

Ist ^{91}Zr -Festkörper-Kernresonanzspektroskopie praktikabel?

P. Hartmann und G. Scheler

Institut für Optik und Quantenelektronik der Friedrich-Schiller-Universität,
Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena

Z. Naturforsch. **50a**, 90–94 (1995); received September 26, 1994

Herrn Prof. W. Müller-Warmuth zum 65. Geburtstag gewidmet

Is solid state ^{91}Zr NMR feasible?

^{91}Zr solid state NMR spectra have been observed for samples possessing different zirconium local-site environments (e.g. phosphates, fluorides). Depending on the quadrupole coupling, different NMR experiments have been utilized. In case of weak quadrupole coupling, magic angle spinning (MAS) is suitable. Otherwise, spin echo techniques are necessary to overcome "acoustic ringing" and receiver dead-time limitations. Using the step echo method, the detection of the very broad ^{91}Zr signals is not limited by non-uniform spectral excitation. The obtained ^{91}Zr chemical shifts range from –246 ppm to 208 ppm, the quadrupole coupling frequencies from 50 kHz to 2.7 MHz.

Key words: Solid state NMR; Zirconium-91; MAS; Spin echo; Acoustic ringing.

1. Einleitung

Zirkoniumhaltige Werkstoffe, wie z. B. Zirkonium-oxidkeramiken und zirkoniumdotierte Phosphatglas-keramiken haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Während die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie an „gebräuchlichen“ Kernen (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si) seit Jahren erfolgreich zur Strukturaufklärung im Festkörper angewandt wird, sind NMR-Untersuchungen am Zirkonium-91-Kern nur in eng begrenztem Umfang bekannt [1–5]. Die Ursache dafür ist neben der geringen Empfindlichkeit (Häufigkeit des Isotops = 11,23%; relative Empfindlichkeit = $9,48 \cdot 10^{-3}$), vor allem im starken Kernquadrupolmoment des Zirkonium-91-Kerns ($-0.21 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ [6]) zu sehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Realisierbarkeit von ^{91}Zr -Festkörper-NMR-Experimenten in Abhängigkeit von der Stärke der Quadrupolwechselwirkung (QWW) zu prüfen und durch die Untersuchung einer Reihe kristalliner Zirkoniumverbindungen mit deutlich verschiedener Zirkoniumnahstruktur die Wertebereiche der isotropen chemischen Verschiebung (δ_{iso}) und der Quadrupolkopplungsfrequenz (v_Q) einzugrenzen.

Reprint requests to Prof. G. Scheler.

2. Auswahl und Durchführung der ^{91}Zr -NMR-Experimente

Bedingt durch das geringe gyromagnetische Verhältnis bzw. die daraus resultierende niedrige Resonanzfrequenz des ^{91}Zr -Kerns wird die Spektrenaufnahme in hohem Maße durch „acoustic ringing“-Effekte beeinträchtigt. Mit kommerziellen Meßköpfen (Arbeitsfrequenz $v_0 = 37 \text{ MHz}$ bei $B_0 = 9,39 \text{ T}$) werden typischerweise intensive phasenstabile Störspannungen innerhalb eines Zeitraumes von ca. $100 \mu\text{s}$ beobachtet. Für die Aufnahme von ^{91}Zr -Festkörper-spektren ist es so unumgänglich, diese durch „acoustic ringing“ verursachten Störungen zu unterdrücken. Neben der Anwendung verschiedener Pulssequenzen [7, 8] hat sich dabei insbesondere der Einsatz einer NMR-Probenspule aus spezieller Litze bewährt [9, 10]. Für Litzen mit Einzeldrahtstärken (d) von $d < 2\pi \cdot c/\omega_0$ (c = Schallgeschwindigkeit im Draht, ω_0 = Resonanzfrequenz des ^{91}Zr -Kerns) ist im Vergleich zum „Normaldraht“ ($d = 1 \text{ mm AgCu}$) eine Reduzierung der Amplitude des „acoustic ringing“ um einen Faktor 10^{-3} bis 10^{-4} möglich.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Zirkonium-91-Kerns ist für die Realisierung eines NMR-Experiments auch die minimale Spindichte in einer Probe von entscheidender Bedeutung. In Abhängigkeit von der Dynamik des eingesetzten A/D-Wandlers sowie des verwendeten Meßkopfes kann diese Grenz-

0932-0784 / 95 / 0100-0090 \$ 06.00 © – Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72027 Tübingen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

konzentration mit Hilfe einer Eichprobe (bekannter Spindichte) für jedes Spektrometer abgeschätzt werden.

Die Frage, welches NMR-Experiment das geeignete ist, kann nicht allgemeingültig beantwortet werden. In Abhängigkeit von der Stärke der Quadrupolwechselwirkung bzw. dem jeweiligen Verhältnis v_Q/v_0 ($v_Q = 3/20 \cdot e^2 q Q/h$ = Quadrupolkopplungsfrequenz; v_0 = NMR-Resonanzfrequenz) erwies es sich als notwendig, verschiedene Experimente (auch in Kombination) durchzuführen. Bei Verbindungen mit schwacher Quadrupolwechselwirkung (die durch Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung verursachten Linienverbreiterungen sind kleiner als die dreifache maximale Probenrotationsfrequenz) konnte das spektrale Auflösungsvermögen mit der Methode der Probenrotation um den magischen Winkel (MAS) gesteigert werden. Die Auswertung von Zentral- und Satellitenübergängen ermöglicht eine sichere Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung δ_{iso} und der Parameter des EFG-Tensors (Tensor des elektrischen Feldgradianten) [11, 12].

Für den Fall, daß die durch Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung verursachten MAS-Restlinienbreiten deutlich größer als die maximal realisierbaren Probenrotationsfrequenzen sind, ist die Anwendung der Probenrotation um den magischen Winkel nicht mehr zweckmäßig. Eine direkte Aufnahme des freien Induktionsabfalles (FID) der statischen Probe scheitert wegen der unumgänglichen Empfängertotzeit (Empfängertotzeit und FID sind in der gleichen Größenordnung) aus. Zur Minimierung von Totzeiteffekten wurde bei diesen Proben eine Hahn-Echo-Sequenz mit Phasenzyklus angewandt [13]. Ist die durch QWW 2. Ordnung verursachte Linienverbreiterung allerdings größer als die maximale Anregungsbreite des Echoexperiments, ist eine verfälschungsfreie Spektrenakkumulation mit nur einem Echoexperiment unmöglich. In diesen Fällen sehr starker Quadrupolwechselwirkung hat sich eine schrittweise Spektrenaufnahme bewährt (Step-Echo). Beim Step-Echo-Verfahren werden über den gesamten „interessanten“ Spektralbereich Echo-Experimente mit stufenweise variablem Offset durchgeführt und im Speicher aufsummiert. Mit dieser Methode ist auch im Falle extrem starker Quadrupolverbreiterung eine Spektrenaufnahme realisierbar. Eine geringe Verfälschung des Summenspektrums allerdings ist, insbesondere in den Übergangsbereichen, praktisch unvermeidbar.

Die vorliegenden Messungen wurden an einem Bruker AMX 400 Spektrometer sowie an einem Eigenbauspektrometer ($B_0 = 6,13$ T) mit Eigenbaumeßköpfen (statisch und MAS) durchgeführt. Die typische $\pi/2$ Pulslänge betrug etwa 2,5 μs . Für die Echoexperimente wurde die Refokusierungszeit (Ech- τ), je nach verwendetem Meßkopf, im Bereich von 20 ms bis 100 ms variiert. Die Experimenteniederholzeiten wurden zwischen 100 ms und 2 s gewählt. Die angegebenen ^{91}Zr -Verschiebungen beziehen sich auf eine Lösung von Cp_2ZrBr_2 in Tetrahydrofuran [14].

Alle untersuchten Proben wurden nach der Präparation röntgenographisch charakterisiert.

3. Ergebnisse der ^{91}Zr -NMR-Messungen

Abbildung 1 zeigt das ^{91}Zr -MAS-Spektrum von kristallinem Bariumzirkonat mit Perovskite-Struktur (kubisch raumzentriert). Neben dem Zentralübergang sind im Spektrum auch die ($\pm 3/2$, $\pm 1/2$)-Satellitenübergänge deutlich aufgelöst. Bedingt durch eine hochsymmetrische Zirkoniumnahstruktur zeigt diese Probe nur eine schwache Quadrupolkopplung ($v_0 = 50$ kHz). Aus dem Verlauf der Seitenbandintensitäten ist ersichtlich, daß der EFG-Tensor in dieser Probe einer gewissen Verteilung unterliegt. Verantwortlich dafür dürften geringfügige Variationen in der Zirkoniumnahstruktur sein.

Ein typisches Spin-Echo-Spektrum ist in Abb. 2 dargestellt. Es handelt sich bei dieser Probe um kristallines Natriumzirkoniumphosphat, welches herstel-

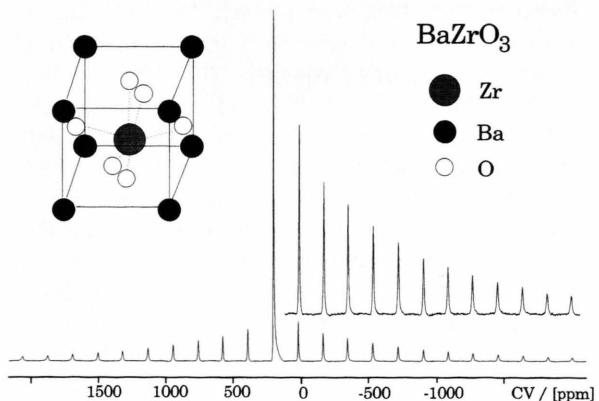


Abb. 1. ^{91}Zr -MAS-Spektrum von Bariumzirkonat BaZrO_3 (Probenrotationsfrequenz $v_r = 14$ kHz; $B_0 = 9,395$ T; 100 000 scans (500 ms)).

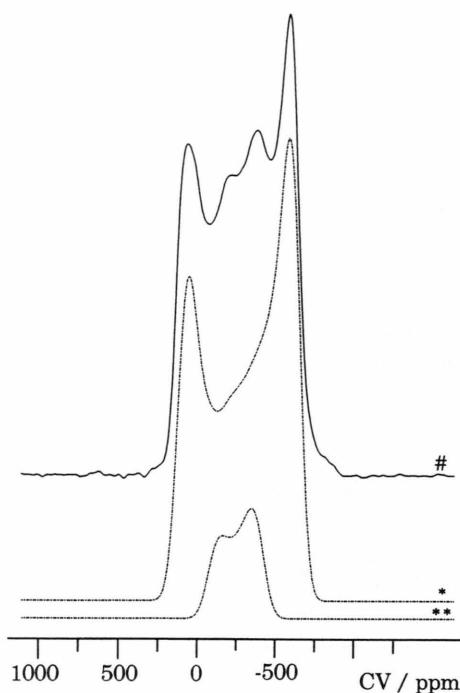


Abb. 2. ^{91}Zr -Echo-Spektrum von Natriumzirkoniumphosphat $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, herstellungsbedingt verunreinigt mit $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($B_0 = 9,395 \text{ T}$; 100 000 scans (1 s)); experimentelles Spektrum (#); simulierte Einzellinien von $\text{Na Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (*) und $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (**)

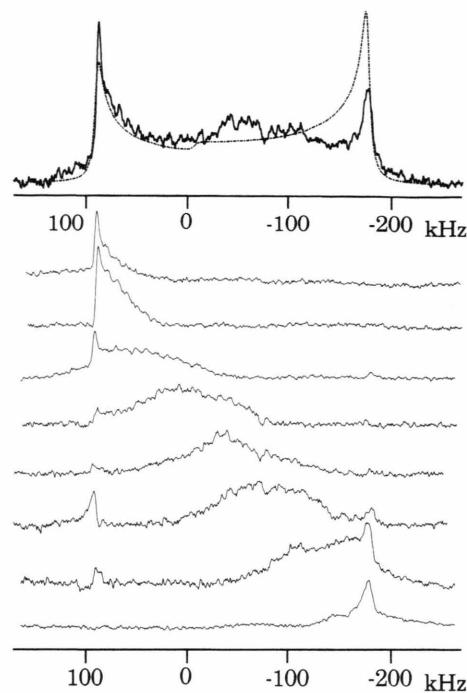


Abb. 3. ^{91}Zr -Step-Echo-Spektrum von Cäsiumhexafluorozirkonat Cs_2ZrF_6 ($B_0 = 9,395 \text{ T}$; Offset-Schrittweite = 50 kHz; 100 000 scans (500 ms) pro Schritt). (Simulierte Summenspektrum gestrichelt dargestellt).

lungsbedingt durch eine Fremdphase $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ verunreinigt ist. Im Spektrum sind die Polstellen der Quadrupolpulvermuster beider Phasen deutlich aufgelöst, so daß eine sichere quantitative Auswertung möglich ist. Durch eine Fitanalyse konnte der Anteil der Verunreinigung am gesamten Zirkonium der Probe zu 13% bestimmt werden. Die Differenz der isotropen Verschiebungswerte beträgt 44 ppm, die der Quadrupolkopplungsfrequenzen 305 kHz.

Als ein Beispiel für die Anwendung des Step-Echo-Verfahrens ist in Abb. 3 das Spektrum von kristallinem Cäsiumhexafluorozirkonat zu sehen. Das ^{91}Zr -Spektrum dieser Probe wurde aus acht Echo-Spektren mit variablem Offset aufsummiert. Der Offset zwischen den Einzelexperimenten wurde so gewählt, daß eine weitestgehend lineare Anregung realisiert werden konnte. Deutlich ist in den Einzelspektren die Lage der Hochfrequenzeinstrahlung und das Anregungsprofil sichtbar. Trotz einer Linienbreite von ca. 300 kHz sind die Parameter des EFG-Tensors sowie die isotrope chemische Verschiebung dieser Verbindung noch mit akzeptabler Genauigkeit bestimmbar.

Tab. 1. Isotrope ^{91}Zr chemische Verschiebungen und Quadrupolkopplungsparameter ausgewählter Zirkoniumverbindungen, gewonnen durch Linienfitanalyse bzw. Spektrensimulation.

Probe	v_Q [kHz]	η	δ_{iso} [ppm]	Experiment
Cs_2ZrF_6	2682 ± 200	$0 \pm 0,2$	-191 ± 50	Step-Echo
Li_2ZrF_2	1481 ± 50	$0 \pm 0,1$	-246 ± 10	Echo/Step-Echo
BaZrO_3	50 ± 20	$1 - 0,3$	208 ± 1	MAS
SrZrO_3	678 ± 50	$0,6 \pm 0,1$	196 ± 2	MAS/Echo
CaZrO_3	1288 ± 200	$0,5 \pm 0,3$	-77 ± 60	Echo
$\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$	318 ± 50	$0,9 \pm 0,1$	-166 ± 5	MAS/Echo
$\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$	1591 ± 50	$0,2 \pm 0,1$	-133 ± 10	Step-Echo
$\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$	637 ± 50	$0 + 0,2$	-167 ± 5	MAS/Echo
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	848 ± 20	$0 + 0,1$	-151 ± 5	MAS/Echo

In Tabelle 1 sind die NMR-Parameter ausgewählter Zirkoniumverbindungen zusammengestellt. Die Bestimmung der Parameter v_Q und η_Q (η_Q = Asymmetrieparameter des EFG-Tensors) sowie der isotropen chemischen Verschiebung erfolgte durch Computersimulation unter der Annahme vernachlässigbarer ^{91}Zr -Verschiebungsanisotropien. In stärkerem Maße als in MAS-Experimenten könnten bei statischen Ex-

perimenten nicht berücksichtigte Verschiebungsanisotropien zu systematischen Fehlern bei der Spektrensimulation führen.

In Abhängigkeit von der Symmetrie der Zirkoniumnahstruktur überstreichen die gemessenen Quadrupolkopplungsfrequenzen einen Bereich von einigen zehn kHz bis zu einigen MHz. Dabei zeigt es sich, daß Quadrupolkopplungsfrequenzen oberhalb etwa 1 MHz bevorzugt auftreten.

Die isotropen ^{91}Zr -Verschiebungswerte variieren, abhängig von der 1. Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms, relativ stark. Für strukturell ähnliche Verbindungen werden dabei meist auch vergleichbare isotrope Verschiebungen gemessen. Im Gegensatz zum isotropen Mittelwert ist die Bestimmung der Hauptachsenwerte des ^{91}Zr -Verschiebungstensors in den meisten Fällen nicht möglich, so daß über die Größenordnung der ^{91}Zr -Verschiebungsanisotropien keine gesicherten Erkenntnisse vorliegen.

4. Diskussion

Bedingt durch die geringe relative Empfindlichkeit des Zirkonium-91-Kerns ist der zeitliche Aufwand für Festkörper-NMR-Experimente sehr erheblich. Bei der Untersuchung schwach zirkoniumhaltiger Verbindungen muß zudem die relativ hohe Mindestspindichte berücksichtigt werden. Eine wichtige Voraussetzung für Aufnahmen unverfälschter ^{91}Zr -Spektren ist die wirkungsvolle Unterdrückung von „acoustic ringing“. Für den Fall schwacher Quadrupolkopplung (Quadrupolkopplungsfrequenzen bis etwa 1 MHz) ist die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren mit Hilfe klassischer NMR-Experimente (MAS, Echo) problemlos möglich. Bei stärkerer Quadrupolkopplung ist die Spektrenaufnahme nur noch stufenweise realisierbar. Trotz der bei diesem Step-Echo-Verfahren auftretenden Intensitätsverfälschungen ist die Auswertung der Spektren (durch Simulation bzw. Fit) in den meisten Fällen unproblematisch.

Die Linienverbreiterung der ^{91}Zr -Ruhespektren durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist im Vergleich zur Quadrupolverbreiterung gering. Diese Tatsache ermöglicht eine vergleichsweise sichere Bestimmung der Parameter des EFG-Tensors und der isotropen chemischen Verschiebung auch in nicht MAS-Experimenten.

Die für die meisten Verbindungen beobachtete starke Quadrupolwechselwirkung erschwert einerseits die Aufnahmen von ^{91}Zr -Spektren erheblich, andererseits ermöglicht die Auswertung des EFG-Tensors den Nachweis selbst geringer Unterschiede in der Symmetrie der Zirkoniumnahstruktur. So ist es insbesondere möglich, Verteilungen in der Nahstruktur des untersuchten Zirkoniumatoms zu detektieren.

Wie für einen „schweren“ Kern erwartet, variieren die gefundenen isotropen Verschiebungswerte über einen weiten Bereich von etwa 500 ppm. Berücksichtigt man die für die einzelnen Verbindungsklassen gefundenen isotropen Verschiebungswerte, besteht die Hoffnung, mit Hilfe dieses Parameters Informationen über die 1. und 2. Koordinationssphäre von Zirkoniumatomen in strukturell unbekannten Festkörpern zu gewinnen.

Insgesamt erweist sich die Zirkonium-91-Kernresonanzspektroskopie am Festkörper als durchaus praktikable Untersuchungsmethode. Eine wesentliche Voraussetzung für die strukturanalytische Anwendung dieser Methode allerdings ist die Erweiterung der Datenbasis von isotropen chemischen Verschiebungen und gegebenenfalls von Verschiebungsanisotropien verschiedener Strukturmotive.

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Dr. U. Sternberg und Dr. P. Losso danken wir für die Bereitstellung des Quadrupolfitprogramms. Für die Präparation der Zirkoniumverbindungen danken wir Herrn Dr. M. Müller und Herrn Dr. S. Barth.

- [1] J. S. Hartmann, F. P. Koffyberg u. J. A. Ripmeester, *J. Magn. Reson.* **91**, 400 (1991).
- [2] T. J. Bastow, M. E. Smith u. S. N. Stuart, *Chem. Phys. Letters* **191**, 1 (1992).
- [3] P. Hartmann, G. Scheler u. F. Perner, " ^{91}Zr -NMR-Investigations of Zirconium Compounds", 26. Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Athen 1992.
- [4] T. J. Bastow u. M. E. Smith, *Solid State NMR* **1**, 165 (1992).
- [5] O. J. Zogal, B. Nowak u. K. Niedzwiedz, *Solid State Comm.*, Vol. **80**, No. 8, 601 (1991).
- [6] S. Buettgenbach, R. Dicke, H. Gebauer, R. Kuhnen u. F. Traber, *Z. Physik A* **286**, 125 (1978).
- [7] R. Goc u. D. Fiat, *J. Magn. Reson.* **70**, 295 (1986).
- [8] S. Zhang, X. Wu u. M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. **173**, 481 (1990).
- [9] W. G. Clark, *Ref. Sci. Instrum.* **35**, 316 (1964).
- [10] M. L. Buess u. G. L. Petersen, *Rev. Sci. Instr.* **49**, 1151 (1978).
- [11] A. Samoson, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 29 (1985).
- [12] C. Jäger, *J. Magn. Reson.* **99**, 353 (1992).
- [13] A. C. Kunwar, G. L. Turner u. E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **69**, 124 (1986).
- [14] B. G. Sayer, N. Hao, G. Denes, D. G. Bickley u. M. J. McGlinchey, *Inorganica Chimica Acta* **48**, 53 (1981).