



# Hochauflösende NMR in Festkörpern

Strukturaufklärung in  
Phosphatgläsern

Anne Wiemhöfer  
Agnes Wrobel

# Gliederung

- Auftretende Wechselwirkungen in der Festkörper NMR
- Flüssig- vs. Festkörper-NMR
- NMR Techniken
- Phosphatgläser
- Strukturaufklärung von Phosphatgläsern mit NMR

# Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie

- Festkörper-NMR: Informationen über Struktur und Dynamik  
bes.: Kristallpulver, amorphen Stoffen, Gläsern
- Vorteil: keine Einkristalle nötig, Informationen über Gläser zugänglich  
(Unterschied Röntgenbeugung)

# Gesamt-Spin-HAMILTON-Operator

Beschreibung der WW, die die Gestalt der NMR-Spektren bestimmen

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_J + \hat{H}_Q + \hat{H}_{Rel}$$

Z: Zeeman - WW

RF: WW mit Radiofrequenzfeld

CS: chem. Verschiebung

DD: Dipol. WW der Kernspins untereinander

J: skalare Kopplung

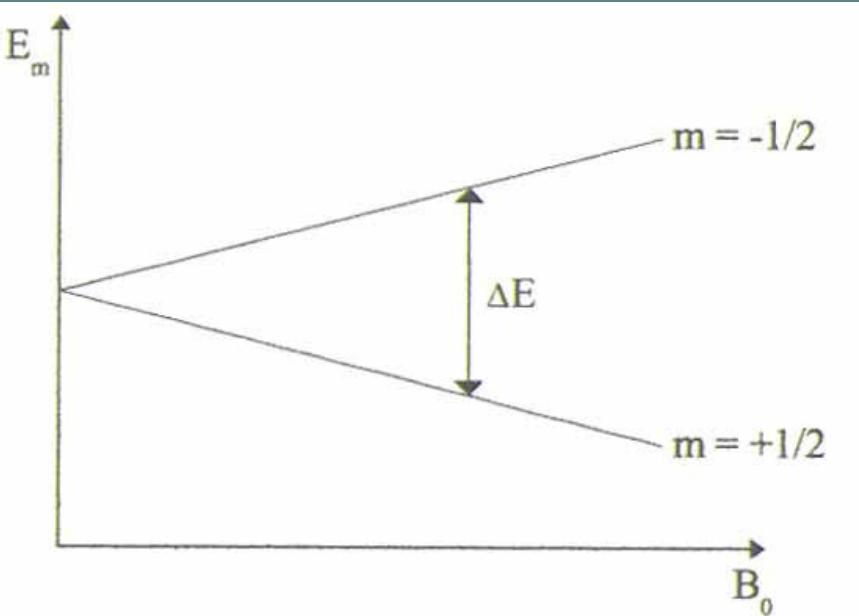
Q: Quadrupolwechselwirkungen

Rel: alle zufälligen WW die zur Relaxation führen

$$\hat{H}_z$$

# Zeeman-Wechselwirkung

$$\hat{H}_z = -\gamma \hbar \hat{I}_z B_0$$



Graphische Darstellung der  
Zeeman –Niveaus für  $l=1/2$

- Voraussetzung für NMR
- WW zwischen  $B_0$  und Spinsystem
- Dominant in Gesamt-Spin-Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{CS}$$

# Chemische Verschiebung

$$\hat{H}_{CS}(i) = \hbar \sum_i^{Spins} \gamma_i \hat{I}(i) \vec{\sigma}(i) \vec{B}_0$$

Tensor (verknüpft die  
richtungsabhängigen Vektoren),  
Durch Wahl von geeignetem  
Koordinatensystem ergibt sich:

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

- Ab- und Entschirmung  
der Kerne durch  
Elektronenhülle  
 $B_{\text{eff}} = B_0 + B_{\text{ind}}$
- Induziertes Feld i.a. nicht  
parallel zu  $B_0$   
→ magn. Abschirmung  
prinzipiell anisotrope  
Größe (nicht skalar  
beschreibbar → Tensor  
nötig)

- Festgelegtes Maßsystem:  
Angabe chem.  
Verschiebung in ppm  
gegen Referenz:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}}$$

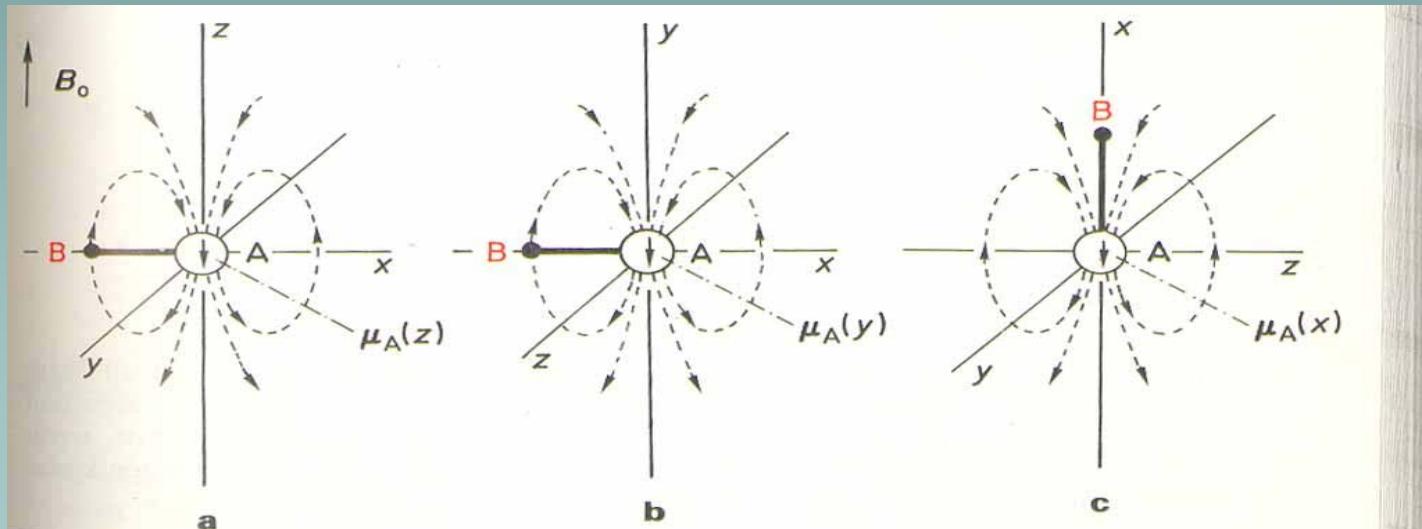
Referenz: für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  TMS,  
für  $^{31}\text{P}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$

# Anisotropie

unterschiedliche Orientierungen  
der Kerne zum Magnetfeld  
Deformation der Bindungslängen  
und Winkel  
→ Verbreiterung des Signals

Mc Connell-Gleichung  
 $\Delta\sigma$ : Maß für die Größe der  
Anisotropie

$$\Delta\sigma = \Delta\chi \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{12\pi r^3}$$



$$\hat{H}_{DD}$$

# Direkte magn. Dipol-Dipol-WW

$$\hat{H}_{DD,\text{homo}} = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar^2}{8\pi r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) [3\hat{I}_z(i)\hat{I}_z(j) - \hat{I}_z(i)\hat{I}_z(j)]$$

$$\hat{H}_{DD,\text{hetero}} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS}) \hat{I}_z \hat{S}_z$$

- Abh. von Größe und Orientierung der Kernmomente
- Kerndipolmoment erzeugt M- Felder von  $\sim 10^{-4}$  T
- homo- und heteronukleare Kopplung
- Linienverbreitungen
- A-und B-Term
  - Term A: klass. Dipol-Dipol-WW (stat. Feld das Spin an Ort des anderen beschreibt)
  - Term-B: “Umklappen” der Spins in unterschiedl. Richtungen (“flip-flop”-Term)

$$\hat{H}_J$$

# Skalare Kopplung

$$\hat{H}_J = h \hat{I}(i) \vec{J}(ij) \hat{I}(j)$$

- indir. Kopplung zw. 2 Spins i,j, die über Bindungselektronen miteinander verbunden sind
- Identifikation von Spin Gruppen (charakter. Linienmuster siehe Flüssigk. NMR)

$$\hat{H}_Q$$

# Quadrupol wechselwirkung

$$\hat{H}_Q = (e^2 q Q)(1 - 3 \cos^2 \theta) \frac{(3\hat{I}_z^2 - I^2)}{8I(2I-1)}$$

- Wechselwirkung des Kernquadrupolmoment mit elektrischen Feldgradienten
- nur für Spin  $> \frac{1}{2}$

# Flüssig- vs. Festkörper-NMR

## Flüssig-NMR

- Herausmitteln einiger WW durch flexible Orientierung im Magnetfeld (Brown'sche Molekularbewegung)
- Vorteil: scharfe Signale
- Nachteil: weniger Informationen verfügbar

## Festkörper-NMR

- Zahlreiche WW werden gemessen
- Vorteil: Aussagen z.B. über Bindungslängen und -winkel
- Nachteil: Überlagerung der Effekte

# NMR-Methoden

- 1) MAS-NMR: Magic Angle Spinning  
→ Isotrope chem. Verschiebung
- 2) Spin-Echo NMR  
→ statische Spektren

# MAS-NMR

Zu breiten Spektren führen:

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen:

$$\hat{H}_{DD,\text{homo}} = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar^2}{8\pi r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) [3\hat{I}_z(i)\hat{I}_z(j) - \hat{I}_z(i)\hat{I}_z(j)]$$
$$\hat{H}_{DD,\text{hetero}} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{IS}) \hat{I}_z \hat{S}_z$$

Anisotropie der chem.  
Verschiebung:

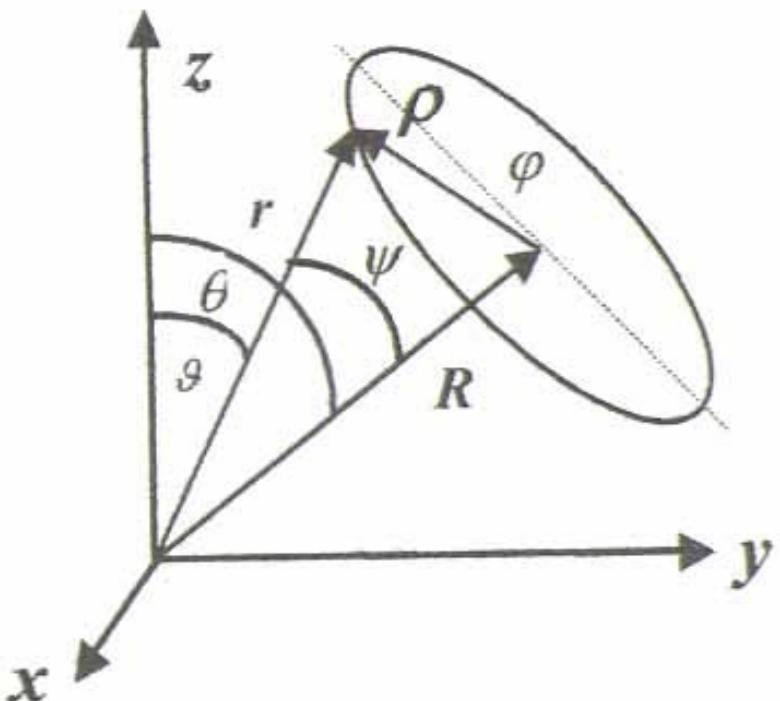
$$\Delta\sigma = \Delta\chi \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{12\pi r^3}$$

Quadrupolwechselwirkungen:

$$\hat{H}_Q = (e^2 q Q) (1 - 3 \cos^2 \theta) \frac{(3\hat{I}_z^2 - I^2)}{8I(2I-1)}$$

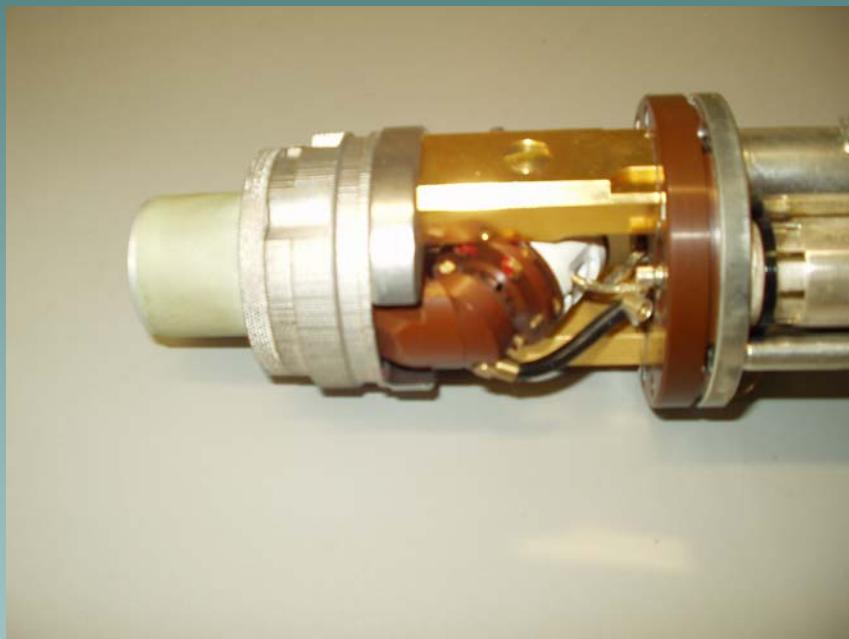
→ Diese WW enthalten selben Faktor:  $(1 - 3 \cos^2 \theta)!$

# NMR-MAS



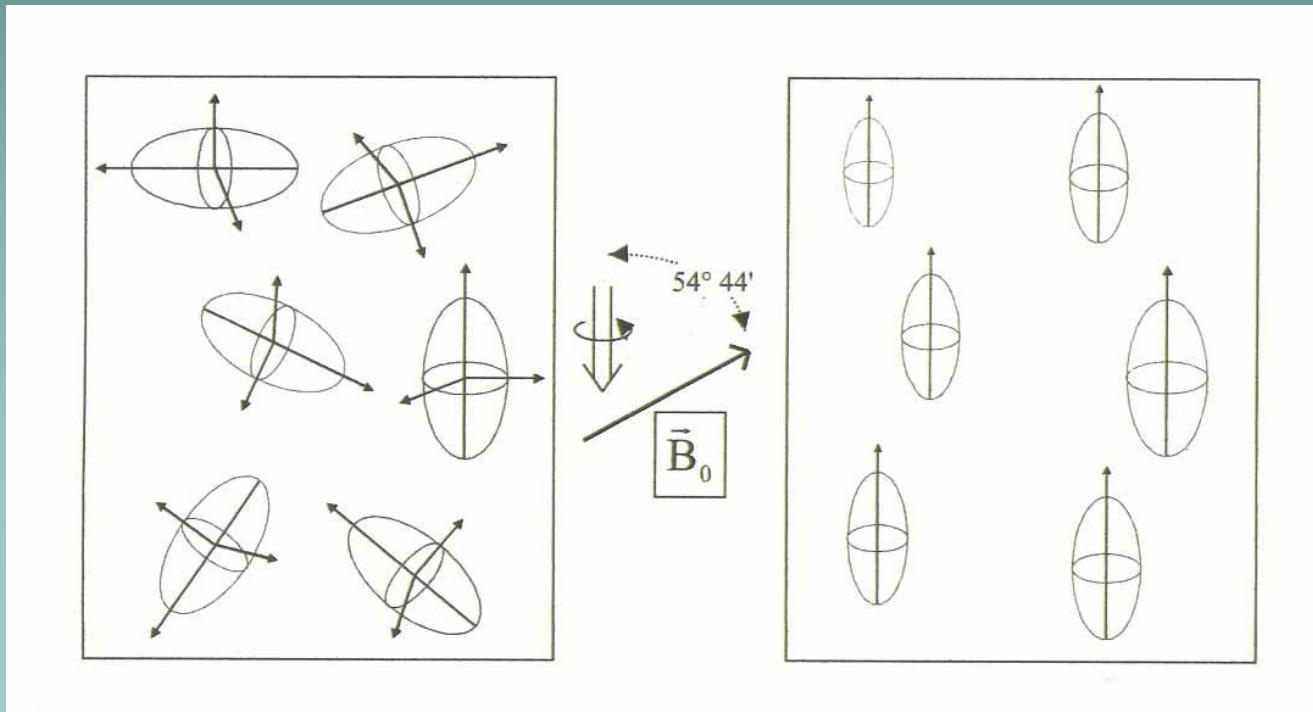
Für  $\theta=54,7^\circ$  (auch magic angle= Magischer Winkel genannt) mitteln sich die Effekte der WW aus  
-> Rotation um diesen Winkel zu  $B_0$ -Feld

# Fotos MAS-NMR

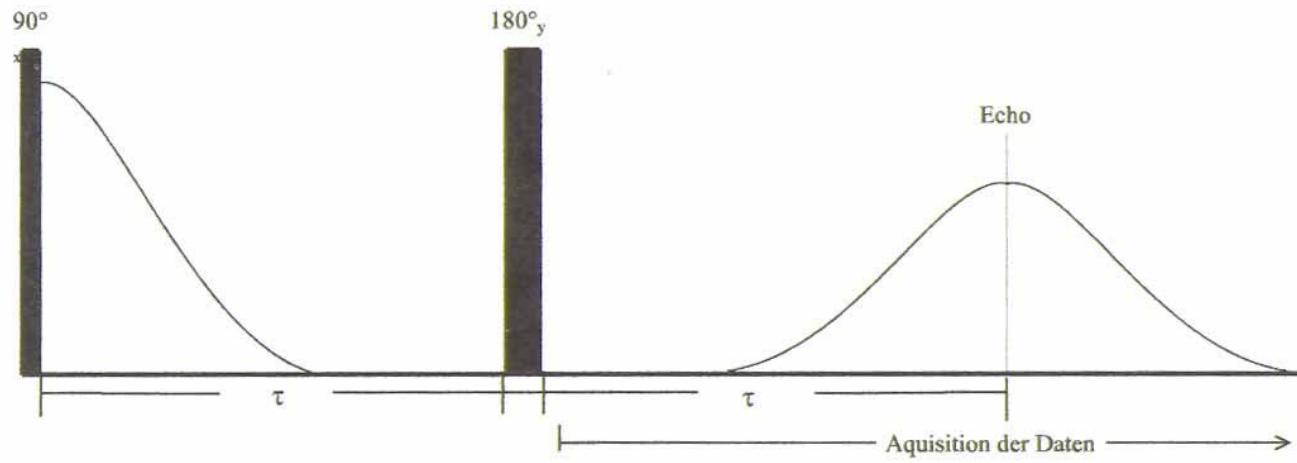
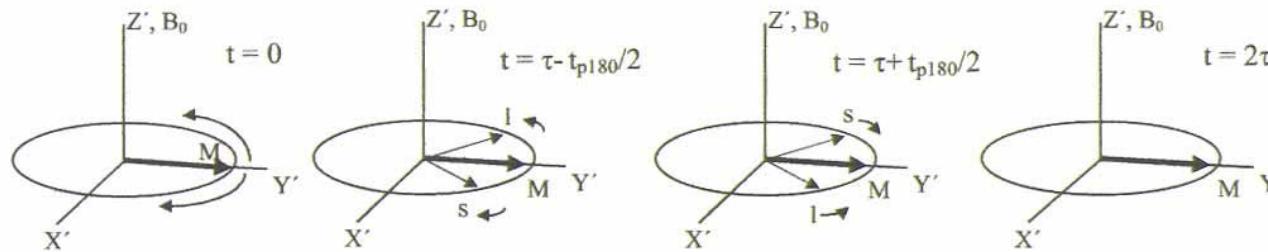


# NMR-MAS

- Geringe Rotationsfrequenz( $f_{\text{Rot}}$ ) WW nicht vollständig ausgemittelt, auftreten von Rotationsseitenbanden



# Spin Echo-Methode



# Phosphatgläser

- Eigenschaften und Nutzen
- Warum NMR-MAS an Phosphatgläsern?
- Zusammensetzung und Phosphorstrukturelemente
- Zum Versuch

# Eigenschaften und Nutzen

- hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient
- hohe Glasübergangstemperatur
- geringe optische Dispersion
- Glas- und Metallversiegelungen
- Biokompatible Oberflächenmaterialien
- Lithiumphosphatgläser als Ionenleiter
- „laser hosts“

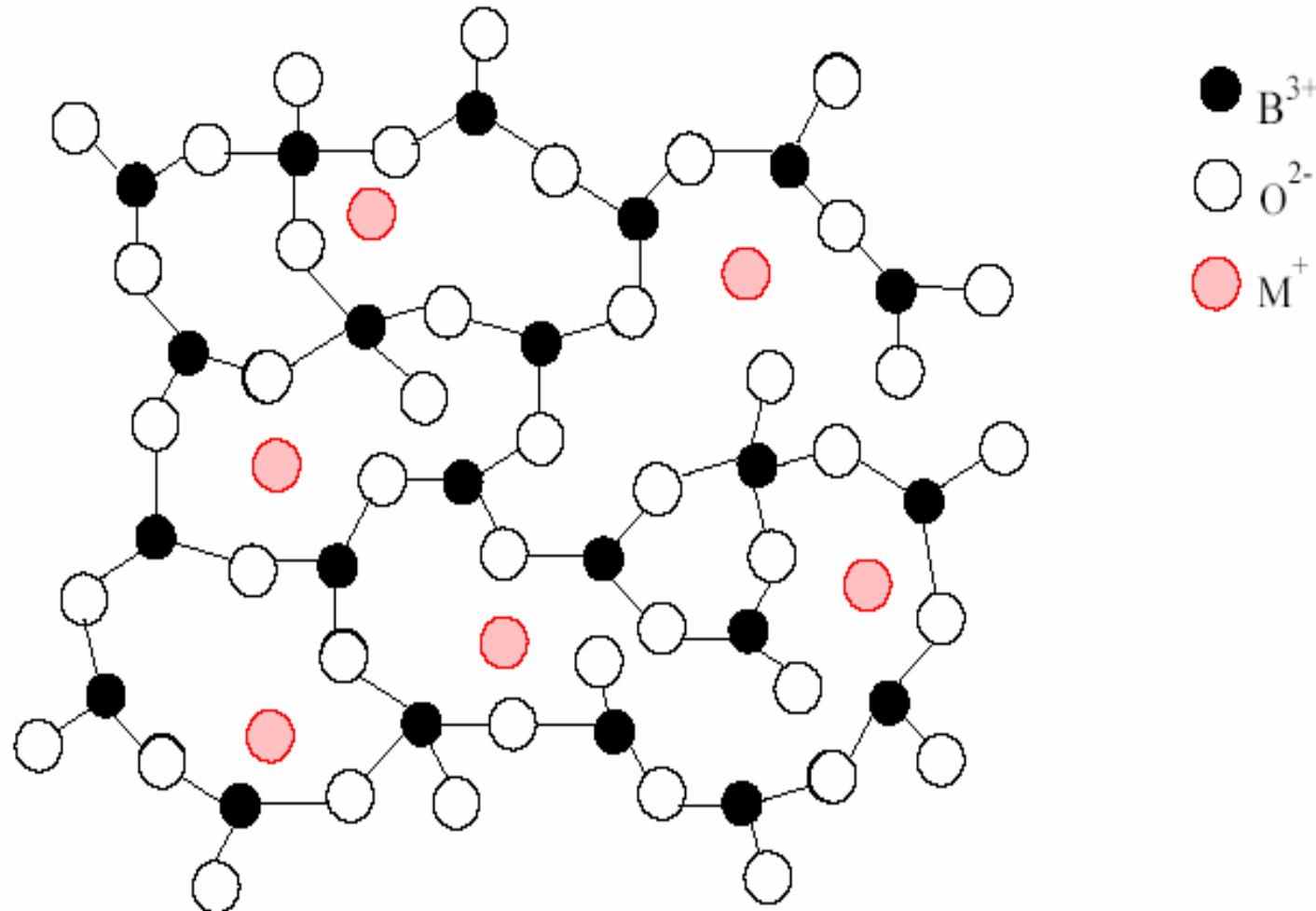
# Warum NMR-MAS an Phosphatgläsern?

- Interesse an Struktur zur Verbesserung der chemischen Eigenschaften
- Aussagen über allgemeine Glasstrukturen
- In Mischgläsern: Aussagen zu Strukturen von z. B. B-P, Al-P Gläsern
- Aussagen über natürliche Schmelzen (Lava, Magma) möglich
- Temperaturabhängige Messungen an Lithiumphosphatgläsern: Aussagen zur Dynamik des Ionentransports

# Warum NMR-MAS an Phosphatgläsern?

- Effektivste Möglichkeiten der Strukturaufklärung bei Phosphatgläsern
- NMR: Kern-spezifische Messung  
 $^{31}\text{P}$ -Isotop natürliche Häufigkeit von 100%,  $I = \frac{1}{2}$   
( $^{29}\text{Si}$  4,7%,  $^{11}\text{B}$   $I=3/2$ )
- Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung  
⇒ Aussagen über Phosphorstrukturelemente und sogar Verhältnisse
- ohne Rotation: Anisotropie der chemischen Verschiebung  
⇒ breite Spektren von Hunderten von ppm, Überlappung der Peaks
- NMR-MAS: schmale Peaks wenige ppm

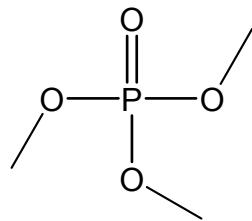
# Zusammensetzung und Phosphorstukturelemente



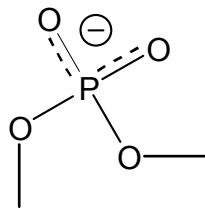
# Zusammensetzung und Phosphorstrukturelemente

- Netzwerk aus verschiedenen Phosphorstrukturelementen  
Unterschied: Anzahl an P-O-P-Brücken
- Alkaliphosphatgläser:  
polymere Einheiten und Metallionen
- $Q^n$  –Nomenklatur:  
 $n$  = Anzahl der Brückennatome

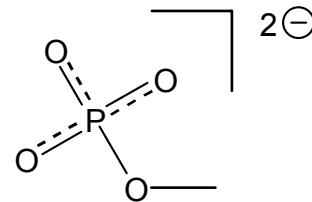
# Zusammensetzung und Phosphorstukturelemente



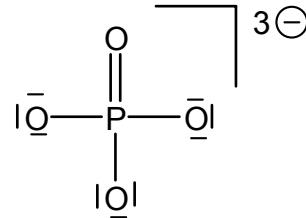
$Q^3$



$Q^2$



$Q^1$



$Q^0$

- Kompensation der negativen Ladungen an den Sauerstoffatomen durch positive Ionen

# Zusammensetzung und Phosphorstrukturelemente

- Je nach  $M_2O$ - Gehalt:  
Unterschiedliche Verteilung von  $Q^0$   $Q^1$   $Q^2$   $Q^3$
- Es gibt Gläser der Zusammensetzung  $x M_2O : (1-x) P_2O_5$  mit  $0 \leq x \leq 0,75$
- Allgemein: bei zunehmender Konzentration von  $M_2O$  weniger  $Q^n$  –Einheiten, mehr  $Q^{n-1}$  – Einheiten
- Bei reinem  $P_2O_5$  nur  $Q^3$   
 $2 Q^3 + M_2O \rightarrow 2 Q^2$   
 $2 Q^2 + M_2O \rightarrow 2 Q^1$   
 $2 Q^1 + M_2O \rightarrow 2 Q^0$

# Zusammensetzung und Phosphorstrukturelemente

- Für den prozentualen Anteil P gilt (nach van Wazer):

- Für  $0 \leq x < 0,50$ :

$$P_{Q^3} = x / (1 - x)$$

$$P_{Q^2} = 1 - [x / (1 - x)]$$

- Für  $0,50 \leq x < 0,67$

$$P_{Q^2} = (2 - 3x) / (1 - x)$$

$$P_{Q^1} = (2x - 1) / (1 - x)$$

- Für  $0,67 \leq x < 0,75$

$$P_{Q^1} = (3 - 4x) / (1 - x)$$

$$P_{Q^0} = (3x - 2) / (1 - x)$$

Beispiel: Glas 20%  $M_2O$ ,  
80%  $P_2O_5$

$$\rightarrow X=0,2$$

$$\rightarrow P_{Q^3}= 0,25$$

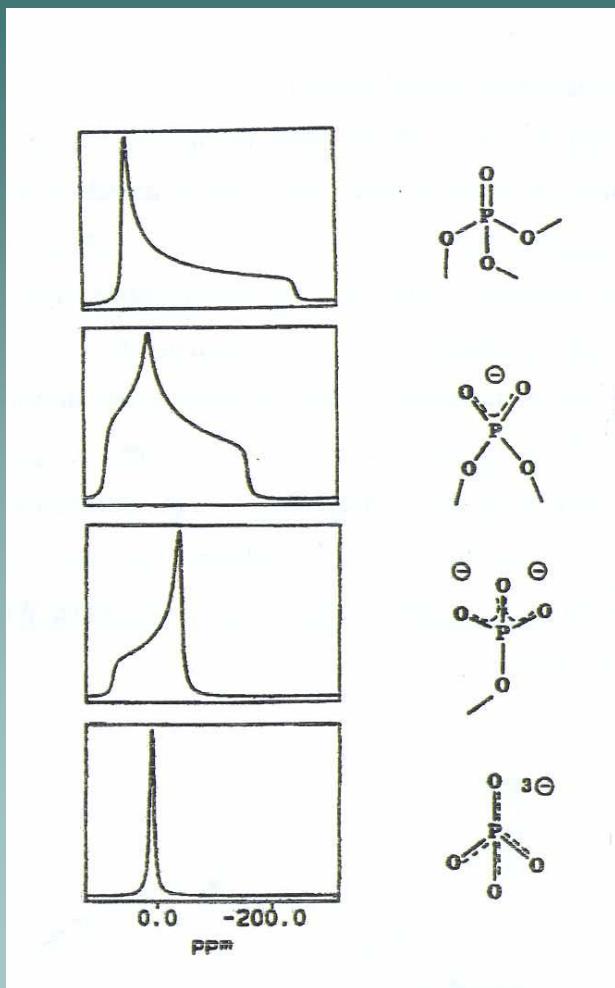
$$\rightarrow P_{Q^2}= 0,75$$

# Zusammensetzung und Phosphorstrukturelemente

- Mit NMR für  $Q^n$ -Einheiten folgende isotrope Verschiebung

	Theoret. Wert [ppm]	Gemessener Wert [ppm]
$Q^3$	-36 bis -54	-44
$Q^2$	-16 bis -32	-17
$Q^1$	6 bis -6	-5
$Q^0$	2 bis 6	5

# Zusammensetzung und Phosphorstrukturelemente



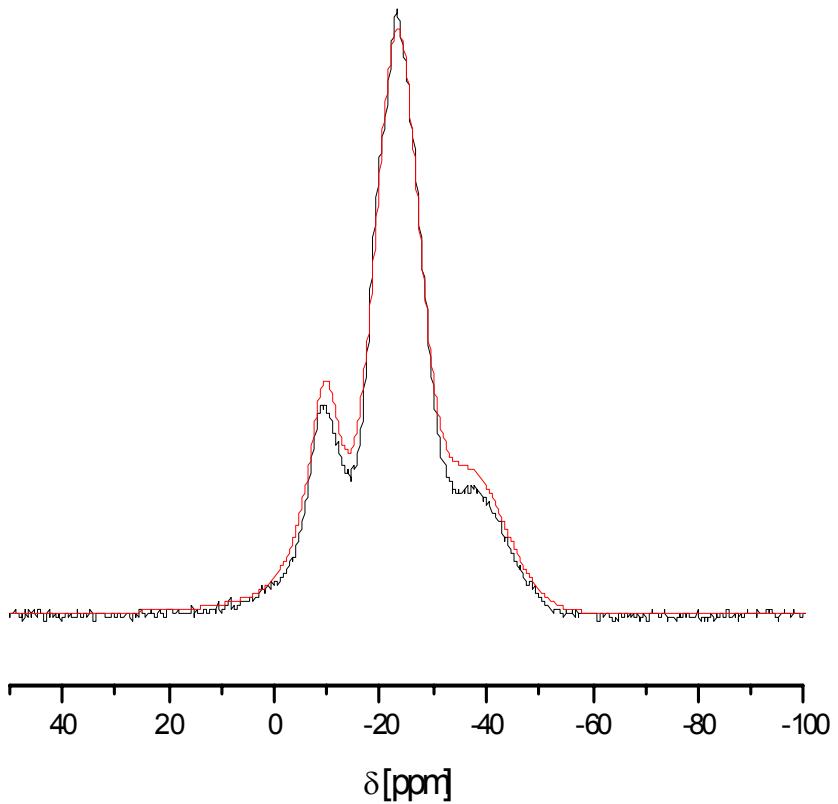
- Aussagen zur Symmetrie aus Anisotropie der chemischen Verschiebung

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

# Zum Versuch

- Bestimmung:
  - Chemische Verschiebung von kristallinen Phosphaten gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$
  - Anteil Phosphorstruktureinheiten in Gläsern
- Aufnahme von Spektren der Gläsern:
  - ⇒ Beispiel 40:60 Glas (mol%) bei Rotation mit 10kHz
  - ⇒ 3 Peaks

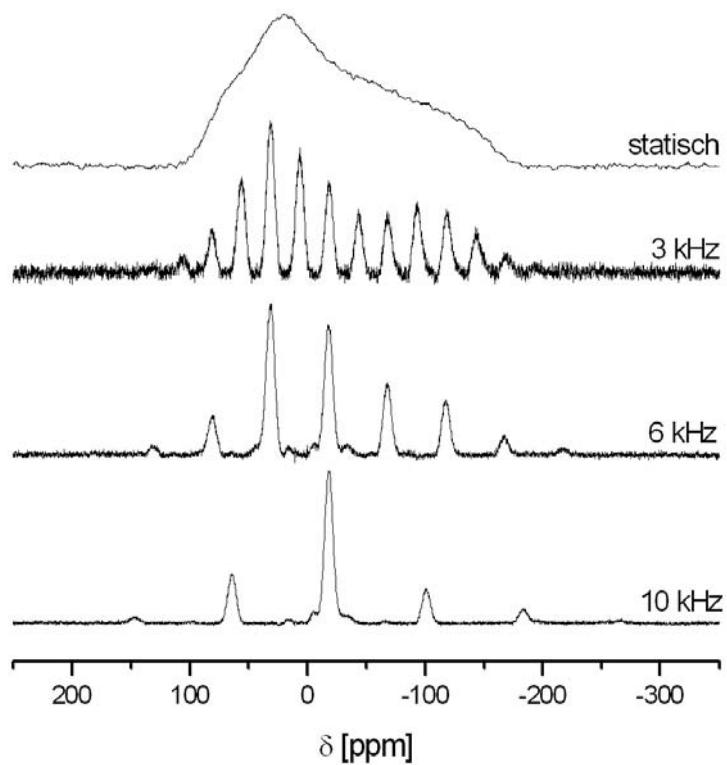
# Zum Versuch (40:60-Glas)

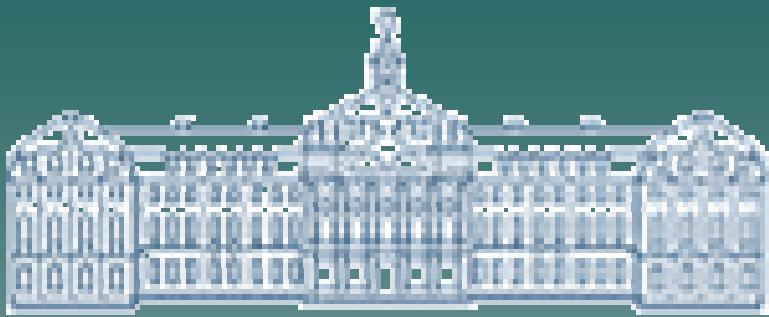


	Chem. Versch. [ppm]	Rel. Inten- sität [%]
$Q^1$	-9.6	26.1
$Q^2$	-23.2	53.4
$Q^3$	-36.9	20.5

# 50:50-Glas

## Bei unterschiedlichen $f_{\text{rot}}$





Danke