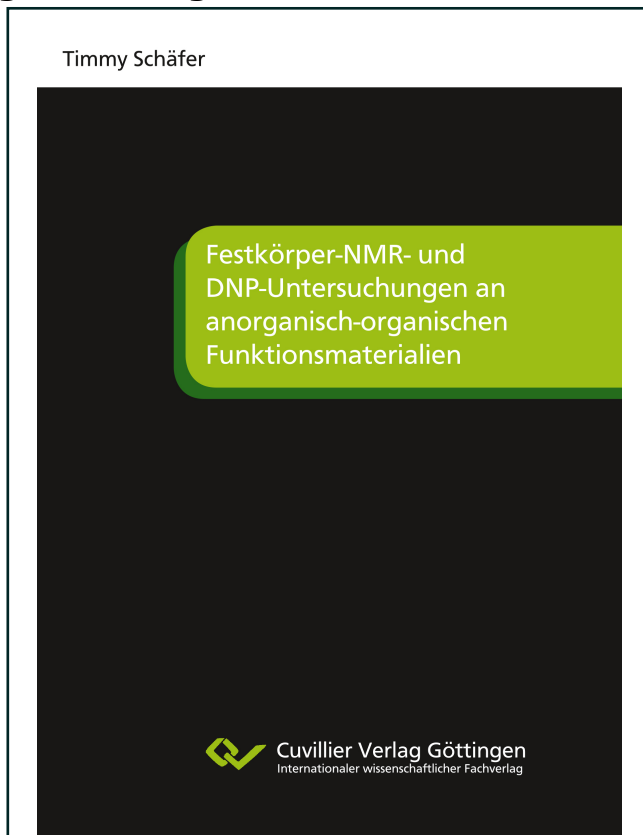




Timmy Schäfer (Autor)
**Festkörper-NMR- und DNP-Untersuchungen an
anorganisch-organischen Funktionsmaterialien**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8427>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

Polymere Werkstoffe sind aus unserem Alltagsleben nicht mehr wegzudenken. Sie besitzen spezifische Eigenschaften, die je nach Anwendungsgebiet speziell designt werden können. Bei der aktuellen Klimaumstrukturierung und dem gesteigerten Umweltbewusstsein werden mehr denn je biologisch abbaubare und natürlich verfügbare Alternativen zu vielen Kunststoffen und Funktionsmaterialien gesucht. Aus diesem Grund wird verstärkt an Cellulose- und Papiermaterialien geforscht, um diese für spezielle Anwendungen zu entwerfen und so Kunststoffe zu ersetzen. Cellulose ist ein Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Erde. Es ist ein kostengünstiges, regeneratives und nahezu unerschöpfliches synthetisches Polymer mit Routineanwendungen z.B. in seiner Pulverform als Tablettenbindemittel oder Füllstoff. Es ist chemisch und mechanisch stabil, sowie unter physiologischen Bedingungen unlöslich.[1]

Neben Funktionsmaterialien auf Papier- oder Cellulosebasis sind funktionale Hybridfilme von großem Interesse. Diese bieten hervorragende elektrische, magnetische oder optische Eigenschaften[2][3][4][5][6] und können auf der Basis von Nanopartikeln mit typischen Größen im Bereich von 120-350 nm abgeleitet werden, welche aus kostengünstigen Bottom-up-Ansätzen erhalten werden. Mittels Bottom-up-Ansätzen können z.B. Materialien mit optischen Eigenschaften gewonnen werden, die sich in schillernden Farben durch Bragg-Beugung des sichtbaren Lichts zeigt.[7][8][9][10] Darüber hinaus können solche künstlich hergestellten kolloidalen Kristalle mit spezifischen Funktionalitäten versehen werden, wodurch Materialien mit einer Vielzahl von möglichen Anwendungen erhalten werden.[11] So erhält man, durch eine Funktionalisierung mit auf äußere Einflüsse wie z.B. pH Änderungen ansprechende Polymere, reversibel umschaltbare Polymeropale, die für verschiedene optische Sensoranwendungen eingesetzt werden können.[12][13][14][15][16] Über das sogenannte Schmelz-Scher-Organisationsverfahren können (hybride) kolloidale Kristallfilme für verschiedene Anwendungen hergestellt werden.[16][17][18] Für dieses Verfahren wird eine komplexe Kern-Schale Partikelarchitektur benötigt, die aus einem starren, festen Kern und einer weichen Schale besteht.

Um ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von funktionalisierten Cellulosematerialien und von funktionellen Hybridfilmen, zu erhalten, ist eine strukturelle Charakterisierung auf molekularer oder atomarer Ebene erforderlich. Das Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung ist für ein maßgeschneidertes Design für spezielle Anwendungen von enormer Bedeutung, wofür eine geeignete Analytik etabliert werden muss. Aufgrund der komplexen ungeordneten Strukturen von Cellulose- und Papiermaterialien,[19] sowie von Polymer Hybrid Nanopartikeln für Hybridfilme werden analytische Techniken benötigt, um die lokalen Umgebungen innerhalb des Materials zu untersuchen.

An dieser Stelle stellt die Festkörper-NMR-Spektroskopie (ssNMR-Spektroskopie) eine wichtige analytische Technik dar, wobei jedoch die Anwendbarkeit aufgrund ihrer geringen Eigenempfindlichkeit in der Regel auf Systeme mit großen spezifischen Oberflächen ($>>30 \text{ m}^2/\text{g}$) beschränkt ist.[20] Das zeigt sich zum Beispiel bei der Charakterisierung von Polymer Kern-Schale Partikeln, die typischerweise einen Durchmesser von 200-300 nm aufweisen. Solche Partikel enthalten oft nur einen geringen Anteil an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, deren Nachweis mittels konventioneller ssNMR-Spektroskopie schwierig ist wie in der Vergangenheit gezeigt wurde.[21] Darüber hinaus können aus diesen Messungen keine Informationen über die Struktur der Polymerschale abgeleitet werden, da bei ^1H - ^{13}C CP MAS Experimenten das Spektrum von den Signalen des Polymerkerns dominiert wird.[22]

Um Systeme mit spezifischen Oberflächen von $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mit geringer Oberflächenfunktionalisierung zugänglich zu machen, ist es erforderlich, die ssNMR-Spektroskopie mit dynamischer Kernspinpolarisation (DNP) zu kombinieren,[23][24][25] was in der vorliegenden Arbeit realisiert wird. Die oberflächenverstärkte dynamische Kernspinpolarisation bei hohen Magnetfeldern ist eine leistungsfähige Technik, um Systeme mit kleiner spezifischer Oberfläche oder geringer Oberflächenfunktionalisierung zugänglich zu machen.[24][25] Dabei wird eine Kernspinpolarisation weit vom thermischen Gleichgewicht erzeugt. Hierfür wird Elektronenspinpolarisation von stabilen Radikalen als Polarisationsquelle verwendet.[23][26][27][28] Dies ermöglicht die schnelle Charakterisierung von Polymerhybridmaterialien und von funktionellen Trägermaterialien.[29] Darüber hinaus kann durch Variation der Polarisationsmatrix die selektive Signalverstärkung gesteuert werden.[30] Somit wird die Charakterisierung von funktionellen Cellulose- und Papiermaterialien durch Unterdrückung von Signalen der Bulkphase, sowie die Charakterisierung der Oberflächenfunktionalisierung und der Schalenstruktur von Polymerhybridnanopartikeln möglich.

Neben Cellulose basierenden Materialien sowie Polymerhybridmaterialien sind Duroplaste auf Epoxidbasis von großem Interesse. Sie weisen hervorragende physikalische Eigenschaften auf, die es ihnen ermöglichen, als Hochleistungswerkstoffe für Anwendungen beispielsweise in der Automobilindustrie oder sogar in der Luft- und Raumfahrt zu fungieren.[31] Zu den Eigenschaften von Duroplasten zählt eine geringe Aushärtungsschrumpfung, hohe Beständigkeit gegen Korrosion und Chemikalien, eine hohe thermische Stabilität, ein gutes elektrisches Isolationsverhalten und eine gute Kompatibilität mit vielen anderen Materialien. Darüber hinaus werden bei der Aushärtung keine flüchtigen Stoffe freigesetzt.[31][32][33]

Eine ungehärtete Epoxidharzformulierung besteht typischerweise aus mindestens zwei Hauptkomponenten. Die erste Komponente ist das Epoxidharz, welches reaktive Epoxidgruppen enthält, die unter Verwendung einer zweiten Komponente, dem sogenannten Härter, durch eine Polyadditionsreaktion ausgehärtet werden können. Kommerzielle Epoxidharze enthalten zwei oder mehr Epoxidgruppen pro Molekül, während kommerzielle Härter oftmals zwei oder vier reaktive

Gruppen pro Molekül aufweisen.[34] Darüber hinaus beinhalten viele Duroplaste zusätzliche Flammenschutzkomponenten. Aufgrund von anwendungsspezifischen Anforderungen wurden verschiedene Epoxidharze und Härter mit unterschiedlichen chemischen Strukturen und Eigenschaften entwickelt, welche in verschiedenen Industriezweigen eingesetzt werden.[35]

Durch die Vielzahl an verfügbaren Epoxid-, Härter- und Flammenschutzkomponenten ist es notwendig, eine Analysenmethode für Epoxidharze und Duromere im Allgemeinen zu entwickeln und zu etablieren, die zuverlässige Strukturaufklärung leistet und die Zusammensetzung der Materialien zuverlässig bestimmt. Eine solche Analysenmethode kann neben der reinen Materialanalytik auch in der Schadensanalytik z.B. bei Materialversagen oder unerwarteter Rissbildung, sowie für den Nachweis bei möglichen Patentsverletzungen eingesetzt werden. Ziel dieses Teiles der Arbeit ist es daher, verschiedene ausgehärtete Epoxidharze mit unterschiedlichen aminischen Härtern mittels Multikern ssNMR zu untersuchen, um die ursprünglichen Komponenten zu bestimmen. Auf dieser Grundlage wird dann eine Datenbank für die Routineanalyse von Duroplasten mit unbekannter Zusammensetzung erstellt.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Zunächst werden kurz die theoretischen Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie (Kapitel 2) und der Dynamische Kernpolarisation (Kapitel 3), erläutert.

Danach erfolgt eine Beschreibung der untersuchten Materialien. Hier wird auf Cellulosematerialien (Kapitel 4), Kern-Schale Partikel (Kapitel 5), Epoxidharze (Kapitel 6) und phosphorhaltige Flammenschutzmittel für Epoxidharze (Kapitel 7) eingegangen.

Anschließend wird im Experimentalteil (Kapitel 8) auf den Aufbau der DNP NMR in Darmstadt, sowie auf die Synthese bzw. auf die Präparation der Materialien und die Details der durchgeführten Messungen eingegangen.

Danach werden die jeweiligen Ergebnisse der Untersuchungen an den verschiedenen Materialien beschrieben und diskutiert (Kapitel 9).

Abschließend werden im letzten Kapitel (Kapitel 10) eine Zusammenfassung und ein Ausblick für zukünftige Messungen gegeben.

2. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektroskopie (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) ist eine Methode zur Strukturaufklärung. Sie kann sowohl in Lösung- als auch im Festkörper (Festkörper-Kernresonanzspektroskopie) angewendet werden. Da die physikalischen Grundlagen der NMR komplex sind, wird hier nur eine Zusammenfassung der wesentlichen Grundlagen gegeben, die für die folgende Arbeit von Relevanz sind. Für eine tiefere Beschreibung wird auf die entsprechenden Literaturquellen verwiesen.[36][37][38][39][40][41][42][43]

2.1. Grundprinzip der Magnetresonanzspektroskopie

Die Magnetresonanzspektroskopie basiert auf dem Vorhandensein eines Drehimpulses (\vec{I}) bei vielen Kernen, der mit einem magnetischen Moment ($\vec{\mu}$) verbunden ist. Mathematisch ausgedrückt sind der Kernspin (\vec{I}) und das magnetische Moment ($\vec{\mu}$) proportional zueinander (Gleichung 1).[39]

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1)$$

Dabei ist die Proportionalitätskonstante γ das gyromagnetische Verhältnis, welches eine kernspezifische Größe darstellt. γ kann sowohl positive (parallele Ausrichtung von $\vec{\mu}$ und \vec{I}), als auch negative Werte (antiparallele Ausrichtung von $\vec{\mu}$ und \vec{I}) annehmen.[39] Eine Übersicht der in dieser Arbeit relevanten Kerne mit ihren Spinquantenzahlen (I), ihrer natürlichen Häufigkeit [%] und ihrem gyromagnetischen Verhältnis γ ist in **Tabelle 1** gegeben. In einem äußeren Magnetfeld kann das magnetische Moment $\vec{\mu}$ von Atomkernen nur bestimmte, durch die Quantenmechanik beschriebene, Orientierungen einnehmen (Zeeman-Aufspaltung).[40] Zu jeder Spinquantenzahl I existieren $2I+1$ Orientierungen, wobei jeder Orientierung eine magnetische Spinquantenzahl m_z zugeordnet ist. Die magnetische Spinquantenzahl muss zwischen $-I$ und $+I$ liegen ($m_z = -I, -I+1, \dots, I-1, I$). Die Energie dieser Orientierungen wird durch Gleichung 2 beschrieben.

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_z \quad (2)$$

Für einen Atomkern mit $I = 1/2$ (Spin- $1/2$) existieren zwei Orientierungen ($m_z = \pm 1/2$) die mit den Energien $E_{-1/2} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \gamma B_0$ und $E_{+1/2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \gamma B_0$ verbunden sind.

Tabelle 1: Spinquanzahlen, natürliche Häufigkeiten und gyromagnetische Verhältnisse, der in dieser Arbeit relevanten Atomkerne.[39]

Isotop	Spinquantenzahl (I)	Natürliche Häufigkeit [%]	γ [$10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$]
^1H	$1/2$	99,99	26,751
^{13}C	$1/2$	1,11	6,726
^{15}N	$1/2$	0,37	-2,712
^{29}Si	$1/2$	4,67	-5,314
^{31}P	$1/2$	100	10,829

Ebenso gilt die Auswahlregel $\Delta m_z = \pm 1$ für Übergänge in der NMR.[39][40] Ohne äußeres Magnetfeld sind die m_z -Zustände energetisch gleich. Wenn zwei oder mehr Zustände eines quantenmechanischen Systems zur selben Energie existieren spricht man von Entartung.[40] Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes spalten die entarteten Zustände in Zustände unterschiedlicher Energien auf (Zeeman-Effekt), was in **Abbildung 1** veranschaulicht ist.

Durch Anregung solcher m_z -Zustände kommt es zu Kernresonanz-Phänomenen, wobei sich die Anregungsenergie sich gemäß Gleichung 3 aus der Differenz der Energien der einzelnen Zustände ergibt, welche proportional zur Stärke des äußeren Magnetfeldes B_0 ist.

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_2 \\ \Delta E &= \gamma \hbar B_0 \text{ bzw. } \Delta E = \hbar \omega_0 \end{aligned} \tag{3}$$

Dabei ist ω_0 die sogenannte Larmor-Frequenz. Diese beruht darauf, dass auf das magnetische Moment im B_0 -Feld ein Drehmoment wirkt, welches das magnetische Moment präzedieren lässt. Die Energieaufspaltung ist proportional zur Frequenz (Larmor-Frequenz) dieser Bewegung.

Die Resonanzbedingung ist also erfüllt, wenn gilt:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \tag{4}$$

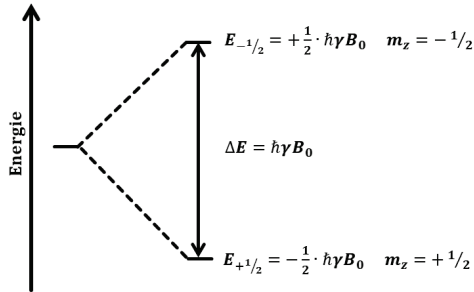


Abbildung 1: Energieaufspaltung durch den Zeeman-Effekt für ein System mit $l=1/2$. Abbildung angelehnt an Ref. [41].

Die Energie wird durch Einstrahlen eines Radiofrequenz-Impulses eingebracht. Die Resonanzfrequenz liegt im Radiowellen-Bereich (MHz). Beim Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung (gemäß der Resonanzbedingung) kommt es sowohl zu Übergängen von energieärmeren Zuständen (N_0) in energiereichere Zustände (N_1) (Absorption), als auch zu Übergängen von energiereicheren Zuständen N_1 in energieärmere Zustände N_0 (Emission). Letztendlich kommt es zur Sättigung.[40] Diese Vorgänge sind in **Abbildung 2** vereinfacht dargestellt.

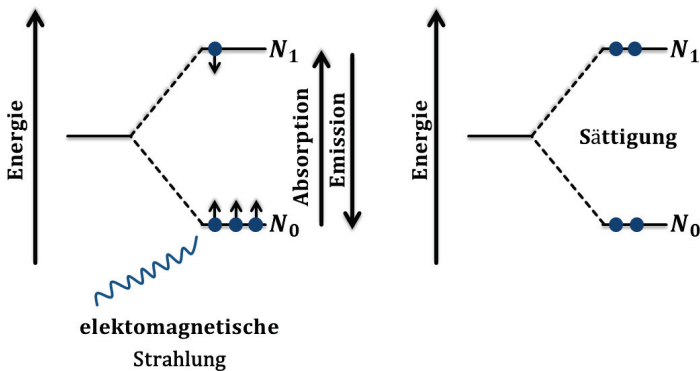


Abbildung 2: Energieniveaudiagramm mit energieärmeren Zuständen (N_0) und energiereichere Zustände (N_1) beim Einwirken von elektromagnetischer Strahlung. Rechts ist der Zustand der Sättigung dargestellt.

Die bei der Einstrahlung der Resonanzfrequenz absorbierte Energie wird durch Relaxationsprozesse wieder abgegeben, wodurch das System in seinen energieärmeren Zustand zurückkehrt.

2.2. Relaxation

Nach einem Radiofrequenz-Puls (RF-Puls) relaxieren die Spins wieder in ihren ursprünglichen Gleichgewichtszustand. In diesem Zustand ist die makroskopische Magnetisierung parallel zu B_0 . [44] Die Relaxation setzt sich aus der Spin-Gitter-Relaxation und der Spin-Spin-Relaxation zusammen.

Bei der Rückkehr der Kernspins vom angeregten Zustand zum Grundzustand (thermisches Gleichgewicht) wird die bei der Anregung aufgenommene Energie in Form von Wärme an das umgebene Gitter (Moleküle, Kristall) abgegeben. Dieser Prozess wird als Spin-Gitter-Relaxation (T_1 -Relaxation) bezeichnet. Verschiedene Prozesse können zur T_1 -Relaxation beitragen. Hierzu zählen zum Beispiel die dipolare Relaxation, die Spin-Rotations-Relaxation, die Relaxation aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung, die Relaxation durch skalare Kopplung und die paramagnetische Relaxation. [42]

Die dipolare Wechselwirkung der betrachteten angeregten Kernspins mit lokalen Magnetfeldern, welche durch Molekülbewegungen entstehen, führt zur Relaxation in Abhängigkeit von der Molekülbewegung. Die T_1 -Zeit wird aufgrund der dipolaren Relaxation umso länger, je schneller sich das Molekül bewegt. [45]

Bei der Spin-Rotations-Relaxation werden zusätzliche Magnetfelder durch die Rotation einzelner Gruppen im Molekül erzeugt. Die Größe der Spin-Rotations-Relaxation ist neben der Molekülgeometrie der beteiligten Moleküle von der Proben temperatur abhängig. Je wärmer die Probe ist, desto größer wird der Beitrag der Spin-Rotations-Relaxation, wodurch die T_1 -Zeit abnimmt. [46]

Von der Anisotropie der chemischen Verschiebung (chemical shift anisotropy, CSA) wird gesprochen, wenn sich Kerne in einer nicht symmetrischen Umgebung befinden. Aufgrund dieser nicht symmetrischen Umgebung ist die Abschirmung der Kerne nicht in alle Raumrichtungen gleich groß (isotrop). Der Relaxationsmechanismus über CSA tritt vornehmlich bei Kernen mit hohen Anisotropien auf (z.B. Kohlenstoff-Atomen in Ethingruppen). Die über CSA auftretende Relaxation spielt in vielen Fällen jedoch nur eine untergeordnete Rolle. [42]

Wenn ein betrachteter Kern an einen anderen Kern gebunden ist, welcher sehr schnell seinen Spinzustand ändert, werden dadurch lokale oszillierende Magnetfelder erzeugt, die am Ort des betrachteten Kerns wirken. Dieser Kern kann dann über Wechselwirkungen mit dem zusätzlichen lokalen Magnetfeld Energie an die Umgebung abgeben und somit relaxieren. Dieser Effekt wird als Relaxation über dipolare Kopplungen bezeichnet. Der Einfluss dieser Relaxation auf die T_1 -Zeit hängt von der Differenz der Resonanzfrequenzen des betrachteten Kerns und des mit ihm gekoppelten Kerns ab. Ist die Differenz der Resonanzfrequenzen groß, was meistens der Fall ist, dann nimmt die Relaxation über dipolare Kopplungen nur eine untergeordnete Rolle ein. [42]

Bei der paramagnetischen Relaxation treten die ungepaarten Elektronen von paramagnetischen Verbindungen mit den Kernspins der betrachteten Systeme in Wechselwirkung. Aufgrund des großen

magnetischen Moments der Elektronen kommt es zu einer schnellen und effektiven Relaxation. Somit wird auch die T_1 -Zeit durch diesen Effekt verkürzt.

Die Spin-Spin-Relaxation (T_2 -Relaxation) beschreibt den Verlust der Phasenkohärenz zwischen allen Spins. Nach einer gewissen Zeit (T_2 -Zeit) ist die Auffächerung der Spins so groß, dass die Phasenkohärenz komplett verschwunden ist und somit die Gesamtmagnetisierung in x- und y-Richtung wieder auf null absinkt. Dieser Vorgang ist energetisch neutral. Ebenso nimmt die Entropie des Systems durch den Verlust der Phasenkohärenz zu. Die T_2 -Zeit ist in Festkörper-NMR-Experimenten deutlich kürzer als die T_1 -Zeit, sodass letztere damit die Wartezeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Scans bestimmt. [40]

2.3. Die chemische Verschiebung

Die magnetischen Momente der Kerne innerhalb der Probe spüren an ihrem Ort ein effektives Magnetfeld B_{eff} . [42] Dieses setzt sich aus dem statischen Magnetfeld B_0 sowie zusätzlichen lokalen Magnetfeldern B_{loc} zusammen die durch die Umgebung der Kerne verursacht werden. Wichtigstes lokales Zusatzfeld ist die chemische Verschiebung. Das angelegte B_0 -Feld induziert elektronische Ringströme innerhalb der Elektronenwolke. Diese Ringströme induzieren wiederum ein Magnetfeld, welches entgegengesetzt zu B_0 ist. Dieses zusätzliche Magnetfeld (δB) ist proportional zum angelegten Magnetfeld, wodurch sich Gleichung 5 ergibt.

$$\delta B = -\sigma B_0 \quad (5)$$

σ ist dabei die Abschirmungskonstante des betrachteten Kerns. Der Wert von σ wird z.B. durch den Einfluss der elektronischen Umgebung eines Atomkerns bestimmt. [39][40][42] Daher verfügen gleiche Kerne in unterschiedlichen Positionen eines Moleküls über Abschirmungskonstanten unterschiedlicher Größe. Das effektive Magnetfeld am Ort eines betrachteten Kerns, welches durch die chemische Verschiebung verursacht wird, ist somit durch Gleichung 6 gegeben.

$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma)B_0 \quad (6)$$

Die lokale Abschirmungskonstante setzt sich dabei aus der Summe der paramagnetischen- und der diamagnetischen Verschiebung zusammen (Gleichung 7).

$$\sigma_{\text{loc}} = \sigma_D + \sigma_P \quad (7)$$

Der paramagnetische Beitrag σ_D verstärkt das äußere Magnetfeld und entschirmt den betrachteten Kern, während der diamagnetische Beitrag das äußere Magnetfeld abschwächt und den betrachteten Kern abschirmt.[42] Somit gilt nach Gleichung 6: $\sigma_D > 0$ und $\sigma_P < 0$. Da der diamagnetische Beitrag den paramagnetischen Beitrag überwiegt, ist B_{eff} kleiner als B_0 .[42]

Aufgrund der Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom äußeren Magnetfeld ist die absolute Angabe der Frequenzverschiebung ungeeignet, da sie für jedes B_0 -Feld neu definiert werden muss. Aus diesem Grund ist die relative chemische Verschiebung (δ) nach Gleichung 8 definiert als Differenzfrequenz der Resonanzsignale eines betrachteten Kerns in der Probe (ν) und einer Referenzsubstanz (ν_{ref}) (für ^1H und ^{13}C meist Tetramethylsilan, TMS), geteilt durch die Frequenz des Resonanzsignal der Referenzsubstanz.

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad (8)$$

Dies hat den Vorteil, dass die chemische Verschiebung somit magnetfeldunabhängig wird, da alle beteiligten Frequenzen sich mit der Stärke des Magnetfeldes in gleichem Maße ändern.[38]

2.4. Festkörper-Magnetresonanzspektroskopie

Bei der NMR-Spektroskopie in Lösung liegt im Allgemeinen eine schnelle isotrope Molekülbewegung und damit keine Vorzugsorientierung der Moleküle vor, weshalb statistisch gesehen jede Orientierung der Moleküle gleichwahrscheinlich ist. Daraus resultiert eine gemittelte Orientierung, welche eine bestimmte chemische Verschiebung verursacht und als isotropes Signal beobachtet werden kann. In der Festkörper-NMR wird für jede Molekülorientierung eine chemische Verschiebung erhalten, was in einer Verteilung der chemischen Verschiebungen resultiert, die abhängig von der Anzahl der Moleküle in einer bestimmten Orientierung innerhalb der Probe ist.[43][47]

Im Festkörper ist die Bewegung der Moleküle stark eingeschränkt. Die im Festkörper vorherrschende Wechselwirkung ist der anisotrope Teil der chemischen Verschiebung.[43] Die anisotropen Wechselwirkungen sind proportional zu dem Term $3\cos^2\theta - 1$.[48] θ beschreibt hierbei die relative Orientierung der anisotropen Wechselwirkungen zum äußeren Magnetfeld.

2.5. Drehung im „magischen Winkel“

Der anisotrope Teil der chemischen Verschiebung führt in der statischen Festkörper-NMR zu verbreiterten und sich überlappenden Signalen, wodurch eine Interpretation der Spektren unmöglich wird. Da anisotrope Wechselwirkungen in der Regel eine Winkelabhängigkeit $3\cos^2\theta - 1$ aufweisen, können diese mit Hilfe des sogenannten magic angle spinnings (MAS) ausgemittelt werden. Zu diesem Zweck wird die Probe, wie in **Abbildung 3** zu sehen, in einem Rotor um die eigene Achse gedreht, wobei dieser Rotor entlang eines Winkels von $54,74^\circ$ (magischer Winkel für den der Ausdruck $3\cos^2\theta - 1$ gleich 0 wird) zum B_0 Feld orientiert wird.[43][49]

Durch diese Drehung ändert sich der Winkel der anisotropen Wechselwirkungen zum äußeren Magnetfeld (θ). Bei ausreichend hohen Drehgeschwindigkeiten wird θ im Mittel gleich dem Winkel zwischen der Drehachse und dem äußeren Magnetfeld. Bei einer Rotation um eine Achse von $54,74^\circ$ wird der richtungsabhängige Term der anisotropen Wechselwirkungen gemäß Gleichung 9 null.

$$3\cos^2(54,74^\circ) - 1 = 0 \quad (9)$$

Entscheidend ist bei dieser Methode die Rotationsgeschwindigkeit (RGS) der Probe. Bei unzureichender RGS sind Rotationsseitenbanden (RSB) im Spektrum zu sehen, die den anisotropen Anteil der Wechselwirkung beschreiben. Dabei handelt es sich um Signale im Abstand der RGS zum isotropen Signal.

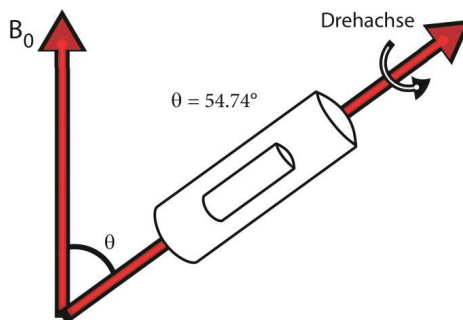


Abbildung 3: Ausrichtung des Rotors während eines MAS-Experiments.[50]