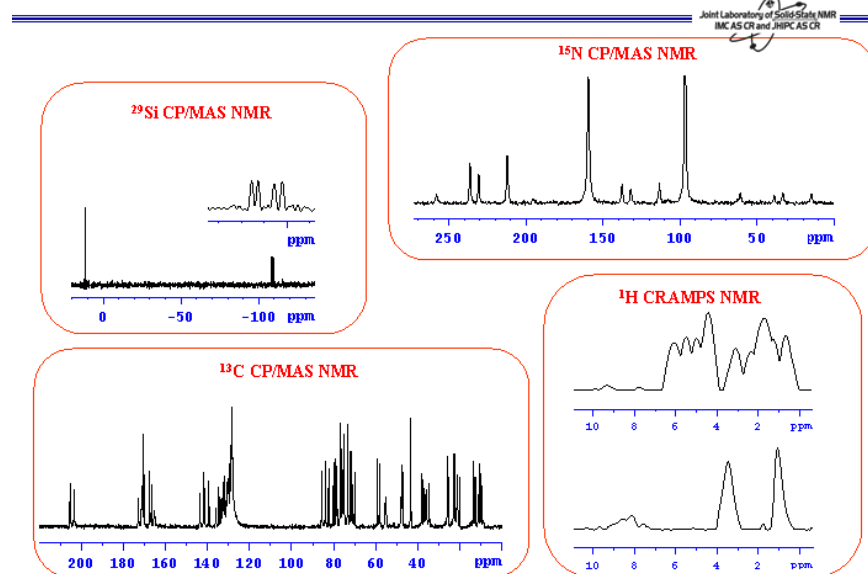
První klasická multipulsní sekvence tak byla navržena v roce 1968 a její podstatou je nekonečná řada cyklů pulsů. Díky tomu začnou spiny vykonávat precesi kolem efektivního pole, které je skloněno pod magickým úhlem. Pro lepší pochopení multipulsních sekvencí je lepší si představit, že každým pulsem dojde k rotaci referenční soustavy, zatímco magnetizace zůstane konstantní. Během aplikace fázově posunutých 90° pulsů se potom dipolární Hamiltonián rozdělí na tři části v závislosti na tom, jaká byla použita fáze 90° pulsu. Po ukončení celého cyklu je efektivní dipolární Hamiltonián roven nule a v tento okamžik se detekuje jeden bod FID. Překlápění referenční soustavy potom snad znázorňuje magická krychle. Opět to reprezentuje kubickou symetrii, kterou spinovému systému nějak vnucujeme. Výsledkem těchto technik jsou potom relativně dobře rozlišená spektra.

Praktické aspekty rušení anizotropních interakcí



Problém je o to komplikovanější, že CSA vyjádřená v Hz je úměrná intenzitě magnetického pole, a tedy pokud CSA 150 ppm odpovídá při 11,7T asi 19 kHz, pak při 21T to je již 34 kHz. V prvním případě je potřebná rotace 10-15 kHz a použití multipulsního dekaplinku tzv. TPPM. Ten je tvořen krátkými pulsy jejichž fáze se střídavě mění a to o 15 – 30°. Předpokládá se, že za podmínek rychlé rotace se oslabí ^1H - ^1H dipolární interakce, které způsobují *flip-flop* přechody, a které asistují při heteronukleárním dekaplinku. TPPM dekaplink by měl *flip-flop* přechody opět vracet na scénu. Zde je však nutná optimalizace. Nejen optimální protonový offset, ale i délka pulsu. Ta je trochu menší než je délka pulsu 180° zhruba tak o 0,4 μs . Situace je ještě komplikovanější při mnohem větších intenzitách magnetického pole a tedy i frekvencích rotace kdy i TPPM dekaplink nestačí. Pak se musí použít jiný typ dekaplinku tzv X-i-X, který musí být důsledně asynchronní vůči frekvenci rotace.

Spektra vysokého rozlišení – od 1976



Přesto je zřejmé že NMR spektroskopie pevného stavu se díky těmto technikám přiblížila možnostem a spektrálnímu rozlišení NMR roztoků a kapalin. Dnes je možné v relativně krátkém čase získat NMR spektra vysokého rozlišení a tak poskytnout základní strukturní informace a to nejenom o anorganických systémech, ale také o složitých organických a přírodních sloučeninách.

Shrnutí



- a. Existují tři základní typy anizotropních interakcí: CSA, D_{\parallel} a D_{\perp} .
- b. Tři základní techniky rušení anizotropie jaderných interakcí:
- c. **Rotace vzorku pod magickým úhlem – MAS.**
- d. **Kontinuální heteronukleární dipolární dekaplink – DD.**
- e. **Multipulsní homonukleární dipolární dekaplink – CRAMPS.**
- f. Je nezbytně nutné přesně nastavit magický úhel 54.7° .
- g. Používat frekvence rotace do 15 kHz.
- h. Optimalizovat výkony dekaplovacích poli.
- i. Existuje destruktivní interference mezi jednotlivými technikami.
- j. Vysoké frekvence rotace vzorku pod magickým úhlem vyžadují jiné přístupy.
- k. Vodíková spektra lze nejlépe získat 2D experimentem.