

**Vorlesung “Festkörper-NMR-Spektroskopie“
des Moduls „Strukturaufklärung“
für Chemie-Bachelor-Studenten an der Universität Stuttgart
von apl. Prof. Dr. Michael Hunger**

Bachelor-Vorlesung „Strukturaufklärung“
Vorlesungsblock “Festkörper-NMR-Spektroskopie“
Apl. Prof. Dr. Michael Hunger:

1.	Einführung zu Kernspin-Wechselwirkungen in Festkörpern	3
1.1	Übersicht zu Kernspin-Wechselwirkungen	3
1.2	Zeeman-Wechselwirkung	4
1.3	Quadrupol-Wechselwirkung	5
1.4	Knight-Verschiebung	9
1.5	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	10
1.6	Anisotrope chemische Abschirmung bzw. Verschiebung	12
1.7	<i>J</i> -Kopplung bzw. indirekte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung	13
2.	Messtechniken der Festkörper-NMR-Spektroskopie	14
2.1	Sättigungsfreie Impulsanregung großer Spektrenbereiche	14
2.2	Signalverstärkung durch Kreuzpolarisation (CP)	15
2.3	Schnelle Probenrotation um den magischen Winkel (MAS)	17
2.5	Vollständige Ausmittelung der quadrupolaren Wechselwirkung mittels Probenrotation um zwei Achsen (DOR)	21
2.6	Vollständige Ausmittelung der quadrupolaren Wechselwirkung mit Hilfe von Mehrquanten-NMR-Experimenten (MQ)	22
3.	Anwendungsbeispiele	24
3.1	Bestimmung des Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von kristallinen Alumosilicaten mittels ^{29}Si -HPDEC-MAS-NMR	24
3.2	Bestimmung des H-H-Abstandes von Kristallwasser im Gips mittels ^1H -Festkörper-NMR	25
3.3	Bestimmung der ^{13}C -Abschirmparameter von Glycin mittels ^{13}C -CP-MAS-NMR	26
3.4	Untersuchung der Na^+ -Populationen im dehydratisierten Zeolith Na-Y mittels ^{23}Na -MAS-NMR	28
4.	Literatur	29
	Anhang 1	30
	Anhang 2	31
	Anhang 3	32

1. Einführung zu Kernspin-Wechselwirkungen in Festkörpern

1.1 Übersicht zu Kernspin-Wechselwirkungen

- Positionen und Formen von Festkörper-NMR-Signalen (FKNMR) werden durch folgende Kernspin-Wechselwirkungen bestimmt:

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_Q + \mathbf{H}_K + \mathbf{H}_{\text{DI}} + \mathbf{H}_{\text{CSA}} + \mathbf{H}_J \quad (1)$$

Hamilton-Operator	Beschreibung	Frequenz / Signalverbreiterung
\mathbf{H}_0	Zeeman-Wechselwirkung des magnetischen Kern-Dipol-Momentes μ_i mit dem Magnetfeld B_0	$\leq 10^9 \text{ s}^{-1}$
\mathbf{H}_Q	Wechselwirkung des elektrischen Kern-Quadrupol-Momentes von Kernen mit $I > \frac{1}{2}$ mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort	$\leq 10^7 \text{ s}^{-1}$
\mathbf{H}_K	Knight-Verschiebung durch Wechselwirkung der resonanten Kerne mit ungepaarten Elektronen	$\leq 10^5 \text{ s}^{-1}$
\mathbf{H}_{DI}	direkte Wechselwirkung des magnetischen Dipol-Momentes des resonanten Kernes mit den magnetischen Dipol-Momenten benachbarter Kerne	$\leq 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
\mathbf{H}_{CSA}	anisotrope chemische Abschirmung σ aufgrund der Abschirmung des B_0 -Feldes durch Elektronenhüllen	$\leq 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
\mathbf{H}_J	J-Kopplung, skalare Wechselwirkung oder indirekte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung, vermittelt über Bindungselektronen	$\leq 5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$

1.2 Zeeman-Wechselwirkung

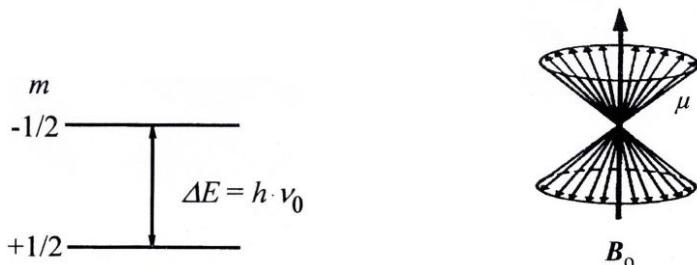
- Hamilton-Operator \mathbf{H}_0 der Zeeman-Wechselwirkung für Kerne mit Spin I und dem gyromagnetischen Verhältnis γ_I in einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 :

$$\mathbf{H}_0 = -\gamma_I \cdot \hbar \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2)$$

- Aufspaltung der Kernspin-Energieniveaus entsprechend der magnetischen Quantenzahlen m (unten links)
- die Übergangsfrequenz zwischen diesen Energieniveaus entspricht der Larmor-Frequenz ν_0 :

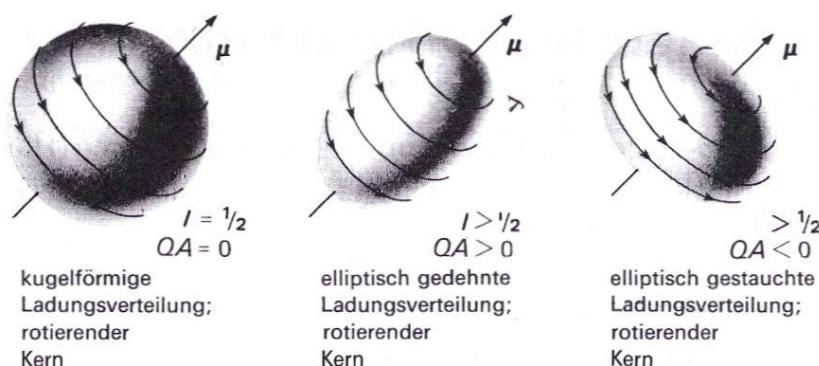
$$\nu_0 = \frac{\gamma_I}{2\pi} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (3)$$

- im klassischen Bild ist die Larmor-Frequenz die Umlauffrequenz der magnetischen Dipol-Momente μ_i (bzw. μ) auf einem Kegelmantel, ausgerichtet in \mathbf{B}_0 -Richtung (unten rechts)



1.2 Quadrupol-Wechselwirkung

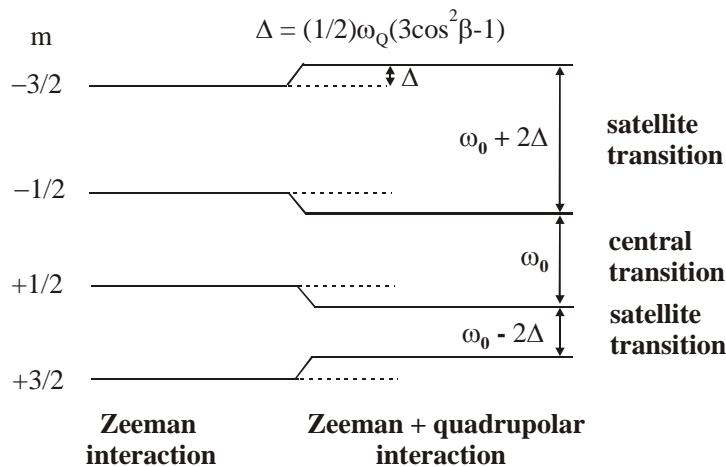
- Kerne mit Spin $I > 1/2$ besitzen eine elliptische Ladungsverteilung



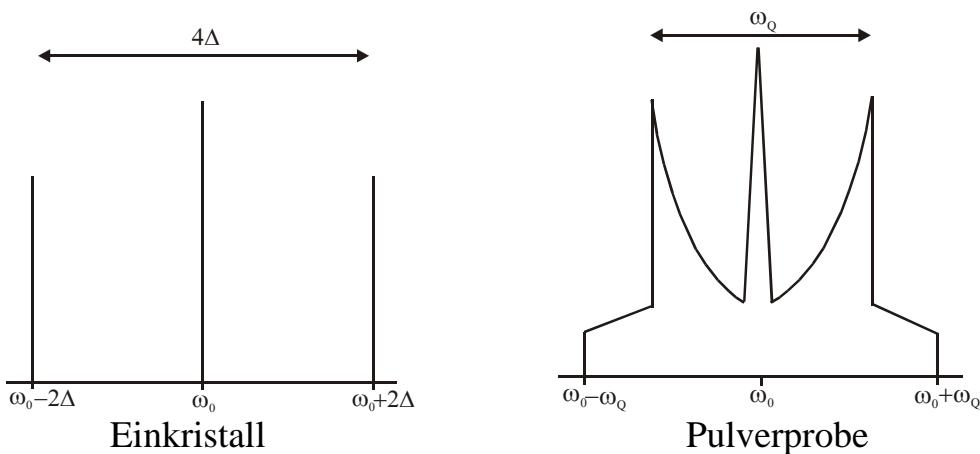
- diese Ladungsverteilung bewirkt ein elektrisches Kern-Quadrupol-Moment eQ (proportional zur quadrupolaren Anisotropie QA in obiger Abbildung)

Kern	² H	²³ Na	²⁷ Al	⁴¹ Ca	²⁴¹ Pu
Spin I	1	3/2	5/2	7/2	5/2
eQ	$e \times 0,29$	$e \times 10,40$	$e \times 14,66$	$-e \times 6,70$	$e \times 560$

- bei Spin $I = 3/2, 5/2, 7/2$ etc. gibt es neben dem Zentral-Übergang ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) zusätzliche Satelliten-Übergänge (z.B. $-3/2 \leftrightarrow -1/2, +1/2 \leftrightarrow +3/2$ etc.)



- Signal des Zentral-Übergangs erscheint im Signal-Schwerpunkt nahe ω_0
- Satelliten-Signale sind um $\pm 2\Delta$ zum Zentral-Übergang verschoben
- Δ hängt von Quadrupol-Frequenz $\omega_Q = 2\pi\nu_Q$ und dem Winkel β zwischen der z -Richtung des elektrischen Feldgradienten $V_{zz} = eq$ am Kernort (Nahstrukturparameter) und der B_0 -Richtung ab



- relative Signalintensitäten A des Zentral-Übergangs (CT) und der Satelliten-Übergänge (ST):

$$A(\text{CT,ST}) = \frac{3}{2} \frac{I(I+1)-m(m-1)}{I(I+1)(2I+1)} \quad (4)$$

Übergang:	ST	ST	ST	ST	CT	ST	ST	ST	ST
$I = 1$					1/2		1/2		
$I = 3/2$			3/10		4/10		3/10		
$I = 2$		2/10		3/10		3/10		2/10	
$I = 5/2$	5/35		8/35		9/35		8/35		5/35

(Kerne mit Spin $I = 1, 2, 3$ etc. haben keinen Zentral-Übergang)

- Hamilton-Operator \mathbf{H}_Q der Quadrupol-Wechselwirkung:

$$\mathbf{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \left(\frac{3\cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta_Q}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right) \quad (5)$$

mit Asymmetrie-Parameter η_Q und Komponenten des elektrischen Feldgradienten V ($V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$):

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (6)$$

und den Euler-Winkeln α und β zwischen den Hauptachsen des Tensors des elektrischen Feldgradienten und des Laborkoordinatensystems

- die Quadrupol-Kopplungskonstante C_q beschreibt die Stärke der Quadrupol-Wechselwirkung (proportional zum Produkt von eQ und $eq = V_{zz}$):

$$C_q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (7)$$

- Zusammenhang von C_q und Quadrupol-Frequenz $\omega_Q = 2\pi\nu_Q$:

$$\nu_Q = \omega_Q / 2\pi = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h} = \frac{3C_q}{2I(2I-1)} \quad (8)$$

- Frequenzverteilungsfunktion (Signalform) des Zentral-Übergangs ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) von Quadrupol-Kernen [Freude1]:

$$\omega_{-1/2,+1/2} = - \frac{\omega_q^2}{6\omega_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (A \cos^4 \beta + B \cos^2 \beta + C) \quad (9)$$

mit

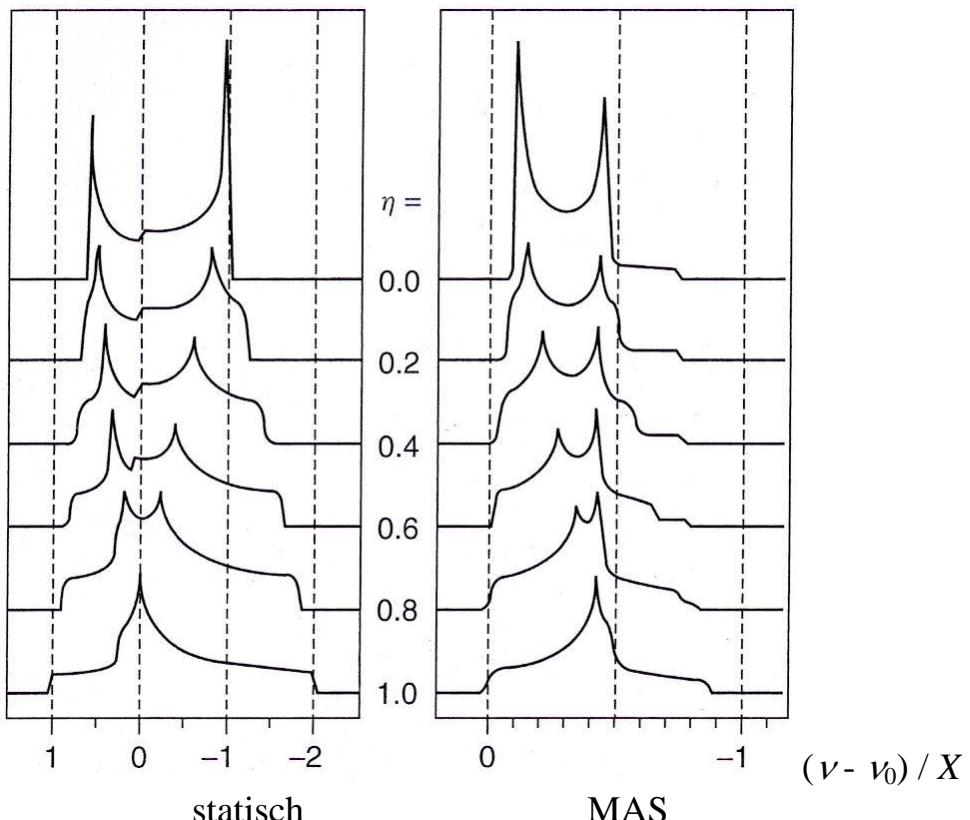
$$A = -\frac{27}{8} - \frac{9}{4} \eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\alpha \quad (10)$$

$$B = +\frac{15}{4} - \frac{1}{2} \eta^2 + 2\eta \cos 2\alpha + \frac{3}{4} \eta^2 \cos^2 2\alpha \quad (11)$$

$$C = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3} \eta^2 + \frac{1}{4} \eta \cos 2\alpha - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\alpha \quad (12)$$

- Signalformen von Zentral-Übergängen für unterschiedliche Asymmetrieparmeter η_Q (hier η) in Einheiten von $(\nu - \nu_0) / X$ mit:

$$X = \frac{1}{9} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \frac{\nu_q^2}{\nu_0} \quad (13)$$



zu MAS, d.h. Probenrotation um den magischen Winkel, siehe Abschnitt 2.3

- die Signalschwerpunkte des Zentral-Übergangs und der Satelliten-Übergänge sind um die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ verschoben [Freude1]:

$$\Delta\nu = -\frac{\nu_Q^2}{30\nu_0} 9 \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (14)$$

- zusätzlich zeigt der Signalschwerpunkt des Zentral-Übergangs eine feldabhängige (B_0 -Feld) Resonanzverschiebung ν_{QS} (quadrupolare Verschiebung, *quadrupolar shift*):

$$\nu_{QS} = -\frac{1}{30} \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right) \quad (15)$$

Vier Methoden zur Bestimmung der Quadrupol-Wechselwirkung

- 1) Bei schwacher Quadrupol-Wechselwirkung kann der Abstand der Singularitäten der Satelliten-Übergänge ausgewertet werden (Seite 4, unten).
- 2) Alternativ kann die Differenz $\Delta\nu$ der Signalschwerpunkte der Satelliten- und Zentral-Übergänge gemessen und ausgewertet werden (Gl. (14)).
- 3) Im Falle von starker Quadrupol-Wechselwirkung kann eine Computer-Simulation der Signalform des Zentralüberganges durchgeführt werden (Seite 6, unten).
- 4) Bei sehr starker Quadrupol-Wechselwirkung kann die feldabhängige quadrupolare Verschiebung ν_{QS} des Signals des Zentralübergangs bei verschiedenen B_0 -Feldern gemessen und ausgewertet werden (Gl. (15)).

Nutzen der gewonnenen spektroskopischen Daten

- Quadrupol-Frequenz ν_Q und Asymmetrie-Parameter η_Q spiegeln die Ladungsverteilung und Symmetrie (elektrischer Feldgradient) in der Nahstruktur der resonanten Quadrupol-Kerne wider (siehe Abschnitt 3.4)

- ermöglichen Unterscheidung von Atomen auf verschiedenen kristallographischen Positionen und/oder in amorphen Phasen

1.4 Knight-Verschiebung

- Resonanzverschiebung (Knight-Verschiebung/-shift) der NMR-Signale von Kernen in direkter Nachbarschaft von ungepaarten Elektronen
- wird auch als Fermi-Kontakt-Wechselwirkung dieser Kerne mit paramagnetischen Zentren bezeichnet
- Knight-Shift K (in ppm) oder $\Delta\nu$ (in Frequenzeinheiten) [Fraiss1]:

$$K = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{a \cdot \chi_p}{\gamma_e \gamma_n \hbar} \quad (16)$$

mit Pauli-Suszeptibilität der ungepaarten Elektronen χ_p und den gyromagnetischen Verhältnissen der Elektronen γ_e und des Kerns γ_n

- Parameter a hängt von der Stärke der Hyperfein-Wechselwirkung der Kerne mit den ungepaarten Elektronen ab
- Hamilton-Operator H_K für die Knight-Verschiebung des Signals eines Kerns mit Spin I :

$$H_K = \gamma_n \cdot \hbar \cdot K \cdot I \cdot B_0 \quad (17)$$

- die Knight-shift K ist oft stärker als die Wirkung der Abschirmung σ bzw. der chemischen Verschiebung und hat meist ein positives Vorzeichen:

$$\omega = \omega_0(1 - \sigma + K) \quad (18)$$

- somit kann eine große positive Resonanzverschiebung ein Hinweis für das Vorliegen von metallischen Clustern mit ungepaarten Elektronen in der direkten Umgebung resonanter Kerne sein

Experimenteller Beweis für die Knight-Verschiebung

- Überprüfung der Temperaturabhängigkeit von K mittels Korringa-Gleichung:

$$K^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 S \frac{1}{T_1 T} \quad (19)$$

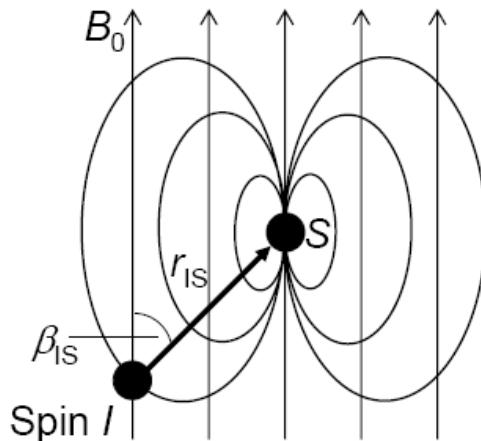
mit Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , Temperatur T und Skalierungsfaktor S

Nutzen der gewonnenen spektroskopischen Daten

- Nachweis von ungepaarten Elektronen in der Umgebung der resonanten Kerne und deren Lokalisierung (siehe Anhang 1)

1.5 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

- Wechselwirkung des resonanten Kerns I mit den magnetischen Dipol-Momenten benachbarter Kerne (Kerne S)
- Dipol-Momente von Nachbarkernen erzeugen schwache Magnetfelder, die das B_0 -Feld überlagern (siehe unten)



- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hängen vom Kern-Kern-Abstand r_{IS} und dem Winkel β_{IS} des Kern-Kern-Verbindungsvektors zur B_0 -Feldrichtung ab
- Hamilton-Operator für die homonukleare (gleichartige Kerne I mit γ_I) und die heteronukleare (unterschiedliche Kerne I und S mit $\gamma_I \neq \gamma_S$) Dipol-Dipol-Wechselwirkung $\mathbf{H}_{DI,II}$ bzw. $\mathbf{H}_{DI,IS}$:

$$\mathbf{H}_{DI,II} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{IS}^3} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \beta_{IS}}{2} \right) (3I_z \cdot S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \quad (20)$$

$$\mathbf{H}_{DI,IS} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{IS}^3} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \beta_{IS}}{2} \right) I_z \cdot S_z \quad (21)$$

- alternative Schreibweise:

<https://michael-hunger.de>

$$\mathbf{H}_{\text{DI}} = \hbar \cdot \omega_{\text{DI}} (A + B) \quad (22)$$

mit $\omega_{\text{DI}} = (\gamma_i \gamma_k \hbar \frac{\mu_0}{4\pi}) / r_{ik}^3$ (23)

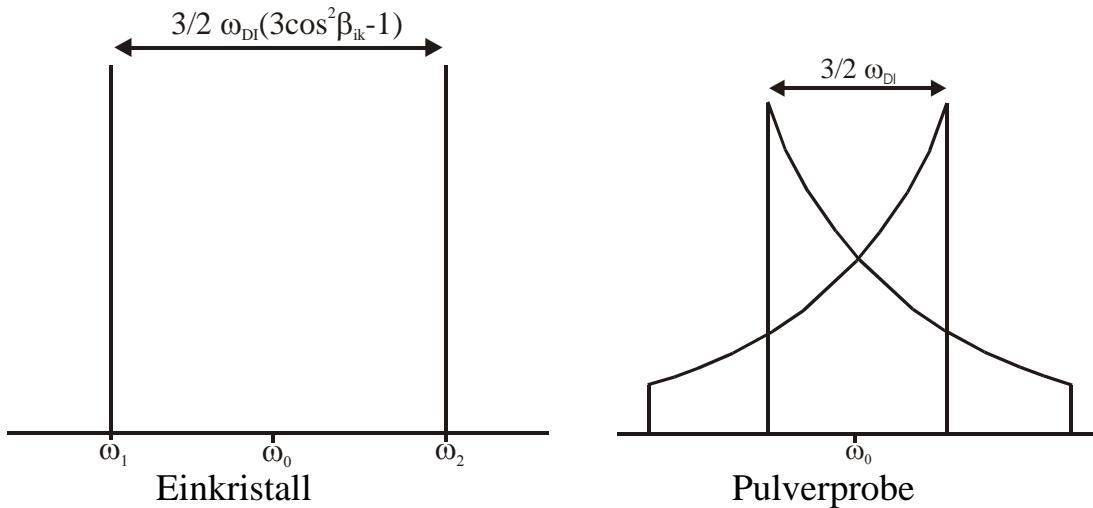
$$A = (1 - 3 \cos^2 \beta_{ik}) I_{zi} I_{zk} \quad (24)$$

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \beta_{ik}) [I_{+i} I_{-k} + I_{-i} I_{+k}] \quad (25)$$

Term A: Verteilung der Larmor-Frequenz aufgrund unterschiedlicher lokaler Magnetfelder am Ort der resonanten Kerne

Term B: Flip-Flop-Term, der den Polarisationstransfer (Spin-Diffusion, T₂-Relaxation) zwischen benachbarten Spins beschreibt

- Spektren von dipolar wechselwirkenden Kern-Paaren mit Spin $I = 1/2$ bestehen aus zwei gespiegelten Teilspektren, da der jeweilige Nachbar-Kern S des resonanten Kerns I zwei mögliche Quantisierungszustände $m_S = \pm 1/2$ hat



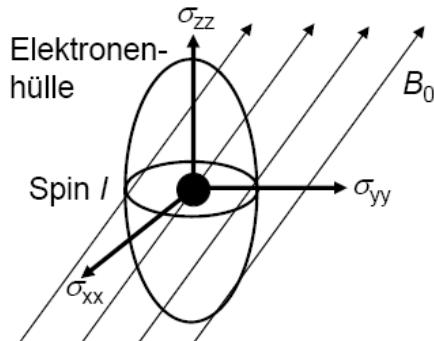
- bei polykristallinen Proben überstreicht der Winkel β_{ik} alle Werte von 0° bis 90° und es entsteht ein Pulverspektrum (siehe oben, rechts), auch Pake-Dublett genannt (siehe auch Anhang 2 und Abschnitt 3.2)

Nutzen der gewonnenen spektroskopischen Daten

- Auswertung der Stärke der dipolaren Wechselwirkung ermöglicht die Bestimmung von Kern-Kern-Abständen in kristallinen als auch amorphen Feststoffen

1.6 Anisotrope chemische Abschirmung bzw. Verschiebung

- Abschirmung des B_0 -Feldes durch die den Kern umgebende Elektronenhülle
- Abschirmung σ ist meist anisotrop, d.h. ist Tensor mit $|\sigma_{zz}| \geq |\sigma_{yy}| \geq |\sigma_{xx}|$



- Hamilton-Operator H_{CSA} der anisotropen chemischen Abschirmung:

$$H_{\text{CSA}} = \gamma \cdot \hbar \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (26)$$

- Frequenzverteilungsfunktion (Signalform) verursacht durch anisotrope chemische Abschirmung:

$$\omega = \omega_0 \left[(1 - \sigma_{\text{iso}}) - \Delta\sigma \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\eta_{\text{CSA}}}{2} \sin^2\beta \cos 2\alpha \right) \right] \quad (27)$$

mit isotroper Abschirmung σ_{iso} (bzw. $-\delta_{\text{iso}}$):

$$\bar{\sigma}_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (28)$$

$$\text{Anisotropie } \Delta\sigma: \quad \Delta\sigma = (\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}) \quad (29)$$

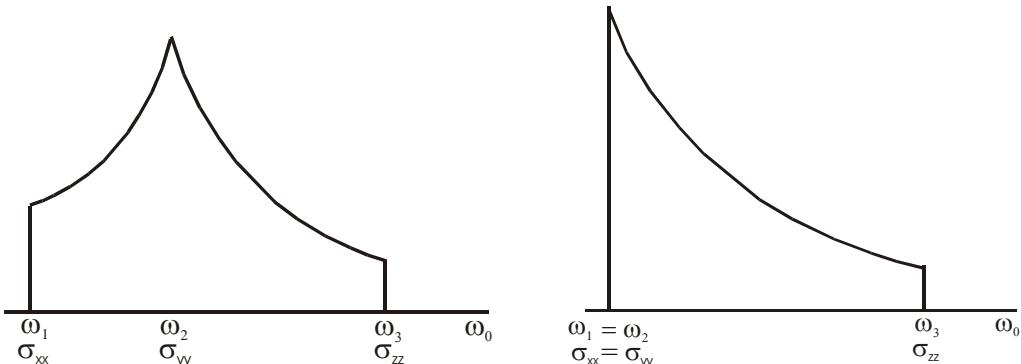
und Asymmetrie-Parameter η_{CSA} :

$$\eta_{\text{CSA}} = \frac{(\sigma_{yy} - \sigma_{xx})}{\Delta\sigma} \quad (30)$$

- in Flüssigkeiten bewirkt die schnelle Umorientierung der Moleküle eine Ausmittlung der anisotropen Terme in Gl. (27) zu:

$$\omega = \omega_0 (1 - \sigma_{\text{iso}}) \quad (31)$$

- in polykristalline Festkörperproben überstreichen die Euler-Winkel α und β in Gl. (27) alle Werte von 0° bis 90° und liefern folgende Signalformen:



allgemeiner Fall, $\eta_{\text{CSA}} \neq 0$

axiale Symmetrie, $\eta_{\text{CSA}} = 0$

- bei axialer Symmetrie ($\eta_{\text{CSA}} = 0$) ist $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ und es werden oft folgende Bezeichnung der Hauptachsenkomponenten des Abschirmungstensors verwendet:

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{zz} \quad (32)$$

$$\sigma_{||} = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \quad (33)$$

Nutzen der gewonnenen spektroskopischen Daten

- die Größe der Anisotropie der chemischen Abschirmung liefert Informationen zur Natur und räumlichen Anordnung von Nachbaratomen (siehe Anhang 3)
- unterstützen die Zuordnung von Signalen in FKNMR-Spektren (siehe Abschnitt 3.3)

1.7 J-Kopplung bzw. indirekte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung

- indirekte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung (J-Kopplung), die über Bindungselektronen vermittelt wird
- ist eine skalare Größe, die unabhängig von Stärke des B_0 -Feldes ist
- Hamilton-Operator \mathbf{H}_J mit skalarer Größe J_{ij} , die die Wechselwirkung zwischen den wechselwirkenden Kernen i und j beschreibt:

$$\mathbf{H}_J = \mathbf{I}_i \cdot J_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (34)$$

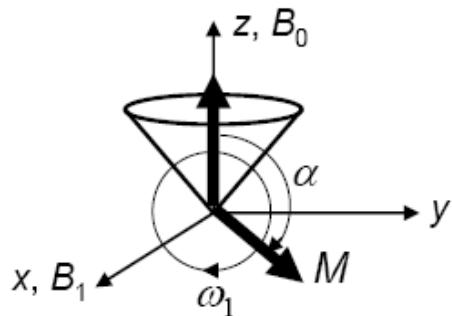
- die J -Kopplung bewirkt Signalaufspaltungen von bis zu ca. $5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, die aufgrund der großen Signalbreiten in FKNMR-Spektren meist überdeckt werden

2. Messtechniken der Festkörper-NMR-Spektroskopie

2.1 Sättigungsfreie Impulsanregung großer Spektrenbereiche

Korrekte Pulsanregung

- Hochfrequenz-Impulse (HF) mit der magnetischen Feldstärke B_1 bewirken eine Drehung der Magnetisierung M mit der Nutationsfrequenz $\omega_1 = \gamma \cdot B_1$ aus der z -Richtung (B_0 -Richtung) in die x - y -Ebene:



- in Abhängigkeit von der B_1 -Feldstärke (Impulsleistung bzw. Sendeleistung) kann $\omega_1/2\pi$ bis zu 500 kHz betragen
- Impulslänge t_p für Nutationswinkel $\alpha = \pi/2, \pi \dots$:

$$t_p = \frac{\alpha}{\omega_1} = \frac{\alpha}{\gamma B_1} \quad (35)$$

- Abhängigkeit der Anregungsbreite $\Delta\nu$ (spektraler Anregungsbereich) von der Einstrahlungsdauer t_p eines HF-Impulses:

$$\Delta\nu \approx 1/(\pi t_p) \quad (36)$$

- Spektrenbereich z.B. von 3 MHz (bei ^{27}Al -FKNMR) erfordert $t_p \leq 0,1 \mu\text{s}$!

Vermeidung von Sättigung

- die Wiederholzeit von NMR-Experimenten (t_{rep} : *repetition time*) bei Anregung mit $\pi/2$ -Impulsen sollte *ca.* $5 \times T_1$ betragen (T_1 : Spin-Gitter-Relaxationszeit)
- anderenfalls tritt eine Sättigung des Spin-Systems (unvollständige Relaxation) und ein Verlust an Signalintensität auf
- bei sehr langer T_1 -Zeit kann mit kürzeren Anregungsimpulsen bzw. Nutationswinkeln (Ernst-Winkel) α_{opt} angeregt werden (ohne Sättigung):

$$\cos \alpha_{\text{opt}} = \exp\{-t_{\text{rep}}/T_1\} \quad (37)$$

- Beispiele für Ernst-Winkel α_{opt} für ein Kernspin-System mit einer T_1 -Zeit von 5 s und kürzeren Experiment-Wiederholzeiten t_{rep} :

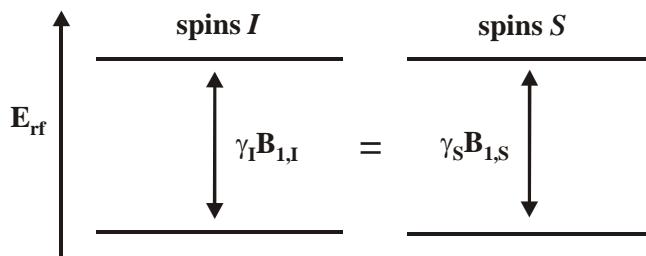
t_{rep}	7,5 s	5,0 s	2,5 s
α_{opt}	77°	68°	53°

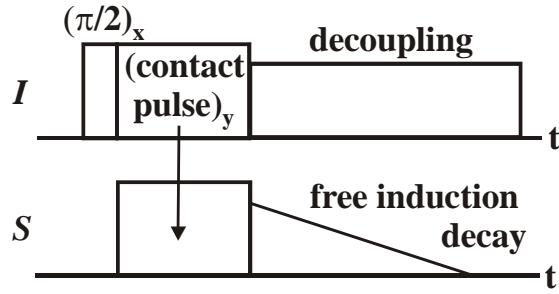
2.2 Signalverstärkung durch Kreuzpolarisation (CP)

- Verstärkung der Signalintensitäten von Kernen S mit geringer natürlicher Häufigkeit und kleinem gyromagnetischen Verhältnis (S : ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si etc.)
- Nutzung des hohen Besetzungszahlunterschieds ΔN_I der Kernspin-Energieniveaus von dipolar gekoppelten ^1H -Kernen I zur Erhöhung von ΔN_S durch Polarisationstransfer von I - zu S -Spins (CP: *cross polarization*):

$$\frac{\Delta N_I}{\Delta N_S} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \quad (38)$$

- Voraussetzung ist eine Angleichung der Energieniveaus für beide dipolar gekoppelten Spin-Systeme I und S in den Magnetfeldkomponenten $B_{1,I}$ und $B_{1,S}$ von HF-Impulsen (*contact pulses* bzw. Kontaktimpulse)





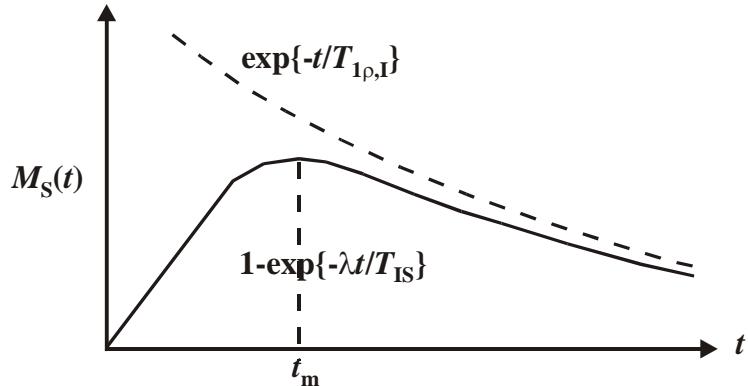
- ein $\pi/2$ -Impuls erzeugt I -Polarisation und die Kontaktpulse ermöglichen einen Polarisationstransfer zu benachbarten S -Spins, wenn die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist:

$$\gamma_I B_{1,I} = \gamma_S B_{1,S} \quad (39)$$

- während der Detektion der NMR-Signale der S -Spins wird im Kanal der I -Spins ein langer Entkoppelimpuls eingestrahlt, der die signalverbreiternde dipolare I - S -Wechselwirkungen reduziert

Einflussgrößen des CP-Experiments

- die durch die Kreuzpolarisation entstehende Polarisierung $M_S(t)$ der S -Spins hängt von der Dauer t der Kontaktimpulse ab [Michel1]:



- Einflussgrößen sind die Relaxationszeit $T_{1\rho,I}$ der I -Spins im $B_{1,I}$ -Feld (gestrichelte Kurve), die Kreuzpolarisationsrate T_{IS} :

$$\frac{1}{T_{IS}} = \frac{3}{2} M_{2,IS} \left(\frac{2\pi}{5M_{2,II}} \right)^{1/2} \quad (40)$$

die zweiten Momente $M_{2,IS}$ und $M_{2,II}$ der dipolaren I,S - und I,I -Wechselwirkung (Stärke dieser Dipol-Dipol-Wechselwirkungen)

und der Parameter λ :

$$\lambda = 1 + \frac{T_{IS}}{T_{1\rho,S}} - \frac{T_{IS}}{T_{1\rho,I}} \quad (41)$$

- das Optimum für $M_s(t)$ wird nach der Kontaktzeit t_m erreicht:

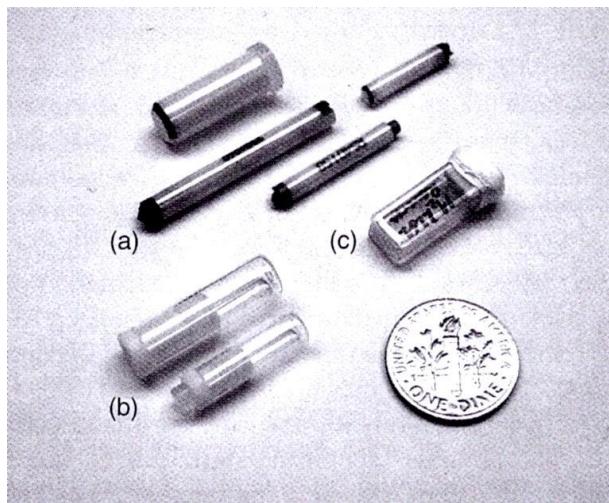
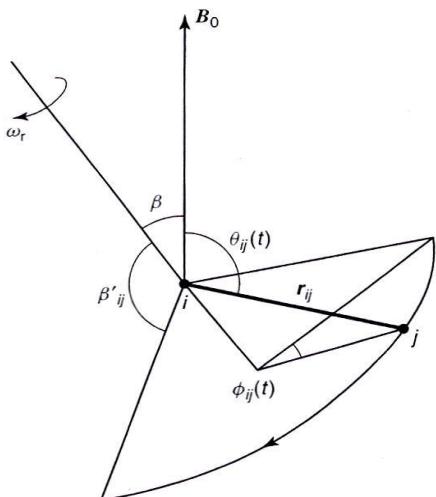
$$t_m = \frac{T_{IS} \cdot T_{1\rho,I}}{T_{1\rho,I} - T_{IS}} \cdot \ln\left(\frac{T_{1\rho,I}}{T_{IS}}\right) \quad (42)$$

Hinweis

- wegen der zahlreichen Einflussgrößen auf $M_s(t)$ wird optimale Länge der Kontaktpulse (1 bis 6 ms) meist experimentell ermittelt
- da Parameter in Gl. (40) bis (42) oft nicht bekannt sind, ist keine exakte quantitative Auswertung und Diskussion der Signalintensitäten möglich

2.3 Schnelle Probenrotation um den magischen Winkel (MAS)

- Überlappung breiter FKNMR-Signale erfordert für deren Trennung und Auswertung die Anwendung von Techniken der Signalverschärfung
- Ausmittelung von Kernspin-Wechselwirkungen durch schnelle Probenrotation (ν_{rot} von bis zu 60 kHz) um Achse im Winkel von $\beta = 54,7^\circ$ zur B_0 -Richtung (magischer Winkel, MAS: *magic angle spinning*)
- hierbei wird Geometrieterm ($3\cos^2\beta - 1$) vieler Frequenzverteilungsfunktionen ausgemittelt



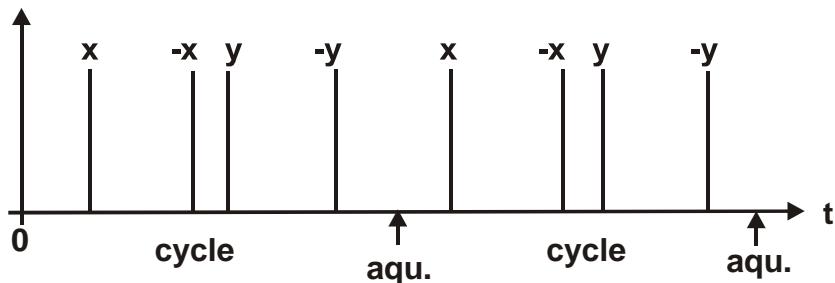
- Hamilton-Operator z.B. der dipolaren I, S -Wechselwirkung wird bei MAS zu:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}_{\text{DL, IS}}(t) = & \frac{1}{2} \gamma_i \gamma_j \hbar^2 r_{ij}^{-3} (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j - 3I_{iz} S_{jz}) \times \\
 & \{ (1/2) (3\cos^2 \beta_{ij} - 1) \cdot (3\cos^2 \beta'_{ij} - 1) \quad \text{Zentrallinie} \\
 & + (3/2) \sin^2 \beta_{ij} \sin^2 \beta'_{ij} \cdot \cos(2\pi \nu_{\text{rot}} t + \Phi_{0ij}) \quad \text{Seitenbänder} \quad (43) \\
 & + (3/2) \sin^2 \beta_{ij} \sin^2 \beta'_{ij} \cdot \cos^2(2\pi \nu_{\text{rot}} t + \Phi_{0ij}) \} \quad \text{Seitenbänder}
 \end{aligned}$$

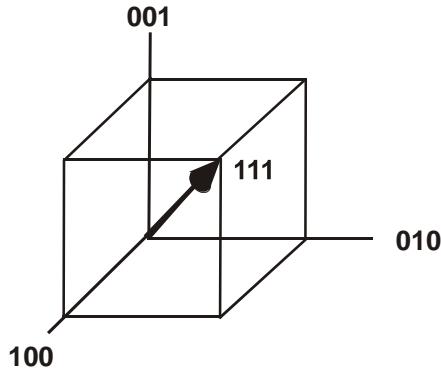
- MAS-NMR-Spektren bestehen daher aus der Zentrallinie und den um $\pm \nu_{\text{rot}}$ verschobenen Rotationsseitenbändern (*spinning sidebands*)

Rotation um den magischen Winkel mittels Vielimpulsgruppen

- bei sehr starker homonuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann es vorkommen, dass MAS alleine keine ausreichende Signalverschärfung ermöglicht
- hilfreich kann die Einstrahlung einer Vielimpulsgruppe (siehe unten) sein, z.B. in Kombination mit MAS (CRAMPS: *Combined Rotation And Multipulse Sequence*)
- mit der Impulsgruppe WAHUHA wird die Magnetisierung mittels $\pi/2$ -Impulsen für gleiche Zeiten von der z -Richtung (001) in die x - (100), y - (010) und wieder zurück in die z -Richtung (001) gedreht



- dies entspricht einer Rotation der Magnetisierung um die (111)-Achse, die im magischen Winkel von $54,7^\circ$ zur z -Richtung (001) steht [Grimmer 1]

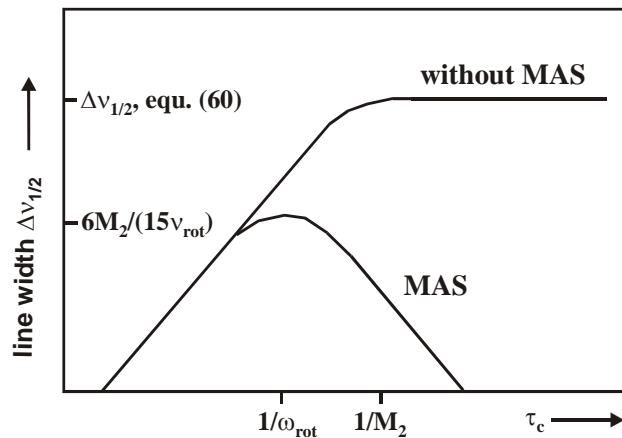


- die Impulsgruppe besteht aus einer Wiederholung von n Zyklen (*cycle*), in denen jeweils ein Datenpunkt des Induktionsabfalls gemessen wird (*equ.*)

Einschränkung der Wirkung der MAS bei thermischer Bewegung

- eine thermische Bewegung (beschrieben mittel Korrelationszeit τ_c) der resonanten Kerne beeinträchtigt die Wirkung der MAS und führt zu einer Restlinienbreite $\Delta v_{1/2}^{\text{MAS}}$ der Zentrallinie von [Andrew1]:

$$\Delta v_{1/2}^{\text{MAS}} = \frac{1}{6\pi} M_{2,IS} \left[\frac{2\tau_c}{1 + (\omega_{\text{rot}} \tau_c)^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4(\omega_{\text{rot}} \tau_c)^2} \right] \quad (44)$$



- der Einfluss der thermischen Bewegung auf das gesamte MAS-NMR-Spektrum kann anhand des Induktionsabfalls $G^{\text{MAS}}(t)$ berechnet werden, mit nachfolgender Fourier-Transformation in den Frequenzbereich [Pfeifer1]:

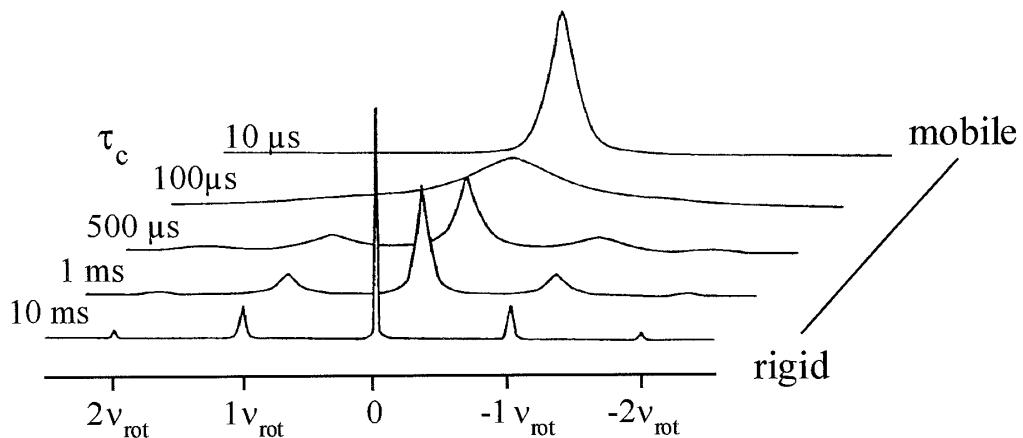
$$G^{\text{MAS}}(t) = \exp\{- (M_{2,IS}/3)[2J(\omega_{\text{rot}}, t) + J(2\omega_{\text{rot}}, t)]\} \quad (45)$$

mit

$$J(\omega_{\text{rot}}, t) = \frac{\tau_c t}{1 + (\omega_{\text{rot}} \tau_c)^2} + \frac{\tau_c^2 ((\omega_{\text{rot}} \tau_c)^2 - 1)}{(1 + (\omega_{\text{rot}} \tau_c)^2)^2} (1 - e^{-t/\tau_c} \cos(\omega_{\text{rot}} t)) - \frac{2\omega_{\text{rot}} \tau_c^3}{(1 + (\omega_{\text{rot}} \tau_c)^2)^2} e^{-t/\tau_c} \sin(\omega_{\text{rot}} t) \quad (46)$$

Beispiel für Signalverbreiterung durch thermische Bewegung

- berechnete ^1H -MAS-NMR-Spektren von strukturellen OH-Gruppen (Si(OH)Al) im Zeolith H-Y (dipolare ^1H - ^{27}Al -Wechselwirkung von $M_{2,\text{IS}} = 0.7 \times 10^{-8} \text{ T}^2$) für $\nu_{\text{rot}} = 3 \text{ kHz}$ und $\tau_c = 10 \mu\text{s}$ bis 10 ms :



Hinweis

- eine gute Ausmittelung von Festkörper-Wechselwirkungen mittels MAS ist nur bei $\tau_c \gg 1/\omega_{\text{rot}}$ bzw. $\omega_{\text{rot}} \gg 1/\tau_c$ möglich
- deshalb sind hohe Probenrotationsfrequenz und/oder tiefe Temperatur (großes τ_c) hilfreich

Einschränkung der Wirkung der MAS bei Quadrupol-Kernen ($S > 1/2$)

- die Wirkung der MAS bei Quadrupol-Kernen kann durch das zweite Moment $M_{2,Q}^{\text{MAS}}$ beschrieben werden, das proportional zur Stärke der nicht ausgemittelten Restwechselwirkung ist [Freude1]:

$$M_{2,Q}^{\text{MAS}} = \frac{1}{4} \nu_{QS}^2 \quad (\text{für } \nu_{QS} \text{ siehe Gl. (15)}) \quad (47)$$

- ohne MAS, d.h. statisch gemessen, ist das zweite Moment der Quadrupol-Wechselwirkung:

$$M_{2,Q}^{\text{statisch}} = \frac{23}{7} \nu_{QS}^2 \quad (48)$$

- aus Gl. (47) und (48) folgt die durch MAS erreichbare Reduzierung der Breite (proportional zur Quadratwurzel von M_2) der Signale von Zentralübergängen (vergleiche Spektren auf S. 6, unten):

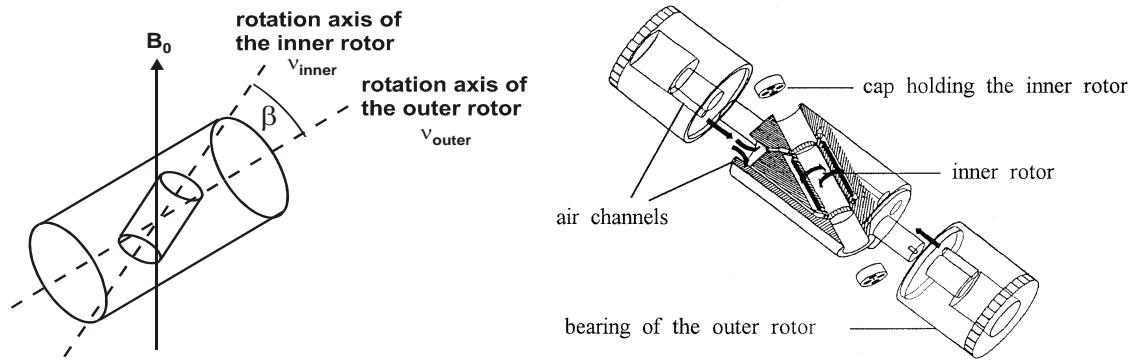
$$\sqrt{\frac{M_{2,Q}^{\text{MAS}}}{M_{2,Q}^{\text{statisch}}}} = \sqrt{\frac{7}{92}} = \frac{1}{\sqrt{92}} \approx \frac{1}{4} \quad (49)$$

2.4 Vollständige Ausmittelung der quadrupolaren Wechselwirkung mittels Probenrotation um zwei Achsen (DOR)

- bei Verwendung des Quanten-Zustands p (*quantum level*) mit $p/2 \leftrightarrow -p/2$ anstelle von $m \leftrightarrow -m$ ist die Frequenzverteilungsfunktion $\nu_{p/2,-p/2}$ für den Zentralübergang unter Anwendung von MAS [Freude1]:

$$\begin{aligned} \nu_{p/2,-p/2} &= \nu_{p/2,-p/2}^{\text{iso}} + \nu_{p/2,-p/2}^{\text{aniso}} \\ &= \frac{p \nu_Q^2 (3 + \eta^2)}{90 \nu_0} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} p^2 \right\} - \left\{ \frac{p \nu_Q^2}{12960 \nu_0} \right\} \\ &\quad \times \left\{ (18 + \eta^2) d_{0,0}^{(4)} + \sqrt{360} \cdot \eta \cdot d_{2,0}^{(4)} \cdot \cos 2\alpha + \sqrt{70} \cdot \eta^2 \cdot d_{4,0}^{(4)} \cdot \cos 4\alpha \right\} \\ &\quad \times \left\{ 36I(I+1) - 17p^2 - 10 \right\} \left\{ \left(-\frac{9}{28} \right) \cdot (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3) \right\} \end{aligned} \quad (50)$$

- Ausmittlung des anisotropen Terms $\nu_{p/2,-p/2}^{\text{aniso}}$, wenn $\beta = 30,56^\circ$ oder $70,12^\circ$ ($35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3 = 0$), d.h. eine Probenrotation um eine zweite Achse in einem dieser Winkel β durchgeführt wird (DOR: *double oriented rotation*).



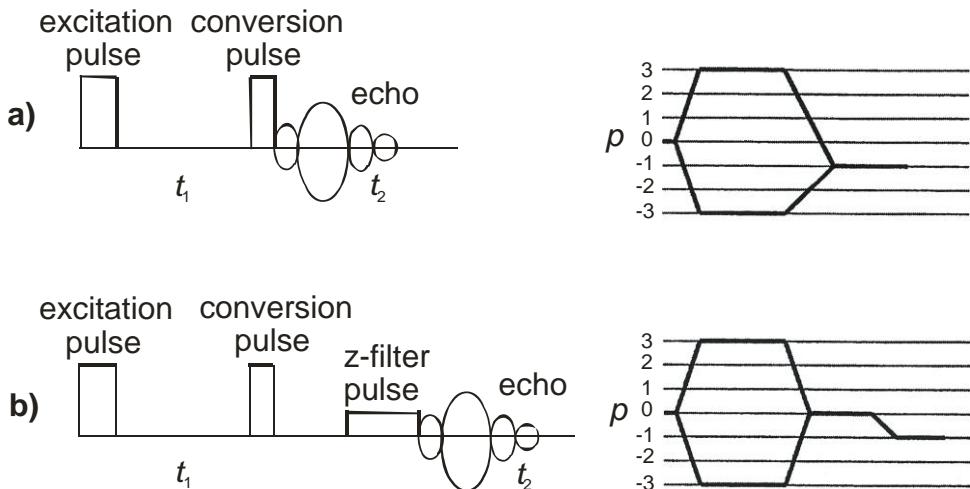
- der kleine innerer Rotor, der die Probe enthält, kann mit v_{rot} ca. 6 – 8 kHz rotieren, während der große äußere Rotor meist nicht mehr als 2 kHz erreicht

Einschränkungen der DOR-Technik

- schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis wegen schlechtem Spulenfüllfaktor
- viele Rotationsseitenbänder wegen kleinem v_{rot} des äußeren Rotors

2.5 Vollständige Ausmittlung der quadrupolaren Wechselwirkung mit Hilfe von Mehrquanten-NMR-Experimenten (MQ)

- Kombination von MAS-Technik mit Impulsgruppe (Echo-Sequenz) zur Eliminierung der Restsignalbreite der Zentralübergänge von Quadrupol-Kernen
- Anregung von Mehrquanten-Übergängen m_1 (MQ: *multiple-quantum*) mit leistungsstarken Impulsen, Mehrquanten-Entwicklungszeit t_1 und Signal-Detektion während der Zeitperiode t_2 nach Konvertierung in Einquanten-Übergänge m_2 mittels schwachen Impulsen [Frydman 1]



- Bedingungen für t_1 und t_2 in den oben dargestellten Impuls-Sequenzen [Frydman1]:

$$t_1 C_4(m_1) + t_2 C_4(m_2) = 0 \quad (51)$$

mit $C_4(m_1) = -42$ und $C_4(m_2) = 54$ für Kerne mit Spin $I = 3/2$ sowie

$C_4(m_1) = -300$ und $C_4(m_2) = 228$ für Kerne mit Spin $I = 5/2$

- Aufnahme der Echo-Signale $G(t_1, t_2)$ zum Zeitpunkt $t_{2,\text{echo}}$ entsprechend:

$$t_{2,\text{echo}} = [|C_4(m_1)|/C_4(1/2)] t_1 \quad (52)$$

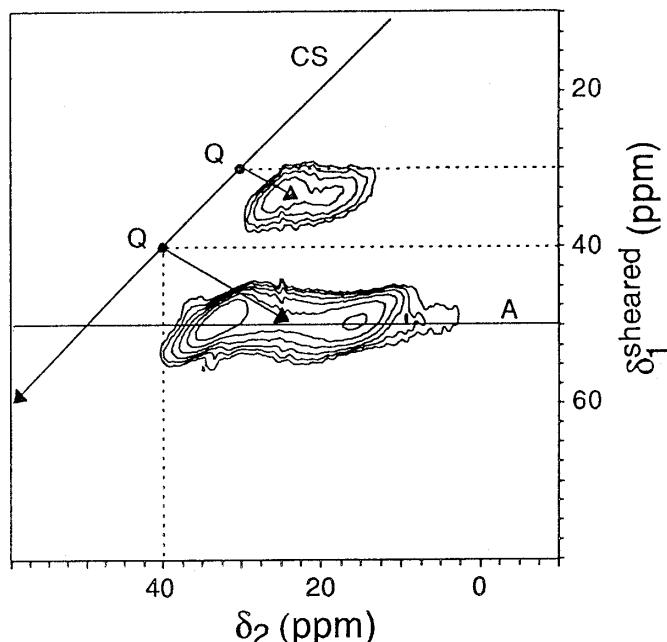
- zweifache Fourier-Transformation (FT) der Echo-Signale $G(t_1, t_2)$ als Funktion der Mehrquanten-Entwicklungszeit t_1 liefert zweidimensionales (2D) MQMAS-NMR-Spektrum
- liefert quadrupolar verbreiterte MAS-NMR-Signale entlang der δ_2 -Achse (FT von t_2) und vollständig isotrope Signale (Quadrupol-Wechselwirkung vollständig ausgemittelt) entlang der δ_1 -Achse (FT von t_1).

Einschränkungen der MQMAS-NMR-Technik

- MQ-Impulssequenzen sind nur für begrenzte Bereiche von C_q -Werten optimierbar
- Signalintensitäten der 2D-MQMAS-NMR-Spektren sind nicht quantitativ auswertbar

Beispiel für Anwendung der MQMAS-NMR-Technik

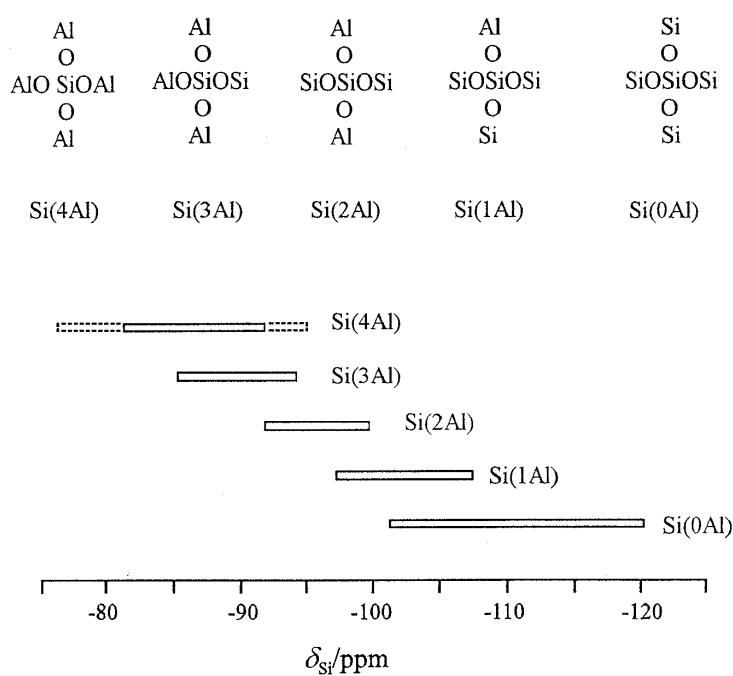
- 2D-MQMAS-NMR-Spektrum von ^{17}O -Atomen in den Si ^{17}OSi - (80%, $C_Q = 5,3$ MHz) und Si ^{17}OAl -Brücken (20%, $C_Q = 3,5$ MHz) eines kristallinen Alumosilikats [Freude 1]



3. Anwendungsbeispiele

3.1 Bestimmung des Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von kristallinen Alumosilikaten mittels ^{29}Si -HPDEC-MAS-NMR

Die isotrope chemische Verschiebung δ_{Si} von ^{29}Si -Atomen (^{29}Si : Spin $I = 1/2$) in kristallinen Alumosilikaten hängt in charakteristischer Weise von der Art und Zahl der Atome auf den direkt benachbarten T-Positionen ab (siehe unten).



Daher kann mit Hilfe der relativen Intensitäten $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ der ^{29}Si -MAS-NMR-Signale der $\text{Si}(n\text{Al})$ -Spezies in diesen kristallinen Feststoffen das Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis berechnet werden:

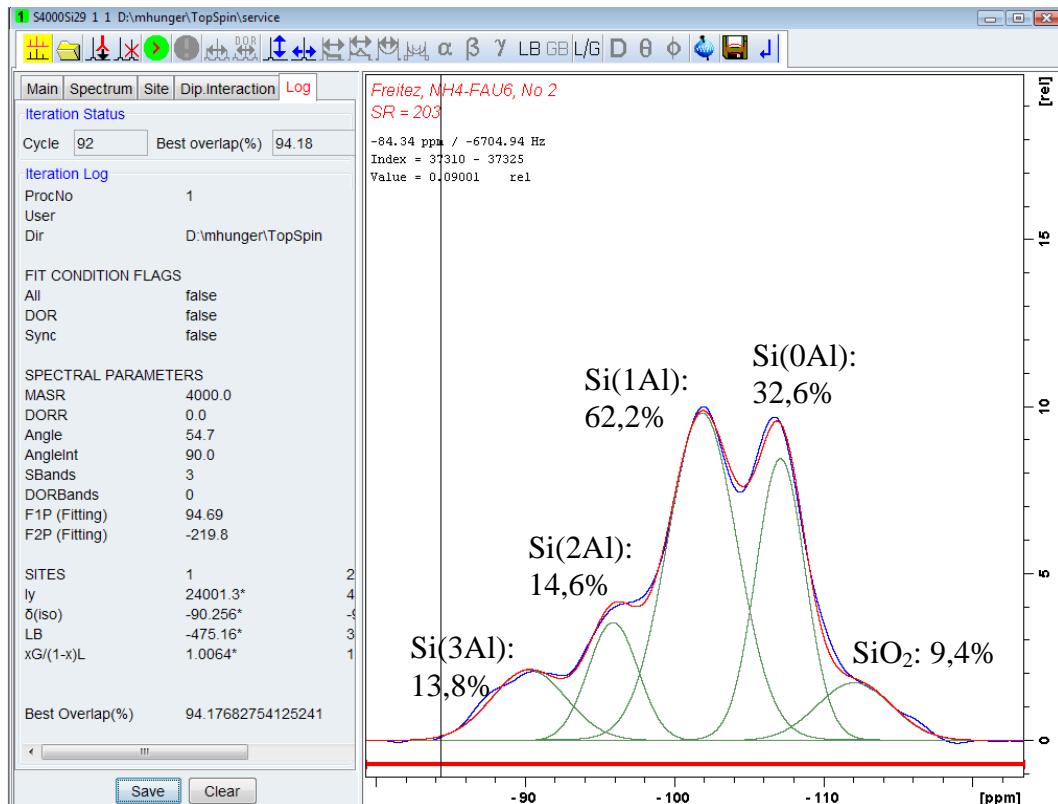
$$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})} / \sum_{n=0}^4 0.25 \cdot n \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})} \quad (53)$$

Diese Methode erlaubt die Veränderung des Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses eines kristallinen Alumosilikats nach dessen Dealuminierung zu bestimmen.

Zur Untersuchung des Aluminiumgehaltes im Gerüst eines kristallinen Alumosilikats wurde eine ^{29}Si -MAS-NMR-Messung bei $B_0 = 9,4$ T bzw. $\nu_0 =$

79,4 MHz, mit Ein-Impuls-Anregung ($\pi/2$), ^1H -Entkopplung (HPDEC) und $\nu_{\text{rot}} = 4 \text{ kHz}$ durchgeführt (File S4000Si21, EXPNO 1).

Zur Auswertung wurden das ^{29}Si -HPDEC-MAS-NMR-Spektrum des kristallinen Alumosilikats in seine Einzelkomponenten zerlegt und die relativen Intensitäten $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ bestimmt. Die Berechnung des Gerüst- $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses mit Hilfe von Gl. (53) lieferte den Wert von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,73$.



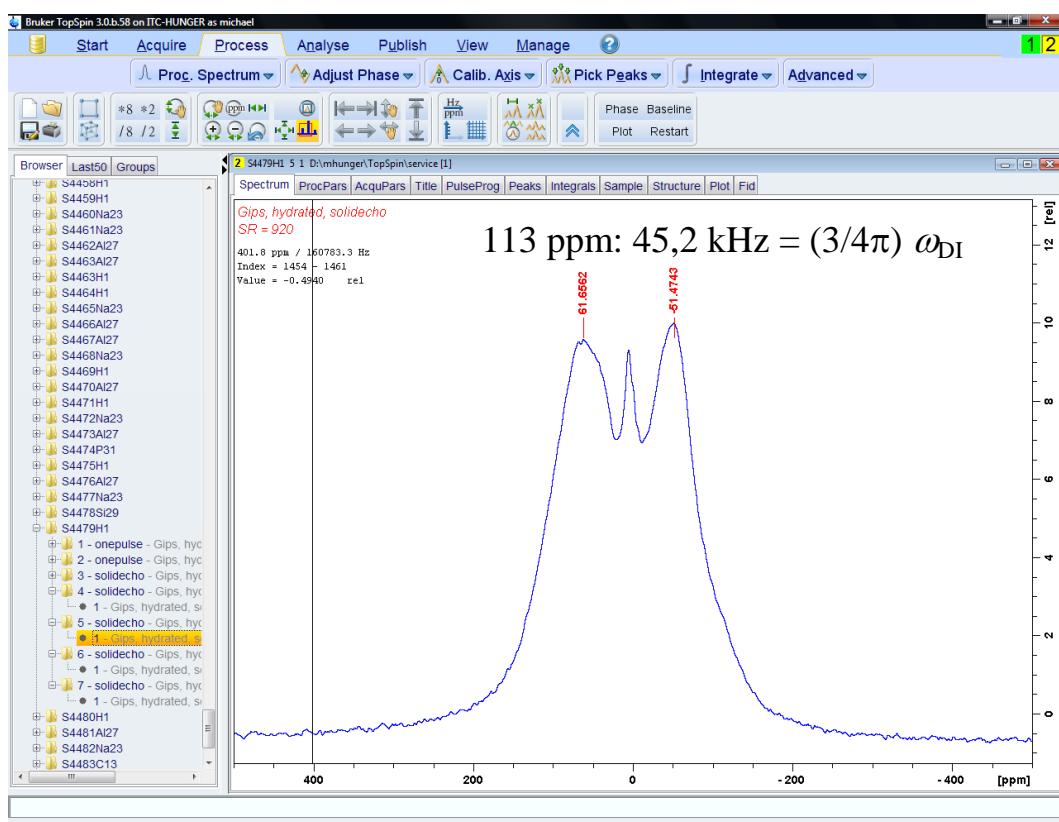
3.2 Bestimmung des H-H-Abstands von Kristallwasser im Gips mittels ^1H -Festkörper-NMR

Gipskristalle ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) besitzen fest gebundene und isolierte Wassermoleküle. Diese Wassermoleküle erzeugen im statisch aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum ein Pake-Dublett (^1H : Spin $I = 1/2$). Aus dem Abstand der Singularitäten dieses Doublets kann der H-H-Abstand r_{HH} innerhalb der Wassermoleküle bestimmt werden (siehe Abschnitt 1.5). Zur Untersuchung dieses H-H-Abstands wurden ^1H -Echo-NMR-Messungen bei $B_0 = 9,4 \text{ T}$ bzw. ν_0

<https://michael-hunger.de>

= 400,1 MHz mit einer Echo-Verzögerung von 10 μ s durchgeführt (File S4479H1, EXPNO 5).

Die Bestimmung des Abstands der Singularitäten des Pake-Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum liefert einen Wert von 113 ppm, aus dem der H-H-Abstand r_{HH} nach Gl. (23) berechnet werden kann ($\gamma_{\text{H}} = 2,675 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-2}$, $\hbar = 1,054589 \cdot 10^{-34} \text{ VAs}^2$, $\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ VsA}^{-1} \text{m}^{-1}$). Der Vergleich des so berechneten H-H-Abstands von $r_{\text{HH}} = 1,585 \text{ \AA}$ stimmt sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen und über Röntgen-Diffraktion ermittelten Wert von 1,533 \AA überein.



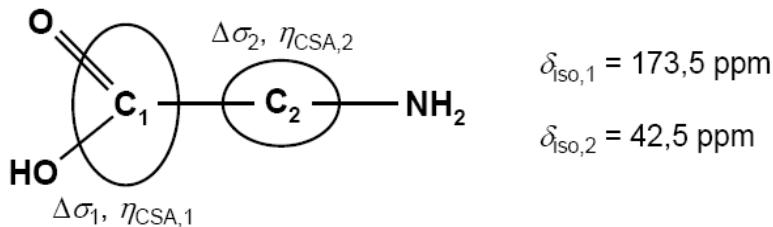
3.3 Bestimmung der anisotropen ^{13}C -Abschirmparameeter von Glycin mittels ^{13}C -CP-MAS-NMR

Glycin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ist bei Raumtemperatur ein Feststoff (Schmelzpunkt 232-236°C). Bei Anwendung der Kreuzpolarisationstechnik (CP) in Kombination mit der schnellen Probenrotation um den magischen Winkel

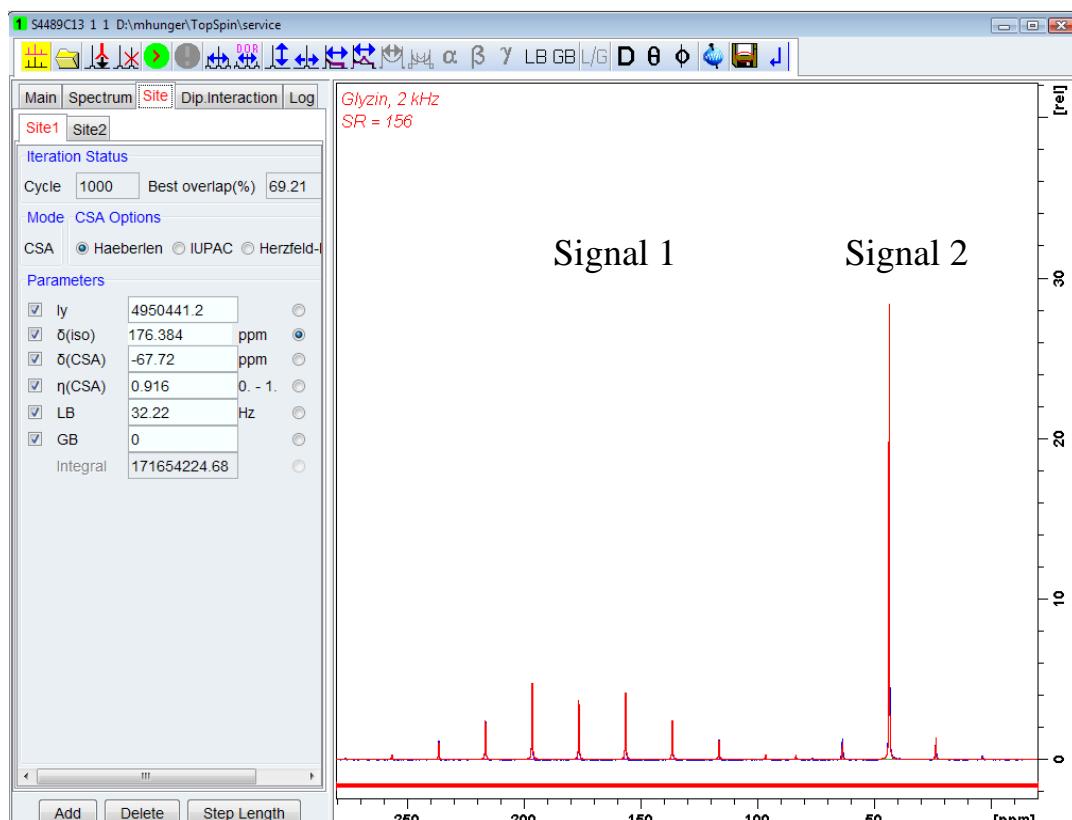
<https://michael-hunger.de>

(MAS) können die ^{13}C -Festkörper-NMR-Signale (^{13}C : Spin $I = 1/2$) der beiden Kohlenstoffatome in natürlicher ^{13}C -Häufigkeit schon nach einer Messzeit von wenigen Minuten identifiziert und ausgewertet werden.

Zur Untersuchung von Glycin wurden ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren bei $B_0 = 9,4 \text{ T}$ bzw. $\nu_0 = 100,6 \text{ MHz}$, mit einem Kontaktimpuls von 4 ms und $\nu_{\text{rot}} = 2 \text{ kHz}$ aufgenommen (File S4489C13, EXPNO 1).

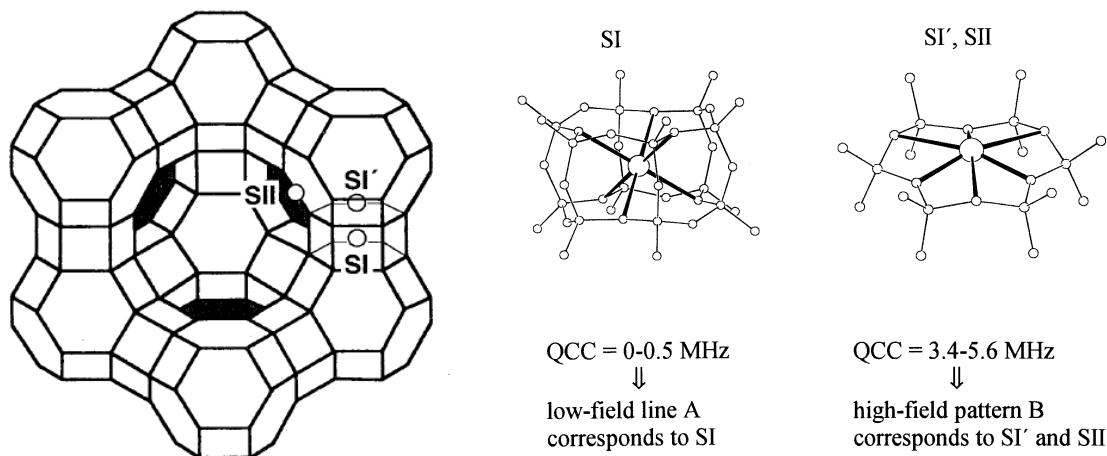


Die Simulation des ^{13}C -CPMAS-NMR-Seitenbandspektrums von Glycin liefert Anisotropien der chemischen Abschirmung von $\Delta\sigma_1 = -67,7 \text{ ppm}$ und $\Delta\sigma_2 = 16,1 \text{ ppm}$ sowie Asymmetrie-Parameter von $\eta_{\text{CSA},1} = 0,9$ und $\eta_{\text{CSA},2} \approx 0$. Diese sehr unterschiedlichen Abschirmparameeter für C1 und C2 (siehe obiges Schema) stimmen sehr gut mit den unterschiedlichen Symmetrien in der Nahstruktur dieser Kohlenstoffatome überein.



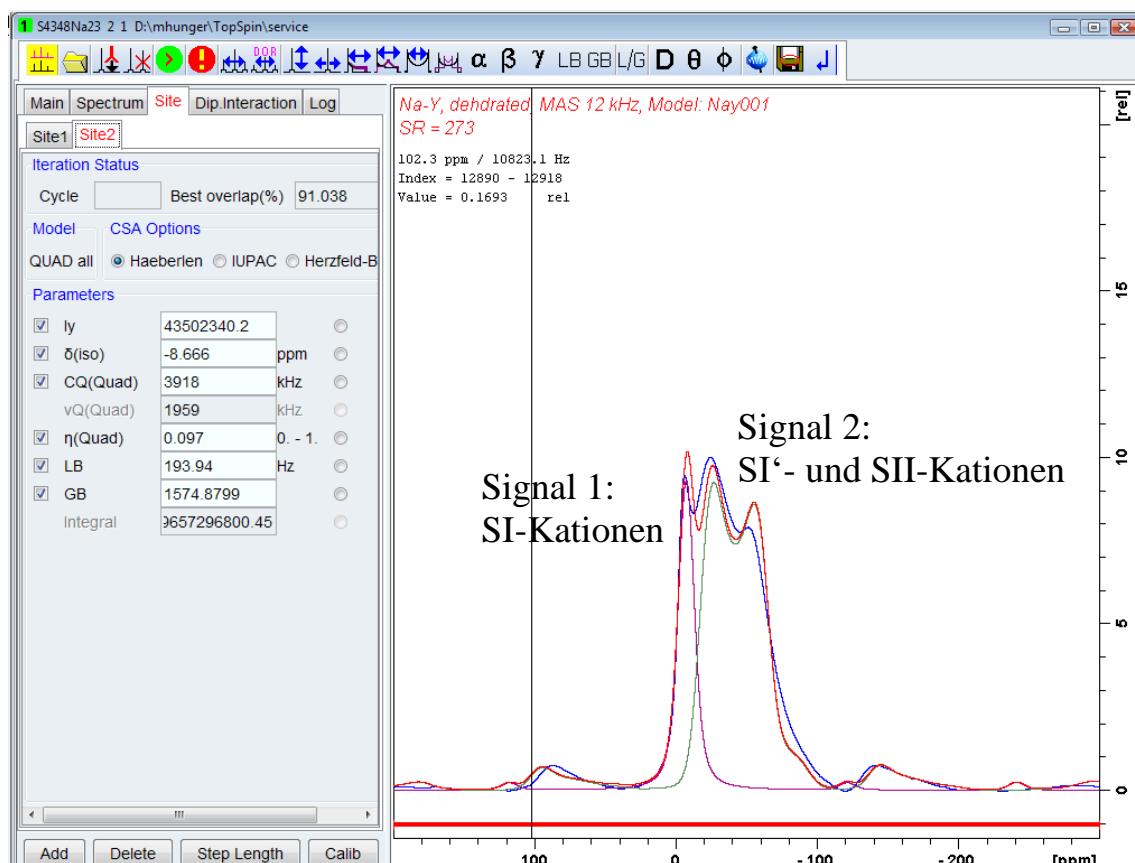
3.4 Untersuchung der Na^+ -Populationen im dehydratisierten Zeolith Na-Y mittels ^{23}Na -MAS-NMR

Im Zeolith Na-Y kompensieren Na^+ -Kationen die negativen Gerüst-Ladungen in der Nahstruktur von Gerüst-Aluminiumatomen (^{23}Na : Spin $I = 3/2$). Diese Na^+ -Kationen können im Zentrum eines hexagonalen Prismas (SI) oder vor einem 6-Ringfenster (SI', SII) lokalisiert sein. Auf diesen kristallographischen Positionen unterliegen die Na^+ -Kationen sehr unterschiedlichen Quadrupol-Wechselwirkungen (QCC: C_q).



Zur Untersuchung der Population der Na^+ -Plätze im dehydratisierten Zeolith Na-Y wurde eine ^{23}Na -MAS-NMR-Messung (^{23}Na : Spin $I = 3/2$) bei $B_0 = 9,4 \text{ T}$ bzw. $\nu_0 = 105,8 \text{ MHz}$, mit Ein-Impuls-Anregung ($\pi/6$) und mit $\nu_{\text{rot}} = 12 \text{ kHz}$ durchgeführt (File S4348Na23, EXPNO 2).

Die Simulation dieses ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrums liefert die Quadrupol-Kopplungskonstanten $C_{Q,1}$ und $C_{Q,2}$ von $0,9 \text{ MHz}$ (SI) und $3,9 \text{ MHz}$ (SI', SII), sowie relative Intensitäten von $I_1 = 29,5 \%$ (SI) und $I_2 = 70,5 \%$ (SI', SII). Diese relativen Intensitäten entsprechen dem Verhältnis der Na^+ -Populationen auf den Kationenpositionen SI bzw. SI'+SII im dehydratisierten Zeolith Na-Y.



4. Literatur

- [Andrew1] E.R. Andrew, A. Jasinski, J. Phys. C 4 (1971) 391.
- [Freude1] D. Freude, Quadrupolar Nuclei in Solid-state Nuclear Magnetic Resonance, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A, Meyers (Ed.), Wiley, New York, Chichester, 2000, pp. 12188-12224.
- [Fraiss1] J. Fraissard, R. Vincent, C. Doremieux, J. Kärger, H. Pfeifer, Application of NMR Methods to Catalysis, in: Catalysis, Science and Technology, J.R. Anderson, M. Boudart (eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996, pp. 1-176.
- [Frydman1] L. Frydman, J.S. Harwood, Isotropic Spectra of Half-integer Quadrupole Spins from Bidimensional Magic-angle Spinning NMR, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 5367.
- [Grimmer1] A.-R. Grimmer, B. Blümich, Introduction to Solid-state NMR, in: Solid-state NMR II – Inorganic Matter, NMR Basic Principles and Progress, Vol. 30, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994, pp. 1-62.
- [Michel1] D. Michel, F. Engelke, NMR Basic Principles and Progress, Vol. 32, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995, pp. 69-125.
- [Pfeifer1] H. Pfeifer, NMR Basic Principles and Progress, Vol. 31, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994, pp. 32-90.
- [Rose1] M.E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum, Wiley, New York, Chichester, 1967.

Anhang 1

Knight-Verschiebung der NMR-Signale von ^{29}Si - und ^{27}Al -Kernen in Nachbarschaft von paramagnetischen Zentren

Hyperfine interactions between unpaired electrons and framework atoms in aluminosilicate sodalites containing paramagnetic Na_4^{3+} clusters: a ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study

G. Engelhardt et al., Chem. Commun., 1996, 729

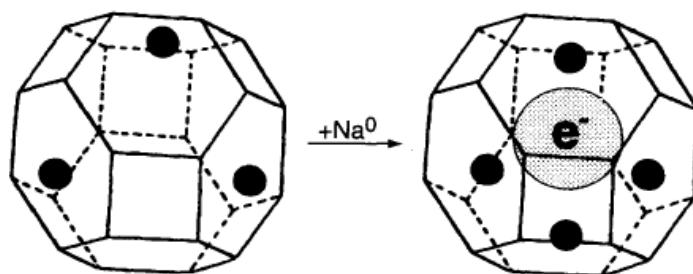


Fig. 1 Sodalite cages containing diamagnetic Na_3^{3+} (left cage) and paramagnetic Na_4^{3+} clusters (right cage). Alternating Si and Al atoms at the vertices of the cage structure are interconnected by oxygen atoms which are omitted for clarity. Black circles represent Na^+ cations located above the centres of the six-rings.

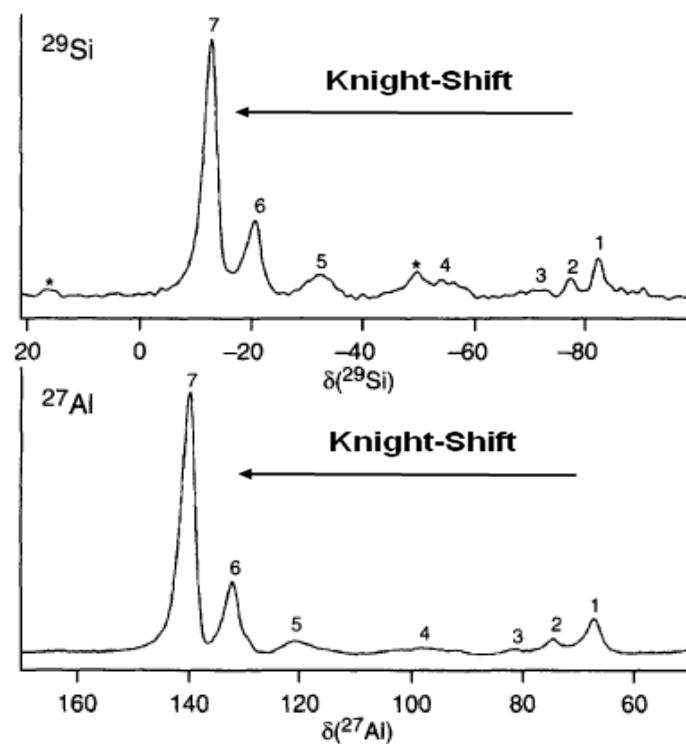
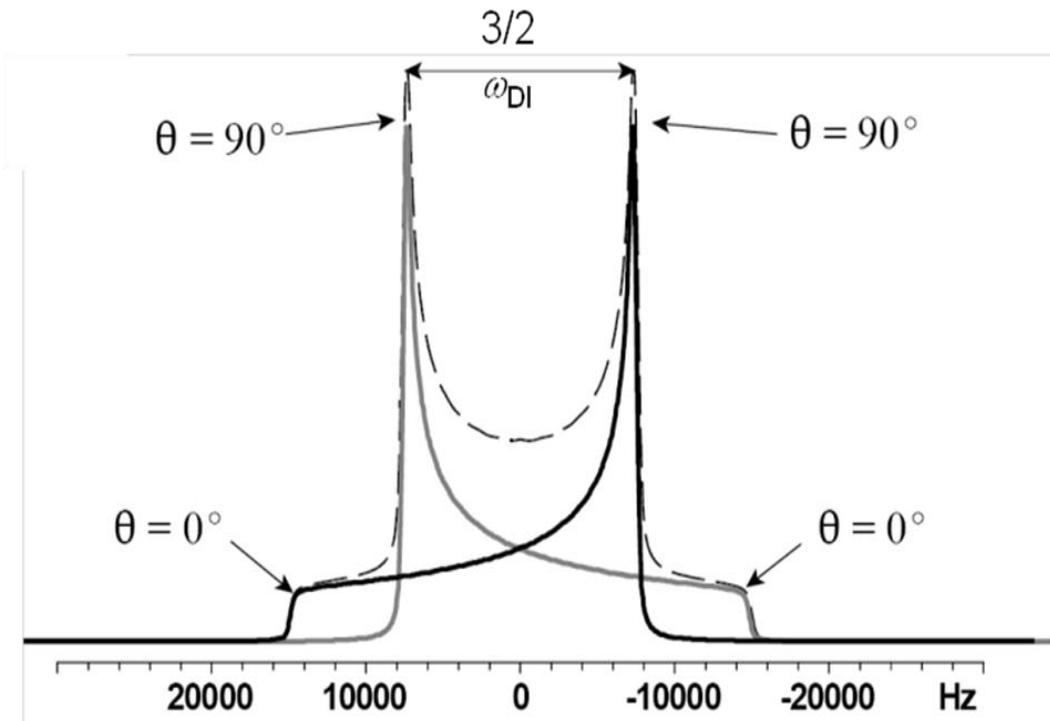


Fig. 2 ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of black sodalite at 295 K. Spinning speeds, pulse widths, pulse delays, and number of scans were 10 kHz, 0.7 μs , 0.5 s, and 400 for ^{27}Al , and 3 kHz, 3 μs , 10 s, and 1000 for ^{29}Si , respectively. * Denotes spinning side bands.

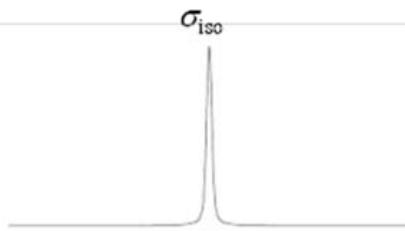
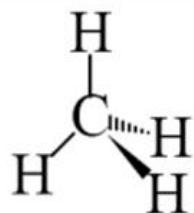
Anhang 2

Aufbau eines Pake-Doublets für Kerne I im gesamten Winkelbereich für β_{ik} und mittels Spiegelung von zwei Tensoren für $m_S = \pm 1/2$ der Nachbarkerne S

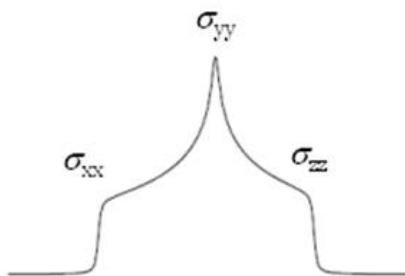
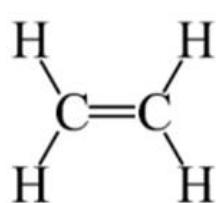


Anhang 3

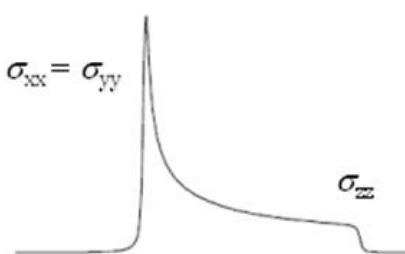
Einfluss der Nahstruktur und lokaler Bindungen auf die Hauptachsenwerte von Abschirmtensoren von ^{13}C -Kernen



bei sphärischer Symmetrie ist die Abschirmung σ_{ii} in allen Richtungen gleich



bei nicht-axialer Symmetrie ist die Abschirmung σ_{ii} in allen Richtungen unterschiedlich



bei axialer Symmetrie ist die Abschirmung σ_{ii} in zwei Richtungen gleich

σ/ppm

→

δ/ppm