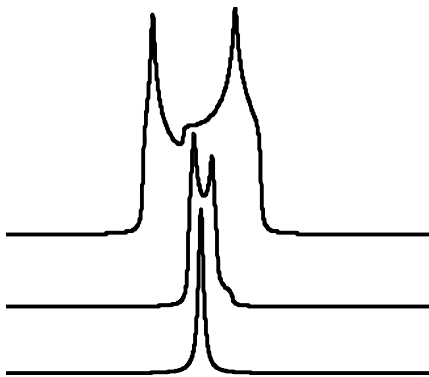


# 1 Motivation zur Nutzung von Multiquanten-Übergängen bei der Festkörper-NMR an Quadrupolkernen

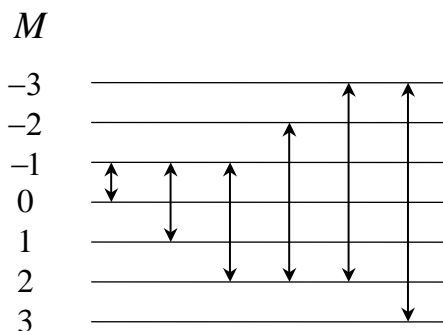
Die NMR-Linienform von Quadrupolkernen setzt sich aus dem Signal des Zentralübergangs ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) und der Satelliten (andere Übergänge) zusammen. Bei starker Quadrupolwechselwirkung, die bei allen unseren Anwendungen der  $^{17}\text{O}$ -,  $^{23}\text{Na}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR vorliegt, werden in Pulverproben die Satelliten infolge schwacher Anregung und sehr großer Verbreiterung nicht beobachtet. Die Zentrallinie wird in erster Ordnung nicht beeinflusst. In zweiter Ordnung wird jedoch auch die Zentrallinie verschoben und wegen der Anisotropie dieser Verschiebung in Pulverproben verbreitert. Diese Verbreiterung wird durch MAS nur teilweise (auf ca. 1/3) reduziert. Sie konnte bisher nur durch DAS oder DOR ausgemittelt werden. Frydman zeigte 1995, daß eine Ausmittlung der Anisotropie mit Multiquanten-MAS-Experimenten möglich ist.



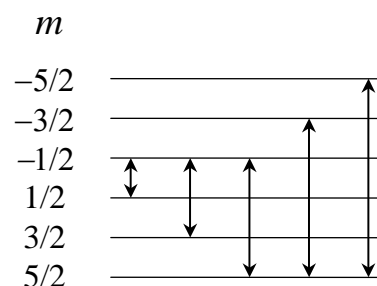
Theoretische Linienform des Zentralübergangs mit Anisotropiefaktor  $\eta = 0,2$  und geringer Gaußverbreiterung für das ohne Probenrotation aufgenommene statische Spektrum (oben), das MAS-Spektrum (in der Mitte) und das MQ MAS NMR-Spektrum (unten).

## 2 Was sind Multiquanten-Übergänge?

$^{12}\text{C}_6^1\text{H}_6$ -Benzen hat 6 Kernspins mit jeweils  $I = 1/2$ . Der Gesamtspin ist  $I = 3$  und es ergeben sich folgende Energieaufspaltungen im starken äußeren Magnetfeld:



Der Aluminiumkern hat den Spin  $I = 5/2$ . Entsprechend ergeben sich folgende Energieaufspaltungen im starken äußeren Magnetfeld:



Es sind 6 (5 für rechts) Einquanten-, 5 (4) Zweiquanten-, 4 (3) Dreiquanten-, 3 (2) Vierquanten-, 2 (1) Fünfquanten- und 1 Sechsqanten-Übergänge möglich. Während im rechten Bild alle Zustände etwa gleich besetzt sind, gilt das im linken Bild nicht, z. B.  $(1/2)^6$  für  $M = \pm 3$ .

### 3 Was sind Multiquanten-Kohärenzen?

Wir beginnen die Erklärung der Spindichtematrix mit den Darlegungen aus Abschnitt 3.1 des Vorlesungsmanuskripts "Festkörper-NMR" mit der darin enthaltenen Numerierung der Gleichungen. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t)|\psi(t)\rangle \quad (3.01)$$

Die Wellenfunktion des Spinsystems kann durch eine orthonormierte Basis  $n$  zeitunabhängiger Funktionen  $|i\rangle$  als sogenannter reiner Zustand

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t)|i\rangle \quad (3.02)$$

dargestellt werden.  $n$  ist die Dimension des sogenannten Hilbert-Raums, den die Funktionen bilden. In diesem Raum ist ein Skalarprodukt

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \sum \int d\tau \varphi^* \psi \quad (3.03)$$

definiert, für das über alle diskreten Variablen zu summieren und über die kontinuierlichen zu integrieren ist. Für  $\psi$  gilt die Normierungsbedingung

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n |c_i(t)|^2 = 1. \quad (3.04)$$

Die Bezeichnungen "bra" und "ket" (engl. *bracket* = Klammer) stehen für  $\langle\psi|$  und  $|\psi\rangle$ . Im Kapitel II C des Buches von A. Abragam wird ausgeführt, dass man für ein System bestehend aus  $N$  Spins  $I = 1/2$  bei Verwendung reiner Spinzustände  $\psi = a_1\xi + a_2\eta$  schreiben kann, wobei  $\xi$  und  $\eta$  Eigenzustände des Operators  $I_z$  mit den Eigenwerten  $+1/2$  und  $-1/2$  sind. Berechnet man die longitudinale Magnetisierung, erhält man in Übereinstimmung mit der Erfahrung einen Wert proportional zu  $N(a_1a_1^* + a_2a_2^*)$ . Der Stern bezeichnet den konjugiert komplexen Wert der entsprechenden Funktion. Für die transversale Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem erhält man jedoch ebenfalls einen nicht verschwindenden Wert proportional zu  $N a_1a_2^*$ . Das steht im Gegensatz zu der Erfahrung, dass im stationären Zustand keine transversale Magnetisierung beobachtet werden kann. Offensichtlich führt die Verwendung reiner Spinzustände zu falschen Aussagen über Kohärenzen. Deshalb wird für die Beschreibung der Bewegung einer Gesamtheit freier Spins der in der statistischen Quantenmechanik eingeführte Dichteoperator verwendet, der als Mittelwert über die Spinzustände zu verstehen ist.

Um den Dichteoperator, der nur die Gesamtheit der des Spinsystems beschreibt, von dem Dichteoperator  $\rho$  zu unterscheiden, der das Gesamtsystem einschließlich der Ortskoordinaten charakterisiert, wird der Spin-Dichteoperator mit  $\sigma$  bezeichnet.

Mit  $p^k$  als Wahrscheinlichkeit, dass das System sich in einem möglichen Zustand  $k$  befindet, ist:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sum_k p^k |\psi^k(t)\rangle\langle\psi^k(t)| \\ &= \sum_k p^k \sum_i \sum_j c_i^k(t) c_j^{k*}(t) |i\rangle\langle j| = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle\langle j| \end{aligned} \quad (3.05)$$

Auf der rechten Seite von Gleichung (3.05) bezeichnet der Strich das Scharmittel als anderen Ausdruck des auf der linken Seite durch gewichtete Summierung beschriebenen Sachverhalts, wobei

$$\sum_k p^k c_i^k(t) c_j^{k*}(t) \equiv \overline{c_i(t) c_j^*(t)} \quad (3.06)$$

ist. Bildet man das Matrixelement des Dichteoperators für zwei Eigenwerte des Spin-Hamilton-Operators  $m$  und  $m'$  unter Verwendung von G (3.02), ergibt sich

$$\sigma_{mm'} = \langle m | \sigma(t) | m' \rangle = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} \langle m | i \rangle \langle j | m' \rangle = \overline{c_m(t) c_{m'}^*(t)}. \quad (3.07)$$

Setzen wir nun in G (3.07)  $m = m'$ , ergibt sich die Aussage, dass die Diagonalelemente der Dichtematrix die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände  $m$  angeben. Im gegebenen Fall ist das die Besetzung des Spinzustands  $|m\rangle$ . Bei den Diagonalelementen kann von reinen Zuständen ausgegangen werden, die sich durch eine Zeitabhängigkeit in der Form  $c_m(t) = c_m(0) \exp(-iE_m t/\hbar)$  beschreiben lassen. Die Unterschiede in den Besetzungszahlen ergeben die longitudinale Magnetisierung. Ist  $m \neq m'$ , weist das vorhandene Nicht-Diagonalelement der Dichtematrix auf eine kohärente Überlagerung von Eigenzuständen in der Wellenfunktion in der Form von  $c_m(t)|m\rangle + c_{m'}(t)|m'\rangle$  hin. Für die Erklärung dieses Sachverhalts, der sich nicht durch eine Wellenfunktion in der üblichen Form beschreiben lässt, werden die gemischten Zustände herangezogen.

Gemischte Zustände kann man auch mit Hilfe einer stochastischen Funktion  $\varphi_m(t)$  in der Zeitabhängigkeit der Koeffizienten  $c_m(t) = c_m(0) \exp\{-i[E_m t/\hbar + \varphi_m(t)]\}$  umschreiben. Sind die Phasen der Spins für die jeweiligen Werte von  $m$  korreliert spricht man von Kohärenzen. Da sich die Quantenzahlen erlaubter NMR-Übergänge gerade um  $m - m' = \pm 1$  unterscheiden, stehen in der Nebendiagonale die Einquanten-Übergänge, die die transversale Magnetisierung bilden. Diese Kohärenzen sind die einzigen in NMR-Experimenten observablen Größen der Dichtematrix. Die Mehrquantenübergänge, d.h.  $|m - m'| > 1$ , sind wie Nullquantenübergänge,  $m = m'$ , nicht direkt beobachtbar.

Für den Dichteoperator  $\sigma$  gilt wegen G (3.04), dass die Spur  $\text{Tr}\{\sigma\} = 1$  ist, und der Erwartungswert einer Observablen  $M$  des Systems beschrieben wird durch

$$\langle M \rangle = \text{Tr}\{\sigma M\}. \quad (3.08)$$

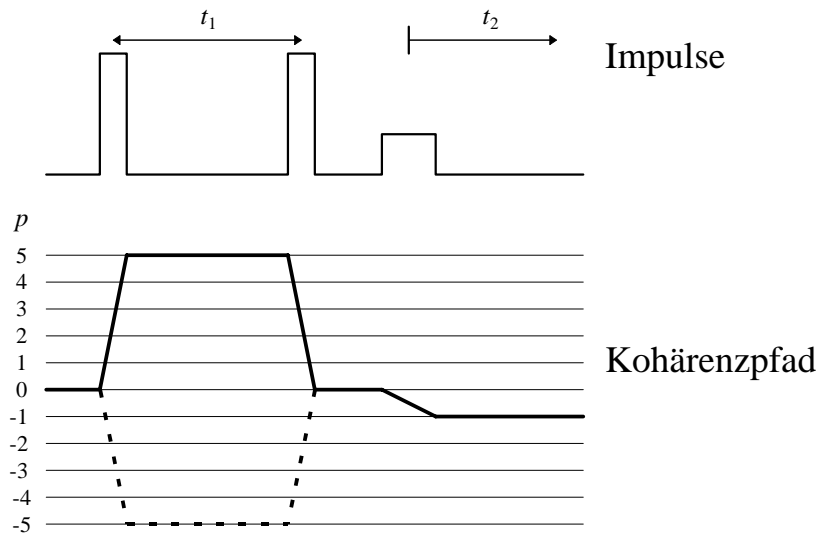
### Beispiel einer Spindichtematrix $\sigma_{m,m'}$ für $I = 5/2$ :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{+5/2,+5/2} & \sigma_{+5/2,+3/2} & \sigma_{+5/2,+1/2} & \sigma_{+5/2,-1/2} & \sigma_{+5/2,-3/2} & \sigma_{+5/2,-5/2} \\ \sigma_{+3/2,+5/2} & \sigma_{+3/2,+3/2} & \sigma_{+3/2,+1/2} & \sigma_{+3/2,-1/2} & \sigma_{+3/2,-3/2} & \sigma_{+3/2,-5/2} \\ \sigma_{+1/2,+5/2} & \sigma_{+1/2,+3/2} & \sigma_{+1/2,+1/2} & \sigma_{+1/2,-1/2} & \sigma_{+1/2,-3/2} & \sigma_{+1/2,-5/2} \\ \sigma_{-1/2,+5/2} & \sigma_{-1/2,+3/2} & \sigma_{-1/2,+1/2} & \sigma_{-1/2,-1/2} & \sigma_{-1/2,-3/2} & \sigma_{-1/2,-5/2} \\ \sigma_{-3/2,+5/2} & \sigma_{-3/2,+3/2} & \sigma_{-3/2,+1/2} & \sigma_{-3/2,-1/2} & \sigma_{-3/2,-3/2} & \sigma_{-3/2,-5/2} \\ \sigma_{-5/2,+5/2} & \sigma_{-5/2,+3/2} & \sigma_{-5/2,+1/2} & \sigma_{-5/2,-1/2} & \sigma_{-5/2,-3/2} & \sigma_{-5/2,-5/2} \end{pmatrix} \begin{matrix} p = 5 \\ p = 4 \\ p = 3 \\ p = 2 \\ p = 1 \\ p = 0 \end{matrix}$$

$p = -5 \quad p = -4 \quad p = -3 \quad p = -2 \quad p = -1 \quad p = 0$

Kohärenzordnung:  $p = m - m'$

Die zeitliche Entwicklung der Kohärenzordnung am Beispiel der Quintuple-Quanten-NMR mit zwei starken Impulsen für Präparation und Mix und einem selektiven  $\pi/2$ -Impuls als  $z$ -Filter:



## 4 Wo geht es lang?

Der Präparierimpuls erzeugt Kohärenzen in allen Ordnungen  $p \neq 0$ . Deren Intensität verringert sich natürlich mit zunehmendem Betrag der Ordnung. Der Miximpuls mixt beliebige Kohärenzen. Wie kommt dann der in der vorigen Abbildung gezeigte Kohärenzweg zustande?

Die Transformation einer Kohärenz der Ordnung  $\sigma^p$  bei einer Rotation um die  $z$ -Richtung mit dem Winkel  $\varphi$  wird beschrieben durch

$$\sigma^p \xrightarrow{\varphi E_z} \sigma^p \exp(-ip\varphi). \quad (4.01)$$

Überträgt ein Impuls mit der HF-Phase  $\varphi$  zur Zeit  $t$  Kohärenzen von der Ordnung  $p^-$  zur Ordnung  $p^+$  ( $t^-$  und  $p^-$  gelten vor,  $t^+$  und  $p^+$  nach dem Impuls), dann ist

$$P(\varphi)\sigma^{p^-}(t^-)P(\varphi)^{-1} = \sigma^{p^+}(t^+) \exp\{-i\varphi(p^+ - p^-)\}. \quad (4.02)$$

Lassen wir nun bei dem beschriebenen Quintuple-Multiquanten-Experiment die Phasen des ersten und des dritten Impulses konstant gleich  $0^\circ$ , die Empfängerphase konstant gleich  $0^\circ$  und ändern die Phase des zweiten Impulses von  $0^\circ$  ausgehend in Schritten von  $(360/5)^\circ$ , dann würden die Kohärenzen von  $p = +5$  und  $p = -5$ , aber leider auch  $p = 0$  für jeden Schritt eine Phasenverschiebung von  $0^\circ$  haben und aufakkumuliert werden. Alle anderen Kohärenzen ergeben bei der Multiplikation der Phasenwinkel  $0^\circ$ ,  $72^\circ$ ,  $144^\circ$ ,  $216^\circ$  und  $288^\circ$  mit der jeweiligen Phasenordnung Vektoren, deren Summe sich aufhebt. Das zugehörige Signal ist nach 5 Scans ausgemittelt. Will man nun auch noch  $p = 0$  ausmitteln, läßt man die Phasen um  $(360/10)^\circ$  anwachsen und verwendet eine alternierende Empfängerphase von  $0^\circ$  und  $180^\circ$ . Dann wird das Signal für  $p = 0$  schon innerhalb von 2 Scans ausgemittelt. Nach 10 Scans haben wir nur noch  $p = \pm 5$ .

Durch die Hinzunahme von Cyclops und die Notwendigkeit der Aufnahme eines Real- plus Imaginärteils für die 2D-Fourier-Transformation werden die Phasenzyklen weiter kompliziert.

## 5 Was ist der Knackpunkt des Verfahrens?

Die Quadrupolverschiebung (Quadrupolverbreiterung bei Pulverspektren) der Einquanten-Übergänge  $m \leftrightarrow m + 1$  ist bekanntermaßen in erster Ordnung durch den Faktor  $m + 1/2$  multipliziert mit der Quadrupolfrequenz und einem Geometrieterm gegeben. Für Mehrquanten-Übergänge wird der Faktor  $m + 1/2$  durch den Faktor  $m + m'$  ersetzt. Dieser Faktor und damit auch die Quadrupolverbreiterung in erster Ordnung verschwindet nicht nur für den Zentralübergang  $m = -1/2 \leftrightarrow m = +1/2$  sondern für alle symmetrischen Übergänge  $m \leftrightarrow -m$ . Andere Übergänge können wegen der starken Verbreiterung (Quadrupolfrequenzen der uns interessierenden Systeme liegen in der Größenordnung von 0,1 - 10 MHz) nicht beobachtet werden.

Bei schneller Probenrotation um den magischen Winkel  $\arccos 3^{-1/2}$  (Rotationsfrequenz groß gegen Spektrenbreite oder zumindest Linienbreite) entwickelt sich die Phase  $\varphi$  einer Multiquantenkohärenz der Ordnung  $p$  (Übergang  $+p/2 \leftrightarrow -p/2$ ) unter dem Einfluß eines Offsets  $\Delta\omega$  (dieser Offset beschreibt auch die gesamte chemische Verschiebung und Feldinhomogenitäten, d.h. Diffusion) und der Quadrupolwechselwirkung in zweiter Ordnung entsprechend

$$\frac{\varphi(t)}{2\pi t} = \Delta\nu p + \frac{\nu_Q^2(3+\eta^2)}{\nu_0 90} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} p^2 \right\} p \quad (5.01)$$

$$- \frac{\nu_Q^2}{\nu_0 12960} \left\{ (18+\eta^2)d_{00}^4 + \sqrt{360}\eta d_{20}^4 \cos 2\alpha + \sqrt{70}\eta^2 d_{40}^4 \cos 4\alpha \right\} \{36I(I+1) - 17p^2 - 10\} p$$

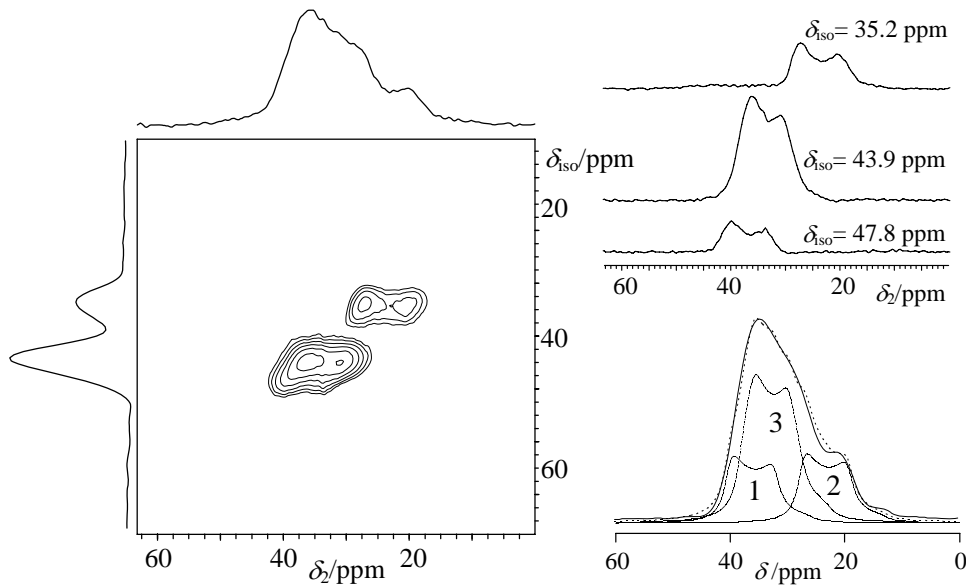
$\Delta\nu$  steht für Offset und chemische Verschiebung. Der Summand nach dem Offset entspricht der isotropen Quadrupolverschiebung.  $\nu_Q$  ist die Quadrupolfrequenz mit  $\nu_Q = 3C_{qcc}/2I(2I-1)$  mit der Quadrupolkopplungskonstanten  $C_{qcc}$ ,  $\eta$  der Asymmetrieparameter,  $\nu_0$  die Larmorfrequenz,  $d(\beta)$  sind die Elemente der reduzierten Wigner-Matrizen (4. Ordnung).  $\alpha$  und  $\beta$  sind Euler-Winkel  $\beta$  für den Übergang zwischen den Koordinatensystemen PAS<sup>Quadrupole</sup>  $\rightarrow$  MAS. Über  $\alpha$  und  $\beta$  ist die Pulver-Mittelung zu machen.

Betrachten wir die Entwicklungszeit  $t_2$  in der Ordnung  $p = -1$  und die Entwicklungszeit  $t_1$  in der beliebigen Ordnung  $p$ . Eine Fokussierung der Phasenwinkel  $\varphi$  ist nach obiger Gleichung dann möglich, wenn der mit  $p$  multiplizierte Ausdruck der geschweiften Klammer sein Vorzeichen umkehrt. Diese Vorzeichenumkehr kann man aber immer erreichen, wenn man für die Entwicklungszeit  $t_2$  die Ordnung  $p = -1$  und für die Entwicklungszeit  $t_1$  zwischen der Ordnung  $p$  oder  $-p$  wählt. Dann kann der anisotrope Anteil der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung in den beiden Entwicklungszeiten in umgekehrter Richtung laufen, und es ergibt sich eine Refokussierung für

$$t_2 = p \frac{36 I(I+1) - 17p^2 - 10}{36I(I+1) - 27} t_1. \quad (5.02)$$

Die Beziehung  $t_2 = R t_1$  gilt auch analog für den Anstieg der anisotropen Achse  $\nu_1 = R \nu_2$  in der Ebene des zweidimensionalen Spektrums. Durch ein „Shearing“ wird das zweidimensionale Spektrum so transformiert, daß ein 2D-Spektrum mit „isotroper“  $f_1$ -Achse neben der üblichen  $f_2$ -Achse entsteht.

## Beispiel:



The figure above shows the  $^{17}\text{O}$  3Q MAS NMR and MAS NMR spectra of the hydrated zeolite Na-A (Si/Al = 1). Three signals, one peak with shoulder and another well-resolved peak can be found in the DOR spectrum in the field of 17.6 T. This corresponds to three different SiOAl bond angles, which can be determined from the X-ray data of the zeolite Na-A. Two signals without shoulders are resolved in the isotropic projection of the 3Q MAS spectrum. But three slices from the 2D spectrum were taken, since the existence of three sites was proved by the DOR spectrum. The deconvolution of the MAS spectrum uses the quadrupole parameters obtained by a simulation of the three anisotropic slices of the MQ MAS spectrum and gives finally the real intensities of three signals. Intensities were obtained also in a direct fit of the center line of the DOR spectrum under the assumption of equal envelope line shapes for the spinning sidebands of all species. The intensities ratio of ca. 1:1:2 for sites O-1, O-2, O-3, respectively, is in good agreement with the relative occurrence of the SiOAl bond angles in the X-ray data. This allows for site 3 the assignment of the isotropic chemical shift to the SiOAl angle. For sites 1 and 2 the assignment is based on the evaluation of the asymmetry parameter  $\eta$ . The sheared 3Q MAS spectrum is presented with anisotropic projection on the top and isotropic projection on the side on the left hand side. Anisotropic slices of the 2D spectrum for three isotropic values are given on the right hand side above. The spectrum below is an ordinary MAS spectrum with a fit, which uses the results of the 2D spectrum.