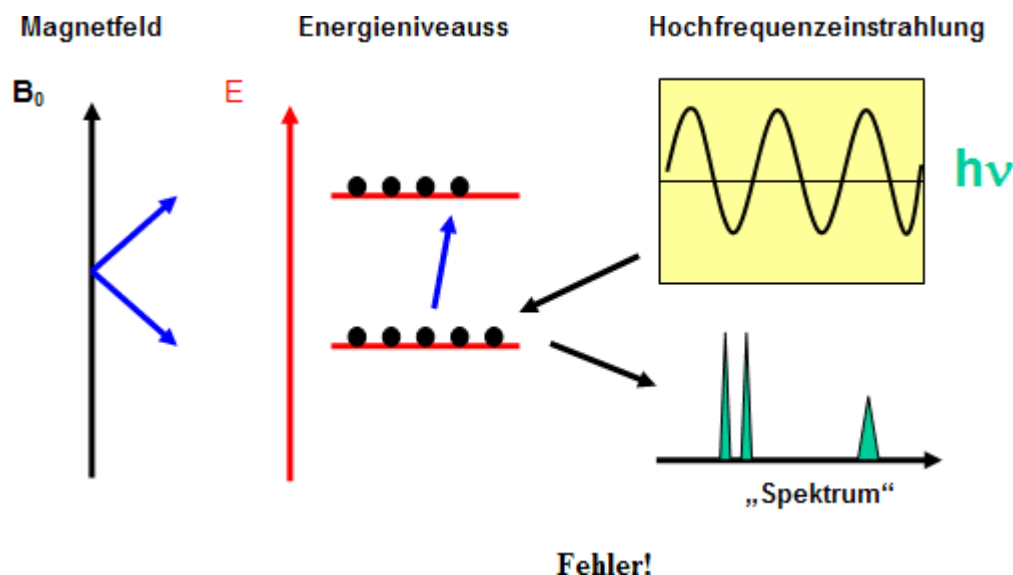


Struktur und Dynamik ungeordneter Festkörper: *Kernspins als Spione*

Zahlreiche materialwissenschaftlich interessante Festkörper zeichnen sich durch hochgradige strukturelle und dynamische Fehlordnung aus. Für diese Art Materialien liefert die für kristallinen Festkörper unverzichtbare Röntgenbeugung nur unvollständige Informationen. Deshalb ist man vor allem auf spektroskopische Methoden angewiesen, welche selektiv die Nahordnung der beteiligten Atome abbilden können. Hier hat sich im Laufe der vergangenen 25 Jahre insbesondere die magnetische Kernresonanz- Spektroskopie (NMR = „nuclear magnetic resonance“) zu einem leistungsfähigen Werkzeug für Untersuchungen der Struktur als auch der atomaren/molekularen Dynamik entwickelt. In diesem Beitrag zur Aktuellen Wochenschau soll die Grundidee beschrieben und mit einfachen Anwendungen aus unserer Forschung illustriert werden.

Die Methode ist im oberen Teil der nachstehenden Abbildung illustriert. Die NMR-Spektroskopie basiert auf den magnetischen Momenten der in den untersuchten Proben enthaltenen Atomkerne, die im angelegten Magnetfeld B_0 nur ganz bestimmte Orientierungen einnehmen können. Im einfachsten Fall gibt es exakt zwei Einstellrichtungen, die unterschiedliche Energieinhalte besitzen. Durch Bestrahlung der im Magnetfeld befindlichen Probe mit Radiowellen (im typischen UKW-Bereich) können wir Übergänge zwischen diesen Zuständen erzeugen, wenn ihre Energiedifferenz der Energie der eingestrahelten Radiowelle entspricht: $\Delta E = h\nu$. Die Frequenz, bei welcher die Probe dann Strahlung absorbiert, die sog. Resonanzfrequenz, hängt sowohl von der Stärke des angelegten Magnetfelds als auch von dem magnetischen Moment des gewählten Untersuchungskerns (z.B. ^1H , ^{11}B , ^{29}Si) ab. Die Mehrzahl der Elemente besitzt ein für Festkörper-NMR-Untersuchungen geeignetes Isotop (siehe unterer Teil der Abbildung). Da sich die magnetischen Momente verschiedener Atomkerne stark unterscheiden, besitzt jede Kernsorte bei (üblicherweise konstant gehaltenen) Magnetfeldstärken ihren eigenen Resonanzfrequenzbereich. Über die am Spektrometer eingestellte Untersuchungsfrequenz wählt man somit gleichzeitig den zu untersuchenden Messkern aus, d.h. die Messung ist Element-selektiv. Jedes Element hat sein eigenes „persönliches Profil“ bezüglich des spektroskopischen Informationsgehalts.



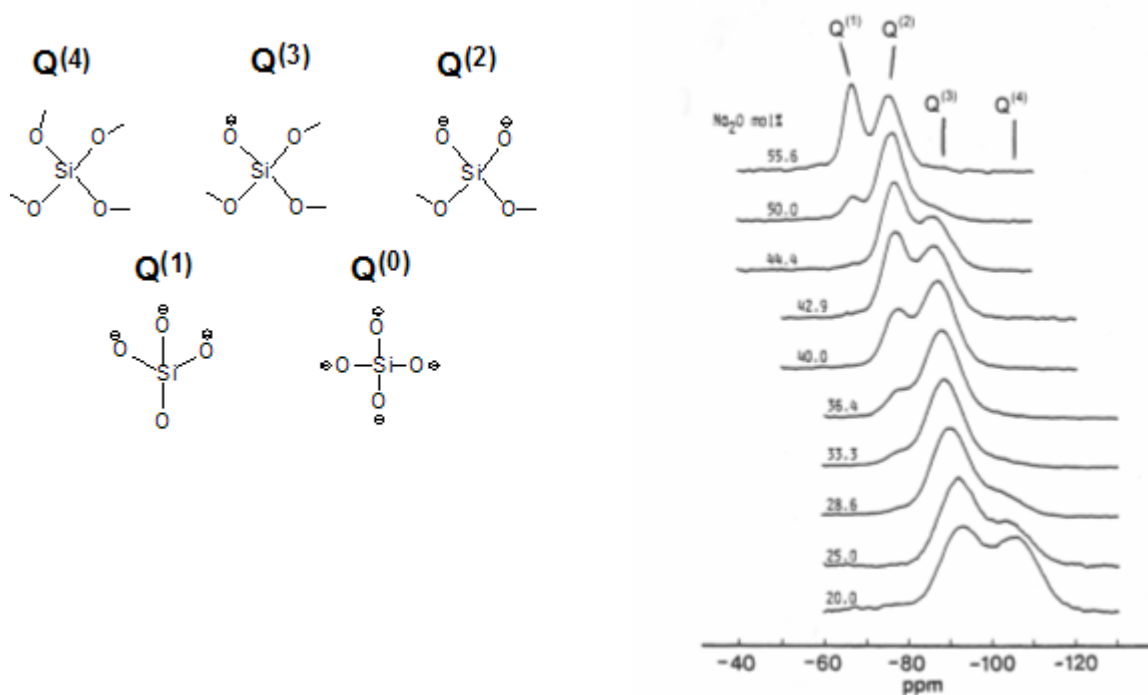
Periodensystem der Festkörper-NMR

¹ H																		³ He
⁷ Li	⁹ Be											¹¹ B	¹³ C	¹⁵ N	¹⁷ O	¹⁹ F	²¹ Ne	
²³ Na	²⁵ Mg											²⁷ Al	²⁹ Si	³¹ P	³³ S	³⁵ Cl	³⁹ Ar	
³⁹ K	⁴¹ Ca	⁴⁵ Sc	⁴⁷ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁵⁹ Co	⁶¹ Ni	⁶³ Cu	⁶⁵ Zn	⁶⁹ Ga	⁷³ Ge	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁷⁹ Br	⁸¹ Kr	
⁸⁷ Rb	⁸⁹ Sr	⁹¹ Y	⁹³ Zr	⁹⁵ Nb	⁹⁷ Mo	⁹⁹ Tc	¹⁰¹ Ru	¹⁰³ Rh	¹⁰⁵ Pd	¹⁰⁷ Ag	¹⁰⁹ Cd	¹¹³ In	¹¹⁵ Sn	¹¹⁷ Sb	¹²¹ Te	¹²³ I	¹²⁹ Xe	
¹³³ Cs	¹³⁵ Ba	¹³⁷ La	¹³⁹ Hf	¹⁴¹ Ta	¹⁸³ W	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁷ Os	¹⁹¹ Ir	¹⁹³ Pt	¹⁹⁵ Au	¹⁹⁷ Hg	²⁰¹ Tl	²⁰³ Pb	²⁰⁵ Bi	²⁰⁹ Po	²¹¹ At	²¹⁹ Rn	
Fr	Ra	Ac																

■ Gute Kandidaten, ggf. mit Isotopenanreicherung
■ Geringe Empfindlichkeit
■ Generell keine NMR Detektion im Festkörper möglich

Der strukturelle Informationsgehalt der hochauflösenden Festkörper - NMR

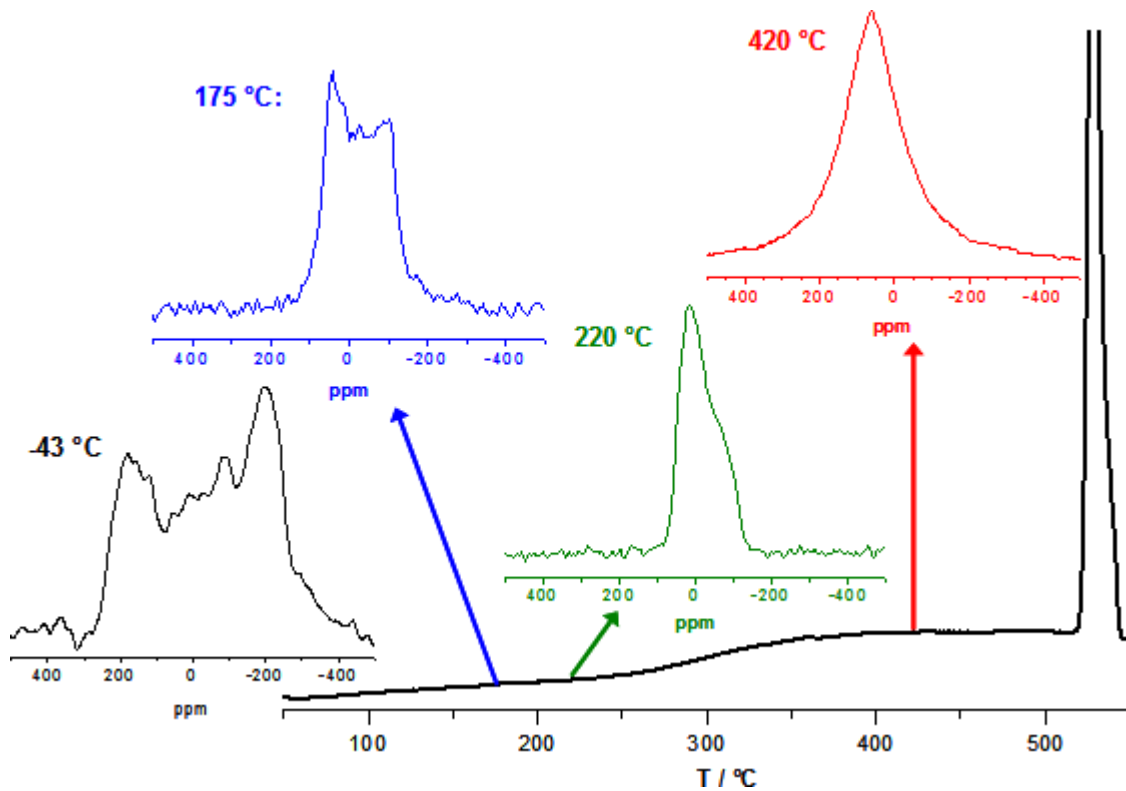
Von ganz entscheidender Bedeutung für strukturelle Untersuchungen ist, daß die Resonanzfrequenz von der genauen chemischen Bindungsumgebung der untersuchten Kerne beeinflusst wird. Gibt es also in einem Material für eine bestimmte Kernsorte zwei verschiedene chemische Bindungssituationen, kann man entsprechend zwei unterscheidbare spektroskopische Signale beobachten, deren Intensitätsverhältnis zudem die relativen Häufigkeiten widerspiegelt. Hierzu muss das Spektrum unter hochauflösenden Bedingungen gemessen werden, bei deren alle anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt werden und die isotrope chemische Verschiebung als einziger zu bestimmender Parameter verbleibt. Hochauflösung kann generell durch die Methode des „magic angle spinning“ (MAS) erzielt werden, bei welcher die gepulverte Probe sehr schnell (typisch sind 10000 Umdrehungen pro Sekunde) um eine Achse gedreht wird, die im „magischen“ Winkel von 54.7° zur Magnetfeldrichtung orientiert ist. Die nachstehende Abbildung zeigt ein typisches Ergebnis am Beispiel der ^{29}Si NMR- Spektren einer Serie von Natriumsilikatgläsern, in welchen der Gehalt an Natriumoxid systematisch variiert worden ist. Im alkalifreien reinen Kieselglas liegen ausschließlich $Q(4)$ – Gruppen (vier vernetzende O-Atome) vor, die entsprechend ein einziges Signal im NMR-Spektrum liefern. Der Zusatz von Na_2O -Netzwerkmodifizierer erzeugt zunehmend nichtverbrückende Sauerstoffatome, die zunächst in der Form von $Q(3)$ -Gruppen vorliegen. Wie man in Abb. 5 erkennt, liefern diese $Q(3)$ -Gruppen ein separat aufgelöstes ^{29}Si NMR-Signal, dessen relative Intensität mit steigender Wandlerkonzentration zunimmt. Bei noch höheren Wandlerkonzentrationen können in den Spektren entsprechend auch noch $Q(2)$ - und $Q(1)$ -Einheiten nachgewiesen werden. Aus den Flächenanteilen dieser Signalkomponenten können wir die relativen Anteile jedes einzelnen $Q(n)$ -Typs quantitativ angeben und somit quantitativ die Nahstruktur jedes Glases beschreiben.



Mögliche lokale Struktureinheiten in Silicatgläsern (links) und ihr Nachweis mittels hochaufgelöster ^{29}Si -NMR Spektren in Natriumsilikatgläsern mit verschiedenen Natriumoxidgehalten (rechts). Die Zuordnung zu den diversen $Q(n)$ -Gruppen ist angegeben.

Der dynamische Informationsgehalt der Festkörper – NMR

Verzichtet man auf das magic-angle-spinning, werden Spektren erhalten, deren Linienform die Anisotropie der im Festkörper dominierenden Wechselwirkungen widerspiegelt. Diese Wechselwirkungen enthalten nicht nur zusätzliche wertvolle strukturelle Informationen, sondern geben darüber hinaus Aufschluss auf molekulare Bewegungsvorgänge, die auf der Milli- bis Mikrosekunden – Zeitskala ablaufen. Durch Bewegungsmechanismen im Festkörper (atomare Diffusion, Sprungrotation, molekulare Reorientierungsprozesse) werden nämlich die anisotropen Wechselwirkungen moduliert und partiell ausgemittelt. Für jeden hypothetischen Bewegungsmechanismus kann man den Effekt auf das Spektrum theoretisch berechnen und dann mit den Ergebnissen temperaturabhängiger Messungen vergleichen. Häufig beobachtet man charakteristische Linienformen, die detaillierte Aufschlüsse über die Geometrie des Bewegungsprozesses liefern und es gestatten, die Geschwindigkeit der Bewegung als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Dieses ist nachstehend anhand temperaturabhängiger ^{17}O -NMR – Spektren von kristallinem Silberphosphat (Ag_3PO_4) gezeigt, die die Dynamik des Phosphations bei verschiedenen Temperaturen widerspiegeln:



Differentialkalorimetrie von Ag_3PO_4 und ^{17}O NMR Linienformen bei verschiedenen Temperaturen.

Unterhalb Raumtemperatur (-43°C) ist die Bewegung auf der NMR- Zeitskala sehr langsam und man beobachtet ein sehr breites Signal, das durch die Wechselwirkung des Kerns mit seiner elektrischen Umgebung in der P-O- Bindung dominiert wird. Oberhalb etwa 100°C reduziert sich die Linienbreite signifikant, und die schließlich im bei Temperaturbereich bei 220°C beobachtete Signalform zeigt an, daß das Phosphation eine schnelle Sprungrotation ausführt, bei der alle vier O- Atome untereinander statistisch die Plätze tauschen. Differentialkalorimetrische Messungen zeigen an, daß bei 277°C ein Phasenübergang zweiter Ordnung einsetzt. Der hiermit verbundene Sprung in der Molwärme lässt sich gut anhand der NMR-Ergebnisse verstehen. Die Messungen zeigen an, daß die Sprungrotation hier in eine freie Rotationsdiffusion der O-Atome übergeht, die zu einer kompletten Ausmittelung der Anisotropie in der ^{17}O - Nahumgebung führt und bei 420°C schließlich zu einer ganz symmetrischen Linienform führt. Bei jeder beliebigen Temperatur lässt sich somit anhand unserer Spektren beschreiben, in welcher Weise und wie schnell sich die Atome bewegen. Im vorliegenden Fall haben wir Hinweise darauf, daß die Bewegung der Ag^+ - Ionen in diesem Kationenleiter durch die Reorientierungsdynamik der Phosphattetraeder synergetisch unterstützt wird. Dieses Verhalten ist in der Literatur unter dem Begriff „Drehtürmechanismus“ bekannt.