

Ein ^{31}P - ^1H -Kerndoppelresonanzexperiment zur „Spinentkopplung“ im Festkörper

B.-D. MOSEL, W. MÜLLER-WARMUTH* und G. W. SCHULZ

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. **23** a, 1224—1225 [1968]; eingegangen am 21. Juni 1968)

Breite Kernresonanzlinien im Festkörper verengen sich, sobald durch molekulare oder atomare Vorgänge genügend rasche Bewegungen der Kernspins auftreten. BLOCH hat schon 1958 gezeigt, daß sich solche Linienverengungen unter Umständen auch künstlich durch Einstrahlung einer zweiten Frequenz erzeugen lassen, die den Einfluß von Nachbarspins mehr oder weniger ausmittelt¹. In einem Experiment an NaF beobachteten SARLES und CORTS die Verengung der ^{23}Na -Linie bei gleichzeitiger Einstrahlung der ^{19}F -Resonanz². Die Hochfrequenzamplitude der Zweitfrequenz reichte aber nicht aus, um den Beitrag der Fluorkerne zum zweiten Moment der Natriumlinie vollständig auszumitteln.

Die vorliegende Notiz beschreibt Doppelresonanzexperimente an CaHPO_4 - und K_2HPO_4 -Pulverproben. Die Phosphor-31-Resonanz wurde dabei als Funktion der Protonenresonanzeinstrahlung beobachtet. Da beide Kerne den Spin 1/2 besitzen, und ein zur Sättigung der Protonenresonanz ausreichendes Hochfrequenzfeld erzeugt werden konnte, liegen die Verhältnisse hier besonders günstig. Hinzu kommt, daß zur Steigerung der Empfindlichkeit ein elektronisches Signalspeichergerät („Computer of Averaging Transients“) eingesetzt werden konnte. Nach einer einfachen Abschätzung liefern die Protonen einen Beitrag von etwa 90% zum gesamten zweiten Moment der Phosphorresonanz. Dieser Anteil sollte sich ausmitteln lassen.

Anschaulich läßt sich der Effekt der Linienverengung durch klassische Argumentation im rotierenden Koordinatensystem verstehen³. Die Phosphorkerne befinden sich im äußeren Magnetfeld $H_z = H_0$ und im lokalen Feld der benachbarten Protonen. Von diesem letzteren ist wegen der Präzessionsbewegung der Protonenspins um die Magnetfeldrichtung nur die z -Komponente $H_{\text{lok},z}$ wirksam. Diese bedingt die Breite der Phosphorlinie. Das Einschalten eines starken, rotierenden Hochfrequenzfeldes in x -Richtung mit Amplitude $H_2 \gg H_{\text{lok}}$ und mit einer Frequenz ω nahe der Protonenresonanzfrequenz ω_H führt zusätzlich zu einer Präzession der Protonen um die Richtung von

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{\gamma_H} (\omega - \omega_H) \vec{e}_z + H_2 \vec{e}_x, \quad (1)$$

mit einer Frequenz

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma_H H_{\text{eff}} = \sqrt{(\gamma_H H_2)^2 + (\omega - \omega_H)^2}. \quad (2)$$

Die Frequenz (2) ist nahe Resonanz viel kleiner als die Resonanzfrequenzen der Protonen ($\omega_H = \gamma_H H_0$) und des Phosphors ($\omega_P = \gamma_P H_0$) und moduliert $H_{\text{lok},z}$.

Der Modulationsgrad ist in Resonanz am größten, weil dann $H_{\text{eff}} = H_2$ in x -Richtung zeigt. In diesem Fall ist das statische lokale Feld ausgemittelt und es verbleiben nur zeitabhängige Anteile, die zu Seitenbändern der Phosphorabsorption in den Abständen $\pm \omega_{\text{eff}}$, $\pm 2 \omega_{\text{eff}}$, $\pm \dots$ führen. Das sieht man aus der Äquivalenz von lokaler Feldmodulation und Frequenzmodulation der Frequenz ω_P .

Die strenge Rechnung führt zum gleichen Ergebnis¹. Insbesondere ergibt sich für das zweite Moment der Phosphorresonanz $(M_2)_P$, das sich aus den Anteilen $(M_2)_{P-P}$ der dipolaren Phosphor-Phosphor-Wechselwirkungen und $(M_2)_{P-H}$ der Phosphor-Protonen-Wechselwirkung zusammensetzt,

$$(M_2)_P = (M_2)_{P-P} + (M_2)_{P-H} \cdot \frac{(\omega - \omega_H)^2}{(\gamma_H H_{\text{eff}})^2}. \quad (3)$$

In die Seitenbänder abgedrängt ist der restliche Betrag von $(M_2)_{P-H}$

$$(M_2)_{P-H} \cdot H_2^2 / H_{\text{eff}}^2 \quad (4a)$$

mit der relativen Intensität

$$\frac{(M_2)_{P-H}}{\gamma_H^2 H_{\text{eff}}^2} \cdot \frac{H_2^2}{H_{\text{eff}}^2}. \quad (4b)$$

Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Die Kernresonanz von Phosphor wurde bei 4,4 MHz beobachtet, die der Protonen bei 10,88 MHz kontinuierlich eingestrahlt. Im Probenkopf standen die beiden Feldspulen senkrecht aufeinander. Das H_2 -Feld wurde in 10 Windungen Kupferrohr erzeugt, die zur Unterbringung der Nachweisspule in der Mitte unterteilt waren. Wasserkühlung erfolgte im Kupferrohr und in den Metallwänden des Probenkopfes. Die Hochfrequenzleistung, die zur Erzeugung von H_2 maximal zur Verfügung stand, wurde kalorimetrisch zu 180 Watt bestimmt. Sie wurde einem Meßsender mit nachgeschaltetem Selbstbau-Leistungssender entnommen. Besondere Maßnahmen waren zur Entkopplung der beiden Frequenzen erforderlich.

Abb. 1 zeigt die ^{31}P -Resonanz von CaHPO_4 ohne und mit H_2 -Einstrahlung. Diese Kernresonanzkurven

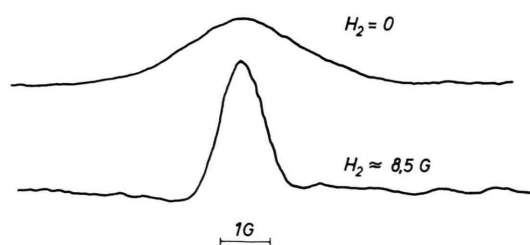


Abb. 1. ^{31}P -Kernresonanz in CaHPO_4 -Pulver ohne und mit Einstrahlung der Protonenresonanzfrequenz.

* EURATOM CCR Ispra/Italien und MPI für Chemie.

¹ F. BLOCH, Phys. Rev. **111**, 841 [1958].

² L. R. SARLES u. R. M. CORTS, Phys. Rev. **111**, 853 [1958].

³ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, At the Clarendon Press, Oxford 1961.



wurden durch Integration der im "Computer of Averaging Transients" nach 20 Signaldurchgängen gespeicherten Ableitungskurven der Phosphorabsorption erhalten. Für die gespeicherte Information wurde ein für die verschiedensten Anwendungen brauchbares elektronisches Rechenmaschinen-Programm ausgearbeitet, das die Parameter der Spektren, wie z. B. relative Intensität und zweites Moment, liefert. Die Rechenmaschine ermittelt darüber hinaus die Nulllinie, integriert und zeichnet das Ergebnis. Durch die Integration wird das Rauschen nochmals ausgemittelt.

Die Abhängigkeit des beobachteten zweiten Momentes von $\omega - \omega_H$ und von H_2 ist in den Abb. 2 und 3

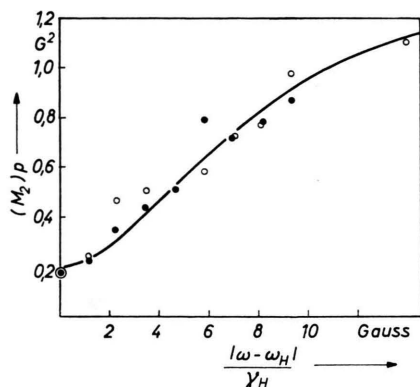


Abb. 2. Zweites Moment der ^{31}P -Resonanz als Funktion der Protonenresonanzfrequenz, $H_2 = 7,7$ Gauss. Dunkle Kreise: Meßpunkte für $\omega > \omega_H$, offene Kreise: $\omega < \omega_H$. Kurvenzug nach Gl. (3) gezeichnet.

dargestellt. Die Meßpunkte in Abb. 2 lassen sich durch Gl. (3) mit $H_2 = 7,7$ Gauss und einem konstanten Anteil von $0,2 \text{ Gauss}^2$ beschreiben (gezeichnete Kurvenverlauf). Dieser konstante Anteil ist noch etwas größer als $(M_2)_{\text{P-P}}$, da nach Abb. 3 die vollständige Ausmittlung bei $7,7$ Gauss noch nicht erreicht ist.

Aus Abb. 3 erkennt man, daß die Bedingung

$$H_2^2 \gg (M_2)_{\text{P-H}}$$

Das Kernquadrupolresonanz-Spektrum des Oktachlorpropans ($\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$)

WERNER ZEIL und BERNHARD HAAS

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1225–1226 [1968]; eingegangen am 12. Juni 1968)

In der vorliegenden Untersuchung sollte festgestellt werden, ob Chloratome in einer CCl_2 -Gruppe andere Kernquadrupolresonanz-Signale liefern als in einer CCl_3 -Gruppe. Dies konnte man zunächst annehmen, da die analogen Protonenresonanz-Signale in der Kern-

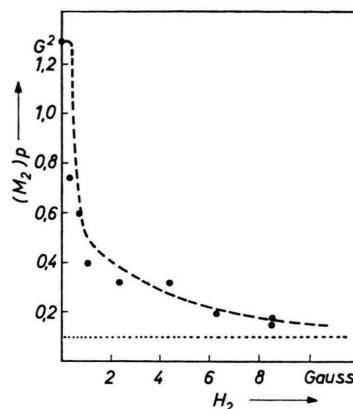


Abb. 3. Zweites Moment der ^{31}P -Resonanz in Abhängigkeit der Amplitude H_2 , $\omega = \omega_H$.

zur Herausdrängung der „Seitenlinien“ schon bei kleinen H_2 erfüllt ist: $(M_2)_\text{P}$ verringert sich anfangs sehr rasch. Die nachfolgende langsamere Abnahme, die genähert proportional H_2^2 gegen einen Grenzwert erfolgt, zeigt die „Sättigung“ der Protonenresonanz an. Die zu Gl. (3) führenden Überlegungen gelten ja nur für $H_2^2 \gg (M_2)_\text{H} \approx 7,9 \text{ G}^2$.

Trotz intensiver Suche wurden keine Seitenbänder gefunden. Es wurde insbesondere im Bereich um $H_2 \approx 2 \text{ Gauss}$ gesucht, weil man hier nach Abb. 3 eine klare Trennung von der verbleibenden Zentrallinie erwartete und andererseits die Intensität nach Gl. (4b) noch nicht allzu klein sein sollte. Die Flächen unter den Resonanzkurven blieben im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert.

Für CaHPO_4 erhält man nach Abb. 2 und 3 folgendes Ergebnis:

$$(M_2)_{\text{P-P}} = 0,1 \text{ G}^2 \quad \text{und} \quad (M_2)_{\text{P-H}} = 1,2 \text{ G}^2.$$

K_2HPO_4 zeigte ein ähnliches Verhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe zur Beschaffung des "Time Averaging Computer" zu besonderem Dank verpflichtet.

magnetischen Resonanz-Spektroskopie verschieden sind und andererseits z. B. Propan — wie aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen hervorgeht — einwandfrei ein permanentes Dipolmoment besitzt.

Es liegen eine Reihe von Messungen der Kernquadrupolkopplungskonstanten an chlorierten Propanen vor^{1,2}, jedoch ist gerade das für diese Fragestellung besonders interessante Oktachlorpropan bisher noch nicht untersucht worden. Wir haben aus diesem Grunde die Kernquadrupolresonanz-Spektren dieser Verbindung** mit unserem selbst gebauten Kernquadrupolresonanz-Spektrometer aufgenommen³.

* Gültige Anschrift: 75 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35.

** Die Substanz wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. F. KORTE (Shell Grundlagenforschungs-Institut Schloß Birlinghoven, jetzt Universität Bonn) zur Verfügung gestellt.

¹ R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **20**, 1170 [1952]; J. Phys. Chem. **57**, 497 [1953].

² H. O. HOOPER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **33**, 336 [1960]

³ A. SCHMITT, J. MENNICKE u. W. ZEIL, unveröffentlicht; siehe auch W. ZEIL u. B. HAAS, Z. Naturforsch. **22 a**, 2012 [1967]