

UNTERSUCHUNGEN ZUR MOLEKULAREN UND SPIN-
DYNAMIK IN ORGANISCHEN FESTKÖRPERN MITTELS 2D-
UND 1D-MAS-NMR-METHODEN

KUMULATIVE HABILITATIONSSCHRIFT

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium habilitatus (Dr. rer. nat. habil.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dr. rer. nat. Detlef Reichert

geb. am 13. Mai 1960 in Schkopau

Gutachter: Prof. Horst Schneider, Halle
Prof. Dieter Michel, Leipzig
Prof. Christian Jäger, Jena

Halle(Saale), den 11. Juli 2000

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theoretischer Teil	6
2.1	Austausch-Spektroskopie	6
2.2	Bestimmung kinetischer Parameter	9
2.3	Magic-Angle Spinning (MAS)	12
2.3.1	2D-MAS Austauschspektroskopie	15
2.3.2	Exchange-Induced Spinning Sidebands (EIS)	21
2.3.3	One-Dimensional Exchange Spectroscopy (ODESSA)	26
2.3.4	Time-reverse ODESSA (trODESSA)	32
2.3.5	Kritischer Vergleich von EIS und trODESSA	35
2.4	Erhöhung der spektralen Auflösung durch Separation der ssb	36
2.5	Dynamisches MAS	44
2.6	¹ H-getriebene ¹³ C Spin-Diffusion	49
3.	Experimenteller Teil	53
3.1	Testsubstanz DMS	53
3.2	Experimentelle Realisierung der Rotorsynchronisation	54
3.3	Phasenzyklen	56
3.3.1	Beseitigung von Empfänger-Artefakten (CYCLOPS)	56
3.3.2	Axial-Peak-Suppression	59
3.3.3	2D- und 1D-MAS-Austauschexperimente	60
3.3.4	Sequenzen mit π -Impulsen	61
3.3.5	Austauschexperimente mit π -Impulsen	63
4.	Resultate und Diskussion	65
4.1	2D- ² H-MAS-Austauschspektroskopie	65
4.2	² H-MAS in natürlicher Häufigkeit	66
4.3	2D- ¹³ C-MAS Untersuchungen der Dynamik von Polymeren	66
4.4	2D- und 1D- ¹³ C-MAS Untersuchungen zur ¹³ C-Spin-Diffusion in Tropolon	67
4.5	Experimentelle Artefakte in 2D-MAS-Austauschexperimenten	67
4.6	Entwicklung des trODESSA	68
4.7	Anwendung des trODESSA: Molekulare Dynamik von Phenylringen	68
4.8	Anwendung des trODESSA: Molekulare Dynamik in festen Proteinen	69
4.9	Anwendung des trODESSA: Dynamik der Spin-Diffusion in Duren	69
4.10	Statisches 1D-Austauschexperiment zur ² H-Spin-Diffusion	70
5.	Zusammenfassung und Ausblick	71
	Anhang	A1
	Abbildungsverzeichnis	
	Verzeichnis der verwendeten NMR-Parameter	
	Abkürzungsverzeichnis	
	Literaturverzeichnis	
	Lebenslauf	
	Erklärungen	

Originalarbeiten der kumulativen Habilitationsschrift

- 1 **D.Reichert**, Z.Olender, R.Poupko, H.Zimmermann, Z.Luz, *Deuterium two-dimensional exchange nuclear magnetic resonance by rotor-synchronized magic angle spinning*, J. Chem. Phys. 98(10), 7699-7710 (1993)
- 2 R.Poupko, Z.Olender, **D.Reichert**, Z.Luz, *Deuterium MAS NMR in Natural Abundance*, J.Magn.Reson., A 106, 113-115 (1994)
- 3 W.Domberger, **D.Reichert**, F.Garwe, H.Schneider, E.Donth, *Relaxation behaviour in the $\alpha\beta$ splitting region of the glass transition in PnBMA by means of ^{13}C 2D-MAS exchange NMR*, J. Phys.: Condens. Matter 7, 7419-7426 (1995)
- 4 Z.Olender, **D.Reichert**, A.Mueller, H.Zimmermann, R.Poupko, Z.Luz, *Carbon-13 Chemical-Shift Correlation, Spin-Diffusion and Self Diffusion in Isotopically Enriched Tropolone*, J.Magn.Reson. A, 120, 31-45 (1996)
- 5 **D.Reichert**, G.Hempel, H.Schneider, *Experimental artifacts in 2D-MAS exchange experiments: non-uniform mixing time within a single 2D run*, Solid State NMR 11, 259-265 (1998)
- 6 **D.Reichert**, H.Zimmermann, P.Tekely, R.Poupko, Z.Luz, *Time-reverse Odessa. A 1D Exchange experiment for rotating solids with several groups of equivalent nuclei*, J.Magn.Reson. 125, 245-258 (1997)
- 7 **D.Reichert**, G.Hempel, H.Zimmermann, P.Tekely, R.Poupko, Z.Luz, D.E.Favre, B.F.Chmelka, *The Dynamics of Aromatic Ring Flipping in Solid 4,4'-Diphenoxydiphenylether as Studied by Carbon-13 trODESSA NMR*, Appl. Magn. Reson., 17, 315-327 (1999)
- 8 A.Krushelnitsky, **D.Reichert**, G.Hempel, V.Fetodov, H.Schneider, L.Yagodina, A.Shulga, *Superslow Backbone Protein Dynamics as Studied by 1D Solid-State MAS exchange NMR Spectroscopy*, J.Magn.Reson., 138, 244-255 (1999)
- 9 **D.Reichert**, G.Hempel, R.Poupko, Z.Luz, Z.Olejniczak, P.Tekely, *Carbon-13 Spin Exchange in Durene as Studied by MAS Spectroscopy*, Solid State NMR, 13, 137-148 (1998)
- 10 **D.Reichert**, Takashi Mizuno, K.Takegoshi, Takehiko Terao, *Narrowband Excitation of ^2H Powder Pattern and Its Application to ^2H 1D Exchange Sample-Turning NMR*, J.Magn.Reson., 139, 308-313 (1999)

1. Einleitung

Die Untersuchung von Struktur (Orientierungen, molekulare Abstände) und Dynamik (molekulare Beweglichkeiten) in organischen Festkörpern und Polymeren ist als Beitrag zum grundsätzlichen Verständnis molekularer Prozesse und zur Korrelation mit makroskopischen Eigenschaften/ Funktionalitäten von beträchtlichem wissenschaftlichen Interesse [SR94, Ando98]. Während in der Vergangenheit vor allem die *Struktur* Gegenstand der Untersuchungen war (z.B. mit bildgebenden Methoden wie der Mikroskopie oder mit Streumethoden), wird zunehmend auch die *Dynamik* stärker untersucht. Ihre Zeitkonstanten überstreichen einen extrem weiten Bereich: er reicht von Femtosekunden für Atomschwingungen bis in den Bereich von Monaten und Jahren für kooperative Relaxationsvorgänge in amorphen Stoffen. Dadurch bedingt ist ein umfangreiches Repertoire von Methoden erforderlich, wobei historisch zuerst der Frequenzbereich um 10^3 Hz durch Ultraschalldispersion und dielektrische Relaxation erschlossen wurde. Heute ist man mit modernen Methoden in der Lage, den Bereich von ca. 10^{-3} .. 10^{12} Hz zu erfassen.

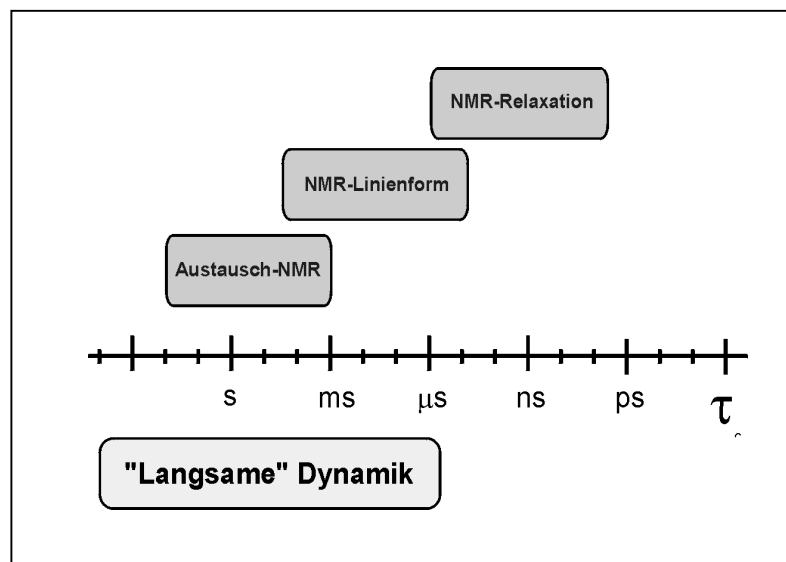


Abb. 1: Dynamischer Bereich verschiedener NMR-Methoden (τ_c : Korrelationszeit der molekularen Bewegung)

Von besonderem Interesse sind langsame Prozesse, die für die makroskopischen Anwendungseigenschaften der Stoffe wie z.B. für mechanische und elektrische Eigenschaften von Polymeren [Conn64], die biologische Funktionalität von Proteinen [Palm96, Krus99], die Transporteigenschaften von Adsorbaten in Zeoliten [Favre98.1, Gede99], die Stabilität von Arzneimitteln [Ando98] und das Verhalten von amorphen Stoffen in der Nähe des Glasübergangs [McKenna95, SR94.1, Domberg98] von Bedeutung sind. Dies sind dynamische Prozesse, die im Frequenzbereich von ca. 10^{-1} ... 10^3 Hz ablaufen.

Geeignete experimentelle Methoden zur Untersuchung dieser langsamen Bewegungen sind die Methoden der dielektrischen (DR) und mechanischen Relaxation (MR) [McCr67, Ferry80, Jonsch83]. Diese experimentellen Techniken sind erprobt, relativ preiswert und robust und überdecken einen weiten Frequenzbereich. Außerdem werden ständig neue Methoden entwickelt, wie z.B. die Wärmekapazitätsspektroskopie (WKS). Allen diesen Methoden aber ist gemein, daß keine detaillierten molekularen Informationen abgeleitet werden können. Das hat seine Ursache darin, daß die Ankopplung der äußeren mechanischen Beanspruchung bei der MR bzw. der Wärmewellen bei der WKS an die molekulare Struktur noch ungeklärt ist. Die DR beobachtet das Verhalten eines molekularen elektrischen Dipolmomentes auf ein angelegtes elektrisches Wechselfeld. Da die Position des molekularen Dipolmomentes im Molekül bekannt ist, können die getroffenen dynamischen Aussagen auch mo-

lekularen Strukturen zugeordnet werden. Es sind aber keine Aussagen zu molekularen Struktureinheiten ohne elektrisches Dipolmoment (wie z.B. aromatischen Ringen) möglich; ebenso entziehen sich Stoffe, die kein Dipolmoment tragen, der Untersuchung mittels DR.

Im Gegensatz dazu bietet die NMR die Möglichkeit, detaillierte Aussagen zu verschiedenen molekularen Strukturen zu machen. Dies geschieht entweder durch selektive Isotopenanreicherung von Atomen mit geringer natürlicher Isotopenhäufigkeit in den betreffenden Struktureinheiten (z.B. über die Kerne ^2H , ^{13}C , ^{15}N) oder einfach durch die intrinsische spektrale Selektivität der NMR-Spektren (z.B. in MAS-Spektren). Außerdem bietet die NMR ein weites Spektrum von Methoden zur Untersuchung der molekularen Dynamik und ist daher, trotz der hohen Kosten der NMR-Methode, den etablierten Methoden zumindest für spezielle Fragestellungen überlegen.

Der für die NMR zugängliche Bereich der molekularen Dynamik ist schematisch in Abb. 1 dargestellt: die Relaxationsmethoden detektieren Übergänge der Spins zwischen den ZEEMAN-Energieniveaus und sind daher sensitiv auf dynamische Prozesse im Bereich $10^6 \dots 10^9$ Hz, bei speziellen Techniken bis hinunter zu 10^3 Hz. Allerdings bedingt die Auswertung, d.h. die Bestimmung einer charakteristischen Zeit des dynamischen Prozesses (Korrelationszeit τ_c) aus den NMR-Relaxationszeiten die Annahme eines molekularen Modells der Topologie der Bewegung (Sprungwinkel etc.), welches oft nicht oder nur bedingt zur Verfügung steht. Langsamere Bewegungen, die im Zeitbereich der Lebensdauer des NMR-Signals (free induction decay, FID) und damit in der Größenordnung der Relaxationszeit T_2 ablaufen, lassen sich durch charakteristische Veränderungen der Linienform der Festkörper-NMR-Spektren nachweisen [Spiess81]. Quantitative Information über die Zeitkonstante und die Topologie der Bewegung lassen sich aus dem Vergleich der experimentellen Spektren mit Simulationsrechnungen gewinnen.

Die uns interessierenden langsamen Bewegungen sind weder ausreichend relaxationsaktiv noch haben sie eine ausreichend große Auswirkung auf die NMR-Linienform. Dies erfordert den Übergang zu a priori mehrdimensionalen Austausch-NMR-Methoden [Jeen79], welche die NMR-Frequenzen eines Sondenkernes vor und nach einer einstellbaren Mischzeit τ_m korrelieren. Während der Mischzeit wird das NMR-Signal üblicherweise in longitudinale (ZEEMAN) Magnetisierung mit einer Lebensdauer in der Größenordnung der Relaxationszeit T_1 (typischerweise $10^{-2} \dots 10^1$ s, in Extremfällen auch bis einige tausend Sekunden) überführt und erlaubt daher dynamische Untersuchungen bis hinein in diesen Zeitbereich. Findet kein dynamischer Prozeß statt, ist die NMR-Frequenz des Sondenkernes vor und nach der Mischzeit dieselbe und alle Signalintensität befindet sich auf der sog. Hauptdiagonale des 2D-Spektrums. Wird die NMR-Frequenz des Sondenkernes während der Mischzeit durch einen dynamischen Prozeß geändert, erscheinen in 2D-NMR-Spektrum sog. „Cross-Peaks“ in der 2D-Ebene, aus deren Intensität in Abhängigkeit von der Mischzeit die Korrelationszeit der Prozesse bestimmt werden kann. Je mehr Experimente bei verschiedenen Mischzeiten gemessen werden können, desto detaillierter und genauer lassen sich die Korrelationszeiten bestimmen.

In der Flüssigkeits-NMR können nur solche Prozesse untersucht werden, die die isotrope chemische Verschiebung, d.h. die chemische Identität des Sondenkernes oder seine unmittelbare elektronische Umgebung verändern. Beispiele dafür sind z.B. die Dynamik von Wasserstoffbrücken oder Sprünge von aromatischen Ringen in einer anisotropen Umgebung. In der Festkörper-NMR, wo die NMR-Frequenz außer mit der chemischen Identität auch mit der Orientierung des Sondenkernes zum äußeren Magnetfeld verknüpft ist, sind auch Aussagen zu molekularen Reorientierungen, also rotatorischen molekularen Bewegungen möglich.

In der Linienform des *statischen* NMR-Festkörperspektrums wird der Zusammenhang zwischen Orientierung des Sondenkernes und NMR-Frequenz am unmittelbarsten deutlich [Schm86, SR94]. Daher bietet auch ein *statisches* 2D-Austauschexperiment die unmittelbarste Einsicht in die Natur des molekularen Prozesses: die Austauschsignale im 2D-Spektrum geben – z.T. modellfrei – Auskunft über Topologie und Korrelationszeit des dynamischen Prozesses, wobei präzise quantitative Information (z.B. Sprungwinkel mit Genauigkeiten von ca. 1°) aus dem Vergleich mit Spektrensimulation gewonnen werden können. Außerdem ist es möglich, aus dem Verhältnis der Intensitäten von Hauptdiagonale und Austauschsignalen bei sehr langer Mischzeit ($\tau_m \gg \tau_c$) den

Anteil der Atome zu bestimmen, die an dem beobachteten Prozeß teilnehmen. Allerdings hat diese Methode zwei entscheidende Nachteile: erstens ist die Intensität der Austauschsignale über einen weiten Frequenzbereich der 2D-Ebene verteilt, was eine geringe Signalintensität und damit schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zur Folge hat. Die Bestimmung der Korrelationszeit durch Bestimmung der Intensität der Austauschsignale bei verschiedenen Mischzeiten ist damit ein zeitaufwendiges und stark fehlerbehaftetes Unterfangen. Zweitens funktioniert dieses Experiment nur beim Vorhandensein eines oder weniger chemisch unterschiedlicher Kerne (d.h. nur einer oder weniger isotroper chemischer Verschiebungen), da sich sonst die breiten Linienformen hoffnungslos überlagern. Dies erfordert in den meisten Fällen eine aufwendige selektive Isotopenmarkierung, die außerdem Nachteile in Verbindung mit der spektralen Spin-Diffusion mit sich bringt (s. Kap. 2.6).

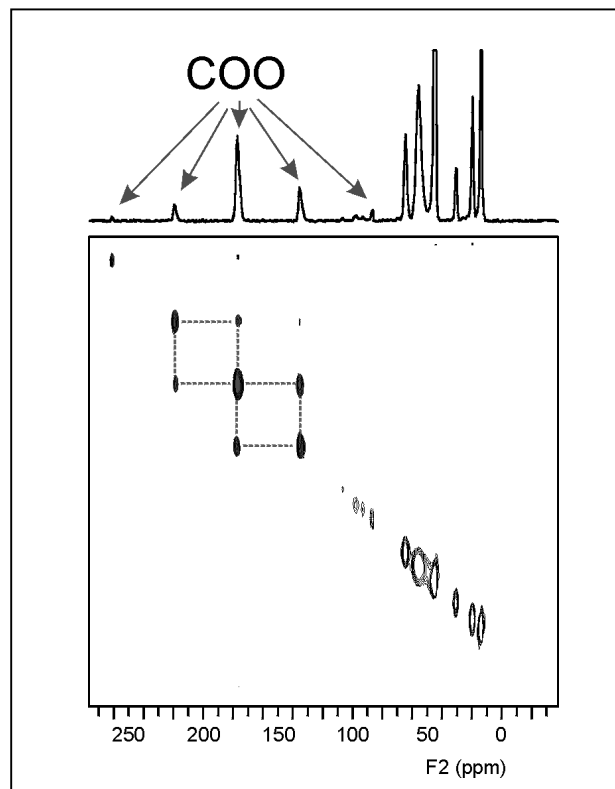


Abb. 2: 2D-MAS-Austauschspektrum von Poly-n-Butylmethakrylat

Einen Ausweg bietet sich im Übergang von statischen zu Magic-Angle-Spinning-Experimenten (MAS) [Andr58, Andr62] an: dabei wird die über einen weiten Frequenzbereich verteilte spektrale Intensität in wenigen sog. Spinning-Sidebands (ssb's), die bei der Frequenz der isotropen chemischen Verschiebung \pm ganzzahligen Vielfachen der MAS-Rotationsfrequenz entstehen, konzentriert. Neben dem beträchtlichen Gewinn an Signalintensität ist es nun auch möglich, chemisch verschiedene Kerne (d.h. mit unterschiedlichen isotropen chemischen Verschiebungen) spektral zu trennen. Die Vorteile des MAS können auch für 2D-Austauschexperimente genutzt werden [deJong84, Kentg85, Kentg87, Luz92]. Abb. 2 verdeutlicht dies am Beispiel eines 2D-MAS-Austauschspektrums von Poly-n-Butylmethakrylat; die MAS-Frequenz wurde dabei auf das Signal des Carboxyl-Atoms bei 178ppm optimiert. Durch den dynamischen Prozeß entstehen Cross-Peaks an den Schnittpunkten der ssb (gestrichelte Linien in Abb. 2). Das Experiment detektiert die Zeitkonstante des dynamischen Prozesses durch das Anwachsen der Cross-Peaks mit zunehmender Mischzeit, wobei hier außerdem Prozesse des chemischen Austauschs von molekularen Reorientierungen leicht unterschieden werden können (s. Abb. 10). Zur Vermeidung von Artefakten muß die Mischzeit ein ganzzahliges Vielfaches der MAS-Rotationsperiode sein (s. Kap. 2.3.1). Obwohl die Information über die Topologie des dynamischen Prozesses immer noch im 2D-Spektrum enthalten ist, ist sie doch nur in Ausnahmefällen auswertbar. Z.B. läßt sich im Unterschied zu den

statischen 2D-Austauschexperimenten der Anteil der am Prozeß teilnehmenden Spins nicht einfach aus dem Verhältnis von Hauptdiagonal- und Austauschsignalen (Cross-Peaks) berechnen, da die Cross-Peaks auch negativ werden können und außerdem Austauschsignale auch auf der Hauptdiagonale auftauchen. Da man aber meist an den Zeitkonstanten des dynamischen Prozesses interessiert ist und sich diese in jedem Fall aus dem Anwachsen der intensitätsstarken Cross-Peaks bestimmen lassen, ist das 2D-MAS-Experiment viel besser als ein statisches 2D-Experiment geeignet, solche dynamischen Untersuchungen durchzuführen. Es ist daher ein wertvolles Werkzeug zur Untersuchung der molekularen Dynamik in organischen Festkörpern und Polymeren.

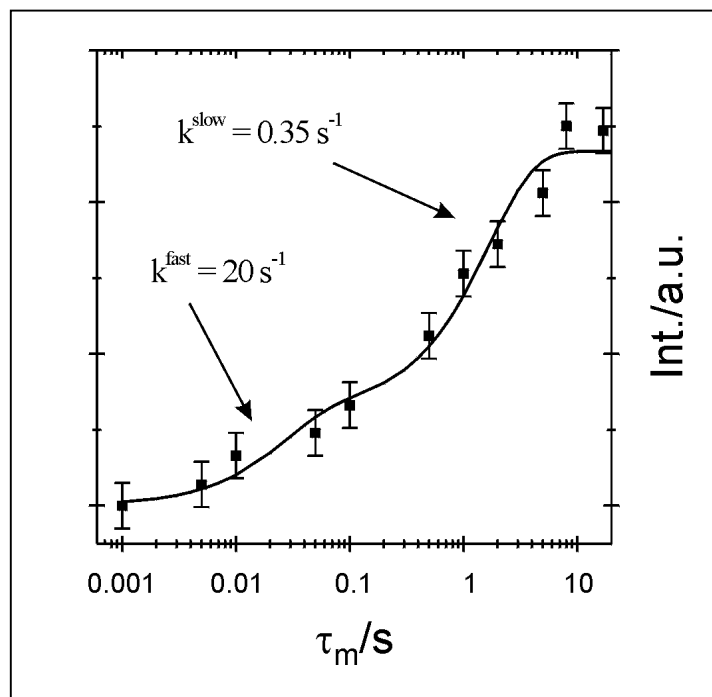


Abb. 3: Intensität eines Carbonyl-Cross-Peaks im 2D-MAS-Austauschspektrum von PnBMA

Tatsächlich existieren einige Anwendungen dieser Methode, z.B. [Luz92, Titm92, Tycko93, Domb95]. Nach unseren Erfahrungen mußten wir aber feststellen, daß, obwohl durch die 2D-MAS-Methode gegenüber der statischen 2D-Methode ein spürbaren Fortschritt hinsichtlich der Genauigkeit der Bestimmung von Zeitkonstanten zu verzeichnen war, die Experimente zur präzisen Charakterisierung von komplizierteren dynamischen Prozessen doch nur bedingt geeignet sind: in experimentell realistischen Zeiten ist die Anzahl der gemessenen Mischzeiten zu gering und das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht. Abb. 3 demonstriert das Problem: gezeigt wird die Intensität eines Cross-Peaks des Carboxyl-Kohlenstoffatoms in PnBMA. Erwartet wurde eine bimodale Dynamik mit zwei Korrelationszeiten, wie sie als Beispiel eingetragen wurde. Es wird deutlich, daß die experimentellen Daten zwar mit den angenommenen Austauschraten verträglich sind, aber auch durchaus mit anderen, um bis zu einer Frequenzdekade abweichenden Raten erklärt werden können und daher eine unvoreingenommene und zweifelsfreie Auswertung mit dieser Qualität der experimentellen Daten nicht möglich ist. Da die Meßzeit für alle 11 Mischzeiten etwa vier Tage beträgt, ist eine weitere Signalverbesserung durch eine größere Anzahl von Akkumulationen nur bedingt möglich, da das Signal-Rausch-Verhältnis nur mit der Quadratwurzel der Anzahl der Akkumulationen wächst und bei extrem langen Experimenten mit Stabilitätsproblemen der NMR-Hardware gerechnet werden muß.

Es stellte sich daher die Frage, ob es möglich ist, ein Experiment zu schaffen, welches die gesuchte Information (Anzahl und Korrelationszeiten der dynamischen Prozesse, evtl. Verteilung der Zeitkonstanten) liefert, aber ca. eine Größenordnung weniger Meßzeit benötigt und damit sowohl mehr Mischzeiten als auch mehr Akkumulationen pro Zeiteinheit und somit rauschärmere Daten liefert. Es ist bekannt, daß das aus der Flüssigkeits-NMR

bekannte Magnetization-Transfer-Experiment [Szev83, Conn85], welches eine 1D-Variante des 2D-Austauschexperiments ist und chemischen Austausch zwischen zwei Atomen detektiert (d.h. Prozesse, welche die *isotrope chemische Verschiebung* ändern), auf Festkörper-MAS-Experimente und unter den Bedingungen des slow-MAS (Auftreten von *ssb*'s) anwendbar ist. Dieses Experiment beruht auf der Schaffung eines Nicht-Gleichgewichtszustandes zwischen zwei NMR-Linien und dessen Abbau durch den zu beobachtenden Prozeß. Es ist allerdings völlig falsch, dieses Prinzip einfach auf die *ssb*'s eines Atoms anzuwenden! Die Ursache liegt darin, daß *ssb*'s keine NMR-Linien im Sinne der Flüssigkeits-NMR, sondern nur die spektrale Repräsentation der Periodizität des MAS-Zeitsignals sind. Während sich eine NMR-Linie, deren NMR-Frequenz nur von der isotropen chemischen Verschiebung bestimmt wird, im sog. Vektorbild erklären läßt, ist diese Betrachtungsweise für ein MAS-*ssb*, dessen Verhalten durch die anisotrope chemische Verschiebung und deren durch das MAS zeitabhängige Modulation bestimmt ist, nicht möglich. Deren Entwicklung kann nur durch einen entsprechenden theoretischen Formalismus beschrieben werden.

Die vorliegende Arbeit ist der Darstellung von MAS-Methoden gewidmet, welche die Detektion von dynamischen Prozessen durch die Modulation der *anisotropen chemischen Verschiebung* ermöglichen. Die Arbeit ist bewußt so angelegt, daß sowohl theoretische als auch experimentelle Aspekte detailliert erläutert werden und sie daher als Anleitung zum Einstieg in diese Gruppe von Experimenten genutzt werden kann. Im theoretischen Teil (Kap. 2) wird die Theorie von MAS-Experimenten dargestellt sowie auf verschiedene, z.T. schon bekannte, z.T. hypothetische 2D- und 1D-MAS-Experimente angewendet. Damit wird erstmals eine umfassende Beschreibung dieser Experimente in einem einheitlichen theoretischen Rahmen gegeben. Insbesondere wird das von uns entwickelte 1D-Verfahren „time-reverse ODESSA“ (trODESSA), welches nach unserer Meinung das für die vorliegenden Anwendungen beste Verfahren ist, ausführlich dargestellt. In Kap. 3 werden experimentelle Aspekte diskutiert. Hier werden insbesondere die für die verschiedenen Experimente notwendigen, wenn auch z.T. schon bekannten Phasenzyklen systematisch dargestellt. In Kap. 4 werden mittels ausgewählter Publikationen des Autors Entwicklungen und Anwendungen der 2D- und 1D-MAS-Austauschspektroskopie sowie Aspekte der ¹³C-Spin-Diffusion dargestellt.

2. Theoretischer Teil

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der NMR-Experimente notwendigen Grundlagen dargestellt. Der grundsätzliche Zugang zu NMR-Austausch-Experimenten sowie der Zugang zu kinetischen Parametern ist in Kap. 2.1 und 2.2 erläutert. Die Theorie von MAS-Experimenten für $I=1/2$ -Kerne unter den Bedingungen langsamer Bewegungen ($\tau_c \gg T_2$) sowie vernachlässigbarer dipolarer Wechselwirkung und Spin-Spin-Kopplung ist in Kap. 2.3 dargestellt. Diese wird in den Kapiteln 2.3.1 .. 2.3.4 auf verschiedene 2D- und 1D-MAS-Austauschexperimente angewendet. Kap. 2.4 ist der Kopplung von 1D-MAS-Austauschexperimenten mit Methoden zur Erhöhung der spektralen Selektivität der MAS-Spektren gewidmet. In Kap. 2.5 ist kurz die Theorie von MAS-Experimenten im Regime des „Dynamischen MAS“ ($\tau_c \approx T_2$) und die Möglichkeit zur Erweiterung des dynamischen Bereiches der Austauschexperimente dargestellt. Kap. 2.6 erläutert einige relevante Aspekte der spektralen Spin-Diffusion, eines Konkurrenzprozesses zur molekularen Dynamik, welche in den Experimenten bei längeren Mischzeiten sowie bei isotonen-angereicherten Substanzen auftritt und die Auswertung der Experimente erschwert

2.1 Austausch-Spektroskopie

Ein NMR-Austauschexperiment ist a priori ein 2D-Experiment: die NMR-Frequenz eines Sondenkernes wird zu zwei verschiedenen Zeitpunkten miteinander verglichen [Ernst87]. Dies impliziert, daß über den intermediären Zustand keine Aussagen getroffen werden können und macht die Unterscheidung von molekular-dynamischen und spin-dynamischen Prozessen schwierig (s. Kap. 2.6).

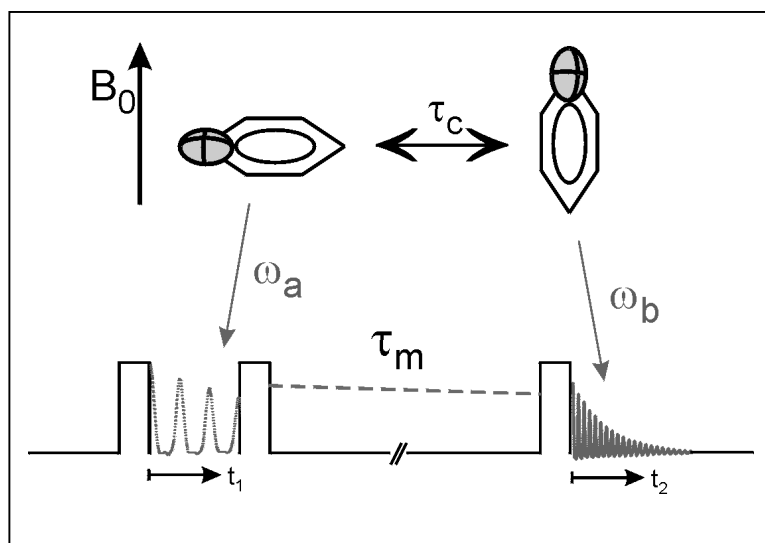


Abb. 4: Prinzip eines 2D-Austauschexperiments

Das prinzipielle Schema eines 2D-Austauschexperiments ist in Abb. 4 dargestellt. Nach der Erzeugung transversaler Magnetisierung präzediert diese mit der Frequenz ω_a in der x-y-Ebene und zerfällt mit der Relaxationszeit T_2 . ω_a ist in diesem Beispiel bestimmt durch die Orientierung eines aromatischen Ringes und damit die Orientierung des fest mit dem Molekül verbundenen Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung des Sondenkernes relativ zum äußeren Magnetfeld. Nach Ablauf der Entwicklungszeit t_1 wird entweder die Komponente der Magnetisierung parallel zur Richtung bei $t_1=0$ („in phase“) oder die Komponente 90° dazu („in quadrature“) durch einen 90° -Puls ($\pi/2$ -Puls) in z-Richtung gedreht. Während der Mischzeit τ_m kann ein dynamischer Prozeß stattfinden, der die NMR-Frequenz in ω_b ändert. In diesem Beispiel wird eine molekulare Reorientierung ange-

nommen, die die Orientierung des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung des Sondenkernes relativ zum äußeren Magnetfeld ändert. Außerdem relaxiert die Magnetisierung mit der Relaxationszeit T_1 zur Gleichgewichtsmagnetisierung. Ein letzter $\pi/2$ -Puls bringt die Magnetisierung zurück in die x-y-Ebene, wo sie mit der Frequenz ω_b präzediert und vom NMR-Spektrometer als FID detektiert wird. Eine zweite, indirekte Zeitvariable wird dadurch eingeführt, daß die Entwicklungszeit t_1 sukzessive inkrementiert wird und für jedes Inkrement der (nun von t_1) abhängige FID aufgenommen wird. Im Idealfall erhält man ein 2D-Zeitsignal der Form:

$$fid^{COS}(t_1, t_2) = \cos(\omega_a t_1) \cdot e^{i\omega_b t_2} \cdot e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}}, \quad (2.1)$$

falls der erste $\pi/2$ -Puls die in-phase-Komponente detektiert oder

$$fid^{SIN}(t_1, t_2) = \sin(\omega_a t_1) \cdot e^{i\omega_b t_2} \cdot e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}}, \quad (2.2)$$

falls die quadrature-Komponente selektiert wird. Ein 2D-Datensatz besteht also aus einer Serie von FID's, die in Abhängigkeit der Entwicklungszeit t_1 moduliert sind. Die beiden Signale in Gl. (2.1) und (2.2) sind amplitudenmodulierte Datensätze. Damit ist allerdings keine Unterscheidung von positiven und negative Frequenzen in der indirekten Frequenzdimension möglich; Messungen müssen in „off-resonance mode“ durchgeführt werden. Zur Aufnahme eines komplexen Signals in beiden Dimensionen („quadrature detection“) können die beiden Signale gemäß

$$fid(t_1, t_2) = fid^{COS}(t_1, t_2) + i \cdot fid^{SIN}(t_1, t_2) \quad (2.3)$$

zu einem phasenmodulierten (hyperkomplexen) Datensatz kombiniert werden:

$$fid(t_1, t_2) = e^{i\omega_a t_1} \cdot e^{i\omega_b t_2} \cdot e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}}. \quad (2.4)$$

Eine FOURIER-Transformationen (FT) überführt ein NMR-Zeitsignal in ein komplexes NMR-Spektrum, dessen Realteil historisch als Absorptions- und der Imaginärteil als Dispersionsignal bezeichnet wird. Ersteres ist die gesuchte NMR-Linienform. Der exponentielle T_2 -Zerfall führt zu einer LORENTZ-Form der NMR-Linien. Experimentelle Faktoren können zu einer Mischung von Absorptions- und Dispersionsignal führen, aber durch eine Phasenkorrektur kann man dafür sorgen, daß sich im Realteil des komplexen NMR-Spektrums wieder das reine Absorptionssignal befindet. Für den 1D-Fall gilt:

$$fid(t) = e^{i\omega t} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \xrightarrow{FT} A(\omega) + i \cdot D(\omega). \quad (2.5)$$

Überträgt man die 1D-FT auf eine 2D-FT des 2D-Zeitsignals in Gl. (2.4), so wird deutlich, daß der Realteil des 2D-Spektrums immer eine Mischung aus Absorptions- und Dispersionsignalen ist und rein absorptive 2D-Spektren nicht ohne weiteres möglich sind:

$$\begin{aligned} fid(t_1, t_2) &= e^{i\omega_a t_1} \cdot e^{i\omega_b t_2} \cdot e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \\ \xrightarrow{FT|_2} & e^{i\omega_a t_1} \cdot e^{-\frac{t_1}{T_2}} \cdot [A_2(\omega_2) + i \cdot D_2(\omega_2)] \\ \xrightarrow{FT|_1} & [A_1(\omega_1) + i \cdot D_1(\omega_1)] \cdot [A_2(\omega_2) + i \cdot D_2(\omega_2)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$= [A_1(\omega_1) \cdot A_2(\omega_2) - D_1(\omega_1) \cdot D_2(\omega_2)] + i \cdot [A_1(\omega_1) \cdot D_2(\omega_2) + D_1(\omega_1) \cdot A_2(\omega_2)]$$

Es existiert aber die sog. STATES-HABERKORN-Prozedur [State82], die dies doch ermöglicht: die beiden Datenfiles (Gl. (2.1) und (2.2)) werden nicht sofort addiert, sondern getrennt in t_2 FOURIER-transformiert, bei Bedarf phasenkorrigiert und die Imaginärteile $D(\omega)$ zu 0 gesetzt, kombiniert und anschließend entlang t_1 FOURIER-transformiert:

$$\begin{array}{ccc}
 fid^{COS}(t_1, t_2) = \cos(\omega_a t_1) \cdot e^{i\omega_b t_2} \cdot e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} & fid^{SIN}(t_1, t_2) = \sin(\omega_a t_1) \cdot e^{i\omega_b t_2} \cdot e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} & \\
 \Downarrow & \Downarrow & \\
 \cos(\omega_a t_1) \cdot e^{-\frac{t_1}{T_2}} \cdot [A_2(\omega_2) + i \cdot D_2(\omega_2)] & \sin(\omega_a t_1) \cdot e^{-\frac{t_1}{T_2}} \cdot [A_2(\omega_2) + i \cdot D_2(\omega_2)] & \\
 \Downarrow & \Downarrow & \\
 A_2(\omega_2) \cdot \cos(\omega_a t_1) \cdot e^{-\frac{t_1}{T_2}} & A_2(\omega_2) \cdot \sin(\omega_a t_1) \cdot e^{-\frac{t_1}{T_2}} & \\
 \Rightarrow & A_2(\omega_2) \cdot e^{i\omega_a t_1} \cdot e^{-\frac{t_1}{T_2}} & \Leftarrow \quad (2.7) \\
 \Downarrow & & \\
 A_2(\omega_2) \cdot [A_1(\omega_1) + i \cdot D_1(\omega_1)] & &
 \end{array}$$

Diese Prozedur ist mit einem „Routing“ der Daten nach der ersten FT verbunden, welches sich gut schematisch darstellen läßt. In Abb. 5 bedeutet die erste Zeile die t_1 -abhängigen Spektren des COS- und SIN-Datensatzes nach der ersten FT und Phasenkorrektur in ω_2 (jeweils Real- und Imaginärteil der Spektren). Der resultierende Datensatz wird im Anschluß entlang t_1 transformiert und in ω_1 phasenkorrigiert.

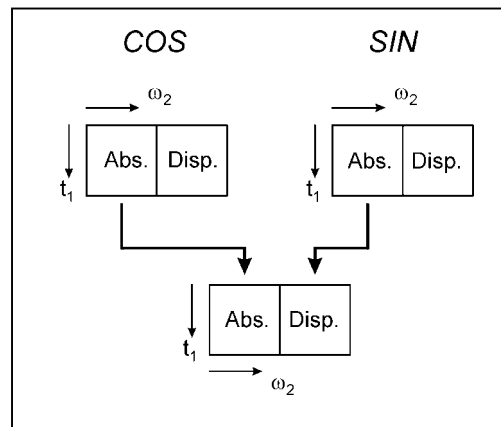


Abb. 5: Data-Routing für STATES-HABERKORN-Prozedur

Es wird sich zeigen, daß für MAS-Experimente eine modifizierte STATES-HABERKORN-Prozedur mit vier Experimenten angewendet werden muß (Kap. 2.3.1).

2.2 Bestimmung kinetischer Parameter

Das 2D-Austauschspektrum hängt parametrisch von der Mischzeit τ_m ab. Für kurze Mischzeiten ($\tau_m \ll \tau_c$) werden nur Signale auf der Hauptdiagonale ($\omega_1 = \omega_2$) erscheinen, für lange Mischzeiten ($\tau_m \gg \tau_c$) wird ein Spektrum mit Haupt- und off-diagonal Signalen gemessen werden. Es existiert ein Bereich ($\tau_m \approx \tau_c$), in dem die Signalintensität empfindlich von der Mischzeit abhängt und daher die Korrelationszeit gut bestimmt werden kann. Das mischzeitabhängige 2D-Austauschspektrum ist gegeben durch:

$$S(\omega_1, \omega_2, \tau_m) = \sum_{ij} P_{ij}(\tau_m) \cdot S_{ij}(\omega_1, \omega_2) \quad . \quad (2.8)$$

i und j bezeichnen die unterschiedlichen Frequenzen (Zustände, „Sites“), mit denen ein Kern präzedieren kann. S_{ij} sind die 2D-Subspektren für den Fall, daß der Sondenkern vor der Mischzeit im Zustand j und nach der Mischzeit im Zustand i ist. $i=j$ bedeutet, der Sondenkern hat entweder keinen dynamischen Prozeß durchgeführt oder ist über mehrere individuelle Prozesse wieder in der Ausgangszustand zurückgekehrt. P_{ij} entspricht (unter Vernachlässigung der T_1 -Relaxation) dem Anteil an Kernen, welche sich vor der Mischzeit τ_m im Zustand j und nach der Mischzeit im Zustand i befinden. Es ist das Produkt aus der bedingten Wahrscheinlichkeit W_{ij} , daß sich der Kern vor der Mischzeit im Zustand j und nach der Mischzeit im Zustand i befindet, sowie der Wahrscheinlichkeit P_j , einen Kern im Zustand j zu finden. Für einen stationären MARKOV-Prozeß genügt $W_{ij}(\tau_m)$ dem Differentialgleichungssystem [Torch82, Fav98]

$$\frac{d}{dt} W_{ij}(\tau_m) = \sum_{k=1}^N k_{ik} \cdot W_{kj}(\tau_m) \quad . \quad (2.9)$$

Die Anfangsbedingung lautet $W_{ij}(\tau_m=0) = \delta_{ij}$. Im einfachsten Fall einer Sprungbewegung zwischen N gleichmäßig besetzten Zuständen ($P_j = 1/N$) ergibt sich eine Austauschmatrix mit den Elementen k_{hop} außerhalb der Diagonale und $-(N-1) \cdot k_{hop}$ auf der Diagonale. k_{hop} ist die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges zwischen zwei beliebigen Plätzen. Gelegentlich wird eine Rate k_{mikro} verwendet, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, daß der Sondenkern einen Zustand verläßt. Die Relation der beiden Raten und der Korrelationszeit τ_c ist:

$$k_{mikro} = (N-1) \cdot k_{hop} \quad (2.10)$$

$$\tau_c = \frac{P_j}{k_{hop}} = \frac{1}{N \cdot k_{hop}} = \frac{N-1}{N \cdot k_{mikro}} \quad .$$

Lösung von Gl. (2.9) ergibt [Fav98]:

$$\begin{aligned} W_{ij}(\tau_m) &= \frac{1}{N} + \left(\delta_{ij} - \frac{1}{N} \right) \cdot e^{-Nk_{hop}\tau_m} \\ &= e^{-\frac{\tau_m}{\tau_c}} \cdot \delta_{ij} \cdot P_i + \left(1 - e^{-\frac{\tau_m}{\tau_c}} \right) \cdot \frac{1}{N} \end{aligned} \quad (2.11)$$

bzw.

$$P_{ij}(\tau_m) = W_{ij}(\tau_m) \cdot P_i = e^{-\frac{\tau_m}{\tau_c}} \cdot \delta_{ij} \cdot P_i + \left(1 - e^{-\frac{\tau_m}{\tau_c}} \right) \cdot P_i \cdot P_j \quad . \quad (2.12)$$

Mit Gl. (2.10) kann $P_{ij}(\tau_m)$ sowohl über die Raten oder die Korrelationszeit beschrieben werden. Für dynamische Prozesse, deren Topologie schlecht definiert oder nicht bekannt ist, wird letzteres bevorzugt.

Zur Illustration sollen hier die expliziten Ausdrücke für den einfachen Fall eines Überganges zwischen zwei symmetrischen Zuständen betrachtet werden. P_{ij} ergibt sich als Lösung von

$$P_{ij}(\tau_m) = \left[e^{\vec{K} \cdot \tau_m} \right]_{ij} \cdot P_j \quad (2.13)$$

mit K_{ij} und P_j als

$$\vec{K} = \begin{bmatrix} -k_{hop} - \frac{1}{T_1} & k_{hop} \\ k_{hop} & -k_{hop} - \frac{1}{T_1} \end{bmatrix} \quad P_j = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Diagonalisierung von Gl. (2.13) ergibt die Lösung:

$$P_{ij}(\tau_m) = \frac{1}{4} \cdot \begin{pmatrix} 1 + e^{-2k_{hop}\tau_m} & 1 - e^{-2k_{hop}\tau_m} \\ 1 - e^{-2k_{hop}\tau_m} & 1 + e^{-2k_{hop}\tau_m} \end{pmatrix} \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}} \quad (2.15)$$

Dies bedeutet, daß für den Fall $T_1 \rightarrow \infty$ die integrierte Intensität der Hauptdiagonalsignale ($i=j$) von ihrer Ausgangsintensität bei $\tau_m \rightarrow 0$ auf die Hälfte abfallen und die Austauschsignale ($i \neq j$) von 0 auf die gleiche Intensität anwachsen (Abb. 6). Da es sich um einen stochastischen Prozeß handelt und k^{-1} eine mittlere Lebensdauer darstellt, ändert sich $P_{ij}(\tau_m)$ über einen Bereich von ca. 2 Frequenzdekaden der Mischzeit τ_m , d.h. eine scharfe Trennung von Prozessen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ist nur schwer möglich.

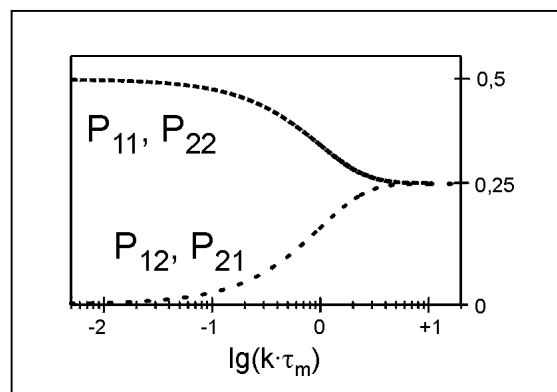


Abb. 6: P_{ij} für einen symmetrischen 2-Platz-Prozeß

Auf der Hauptdiagonale eines 2D-Austauschspektrums findet sich die spektrale Intensität der Kerne, die eine gerade Anzahl von Sprüngen und in den Austauschsignalen diejenigen, die eine ungerade Anzahl von Sprüngen durchgeführt haben. Weiterhin wird deutlich, daß keine Prozesse mit Korrelationszeiten größer als T_1 beobachtet werden können.

Kompliziertere „Exchange Pathways“, z.B. für das gemeinsame Auftreten von molekularer und Spin-Dynamik, werden in Kap. 2.6 diskutiert. Es sei darauf hingewiesen, daß die in Gl. (2.8)–(2.15) dargestellten Betrachtungen ebenso für 2D und 1D-MAS-Austauschexperimente gelten, aber die Subspektren S_{ij} sich dann von den hier dargestellten einfachen, für den Fall statischer NMR-Experimente gültigen Beispielen unterscheiden.

2.3 Magic-Angle Spinning (MAS)

Während in der Flüssigkeits-NMR für $I=1/2$ -Kerne und verschwindende Spinkopplungen die Entwicklung der Magnetisierung nach Gl. (2.5) mit einer konstanten Frequenz $\omega_0\sigma_{iso}$ (isotrope chemische Verschiebung) beschrieben werden kann, ist die Resonanzfrequenz für den Fall einer mit der Frequenz $\omega_R/2\pi$ rotierenden Probe zeitabhängig. Gl. (2.5) muß daher modifiziert werden zu:

$$\begin{aligned} fid(t) &= e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot e^{i\int\omega(t')dt'} \\ &= e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot e^{i\Phi(t)} \cdot e^{-i\Phi(0)} \\ &\equiv e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f(\omega_R t + \gamma) \cdot f^*(\gamma) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die zeitabhängige Resonanzfrequenz $\omega(t)$ ist gegeben durch [Mehr76, Luz92]

$$\omega(t) = \omega_0 \left(C_1 \cdot \cos(\omega_R t + \gamma) + S_1 \cdot \sin(\omega_R t + \gamma) + C_2 \cdot \cos(2\omega_R t + 2\gamma) + S_2 \cdot \sin(2\omega_R t + 2\gamma) \right)$$

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{1}{3} \left\{ \frac{3}{2} (\sigma_{33} - \sigma_{iso}) \sin^2 \beta - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (\sigma_{22} - \sigma_{11}) \cos 2\alpha - \sigma_{12} \sin 2\alpha \right] (\cos 2\beta + 3) - (\sigma_{13} \cos \alpha + \sigma_{23} \sin \alpha) \sin 2\beta \right\} \\ S_2 &= \frac{2}{3} \left\{ \left[\frac{1}{2} (\sigma_{22} - \sigma_{11}) \sin 2\alpha + \sigma_{12} \cos 2\alpha \right] \cos \beta + (\sigma_{13} \sin \alpha - \sigma_{23} \cos \alpha) \sin \beta \right\} \\ C_1 &= \frac{\sqrt{2}}{3} \left\{ -\frac{3}{2} (\sigma_{33} - \sigma_{iso}) \sin 2\beta - \left[\frac{1}{2} (\sigma_{22} - \sigma_{11}) \cos 2\alpha - \sigma_{12} \sin 2\alpha \right] \sin 2\beta + 2(\sigma_{13} \cos \alpha + \sigma_{23} \sin \alpha) \cos 2\beta \right\} \\ S_1 &= \frac{2\sqrt{2}}{3} \left\{ \left[\frac{1}{2} (\sigma_{22} - \sigma_{11}) \sin 2\alpha + \sigma_{12} \cos 2\alpha \right] \sin \beta - (\sigma_{13} \sin \alpha - \sigma_{23} \cos \alpha) \cos \beta \right\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

wobei die EULER-Winkel α , β , γ die Orientierung eines beliebig gewählten Koordinatensystems (Molekülsystem, MS) relativ zu einem fest mit dem MAS-Rotor verbundenen System angeben (Abb. 7). Die σ_{ij} sind die

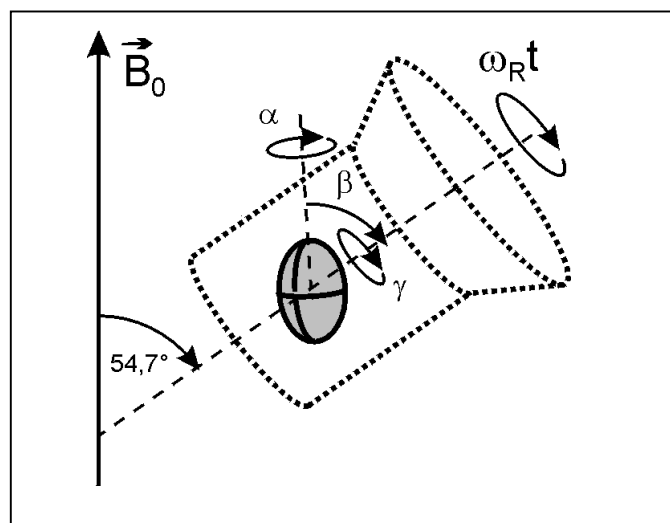


Abb. 7: Relation zwischen äußerem Magnetfeld, MAS-Rotor und Tensor der anisotropen chemischen Verschiebung

Elemente des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung, dargestellt im MS.

Die Darstellung mittels „f-Funktionen“ in Gl. (2.16) wurde von Mehring [Mehr76] eingeführt und hat sich bei der theoretischen Beschreibung von MAS-Experimenten für den Fall $\tau_c \gg T_2$ und verschwindender dipolarer und Spinkopplung sehr bewährt. Im Argument der f-Funktionen taucht nur die Abhängigkeit von $\omega_R \cdot t$ und dem Winkel γ auf. Außerdem muß für eine isotrope Probe („Pulverprobe“) noch eine Mittelung über die drei EULER-Winkel α, β, γ ausgeführt werden.

Aus Gl. (2.16) und (2.17) ergibt sich, daß die f-Funktionen periodisch mit der MAS-Frequenz und komplexe Exponentialfunktion sind:

$$\begin{aligned} f(2\pi \cdot N + \xi) &= f(\xi) \\ f(\xi) \cdot f^*(\xi) &= 1 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Unter Einbeziehung der Eigenschaften der δ -Funktion:

$$\begin{aligned} f(\xi) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\vartheta \delta(\vartheta - \xi) \cdot f(\vartheta) \\ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\vartheta \delta(\vartheta - \xi) &= 1 \\ \delta(\vartheta - \xi) &= \sum_{M=-\infty}^{\infty} e^{-iN(\vartheta - \xi)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

lassen sich gut die Eigenschaften eines MAS-Spektrums erkennen:

$$\begin{aligned} M^{MAS}(t) &= e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot e^{i \int_0^t \omega(t') dt'} \equiv e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma) \cdot f(\omega_R t + \gamma) \\ &= e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma) \cdot \int d\theta \delta(\theta - \omega_R t - \gamma) \cdot f(\theta) \\ &= e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma) \cdot \int d\theta \sum_M e^{-iM\theta} \cdot e^{iM\omega_R t} \cdot e^{iM\gamma} \cdot f(\theta) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Der Faktor 2π wird im Weiteren weggelassen. Als nächstes wird die für die Pulvermittelung notwendige Integration über den Winkel γ durchgeführt. Mathematisch identisch dazu ist die durch die Entwicklung der f-Funktion eingeführte Integration über den Winkel θ , der hier keine physikalische Relevanz besitzt.

$$\begin{aligned} &\xrightarrow{\int d\gamma} \\ &= e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^*(\gamma) \cdot \int d\theta e^{-iM\theta} \cdot f(\theta) \\ &\equiv e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot F_M \cdot F_M^* \end{aligned}$$

$$\equiv e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot I_M^{MAS} .$$

Die Mittelung über α und β muß bei Bedarf (z.B. bei der numerischen Berechnung von Linienintensitäten) noch ausgeführt werden. Für die qualitative Diskussion spielt dies allerdings keine Rolle.

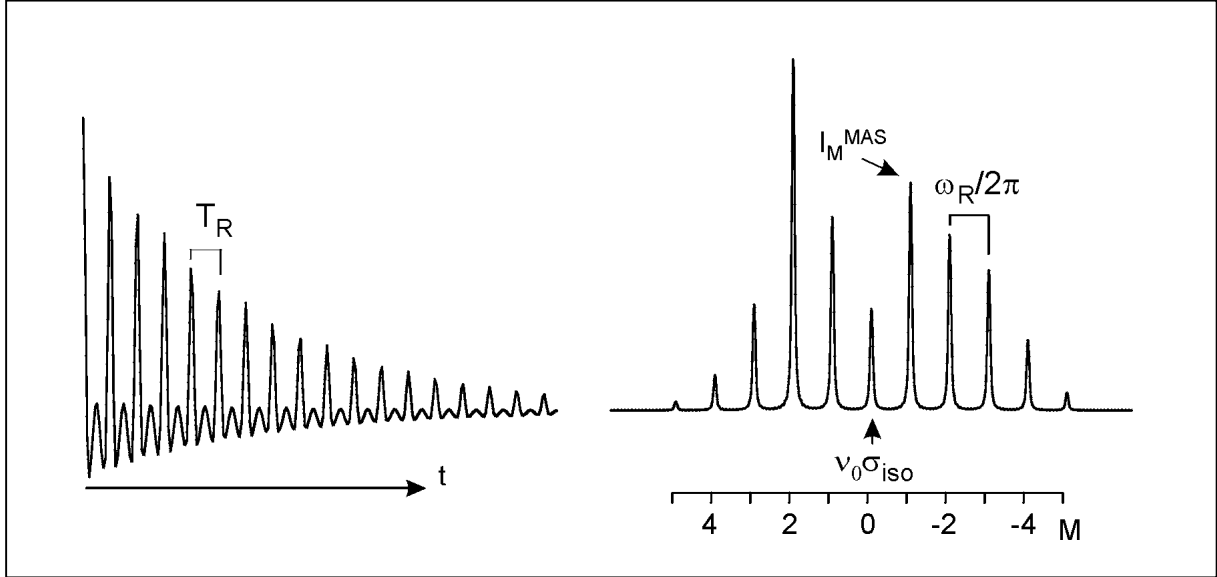


Abb. 8: Schematischer MAS-FID (links) und MAS-Spektrum (rechts)

Das Ergebnis sagt aus, daß ein MAS-Spektrum (FT von Gl. (2.20)) aus einzelnen Linien (ssb's) bei der isotropen Verschiebung \pm ganzzahligen Vielfachen der MAS-Rotationsfrequenz mit der Linienbreite $1/(\pi T_2)$ und der Intensität I_M^{MAS} besteht (Abb. 8). I_M^{MAS} steht im Weiteren als Synonym für die im normalen 1D-MAS-Experiment gemessene Linienintensität [Herz80]. Das MAS-Spektrum einer isotropen Pulverprobe läßt sich zum Absorptionsspektrum phasenkorrigieren, da I_M^{MAS} dann eine reelle Zahl ist. Für ssb's, die zu einer isotropen Linie gehören, ist der Begriff „Familie von ssb's“ gebräuchlich. Weiterhin kann man zeigen, daß die integrierte spektrale Intensität konstant ist und daher eine wesentliche Verbesserung des Signals erreicht wird, daß die Seitenbänder höherer Ordnung, d.h. für $N \gg \Delta\sigma/\omega_R$ verschwinden ($\Delta\sigma$ ist die Breite der Anisotropie der chemischen Verschiebung) und für schnelle Rotationsfrequenzen $\omega_R \gg \Delta\sigma$ alle ssb's mit $N \neq 0$ ebenfalls verschwinden:

$$\begin{aligned} \sum_{M=-\infty}^{+\infty} I_M^{MAS} &= 1 \\ \lim_{M \rightarrow \pm\infty} I_M^{MAS} &= 0 \\ \lim_{\omega_R \rightarrow \infty} I_M^{MAS} &= \begin{cases} 1 & N = 0 \\ 0 & N \neq 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Zur theoretischen Behandlung einer beliebigen MAS-Pulssequenz muß deren NMR-Zeitsignal analog Gl. (2.16) aufgeschrieben und die Prozedur analog Gl. (2.20) angewendet werden, um den Effekt der Sequenz diskutieren zu können (s. Anhang). Der Formalismus gestattet auch, MAS-Spektren auf ökonomische Weise numerisch zu berechnen: statt das gesamte Zeitsignal nach Gl. (2.16) zu berechnen (was numerisch für jeden Zeitpunkt t eine dreifache Integration über die Pulverwinkel α , β , γ erfordert), genügt es nach Abb. 8, die Intensitäten I_M^{MAS} zu berechnen. Dies erfordert nach Gl. (2.20) nur die einmalige dreifache Integration über die Pulverwinkel und

führt damit zu einer ca. 100-fach geringerer Rechenzeit. Diese Aussage trifft auch im weiteren auf alle anderen MAS-Experimente zu, die mittels f-Funktionen theoretisch behandelt werden.

2.3.1 2D-MAS-Austauschspektroskopie

In Abb. 9a ist schematisch die Sequenz eines 2D-MAS-Austauschexperiments dargestellt. Dabei wird hier, wie in allen folgenden schematischen Darstellungen von Pulssequenzen, nur der Senderkanal (z.B. ^{13}C) gezeigt. Auf dem Entkopplerkanal (^1H) wird jeweils die Kreuzpolarisations-Sequenz (CP) [Pine72, Pines73] mit anschließender Entkopplung, die während der Mischzeit abgeschaltet wird, eingestrahlt.

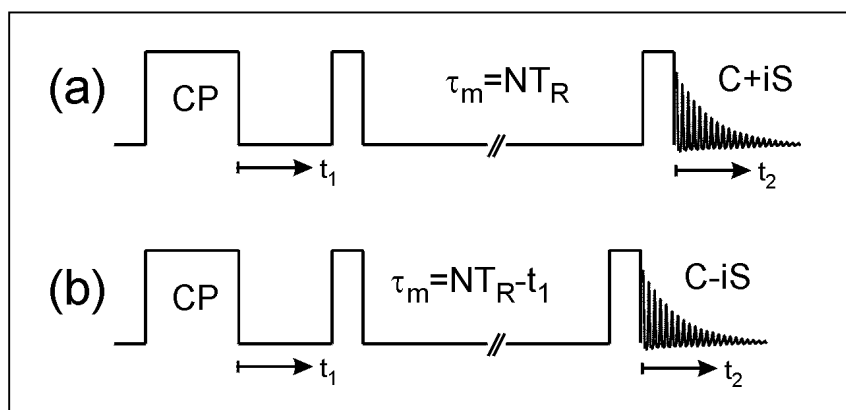


Abb. 9: Schema eines 2D-MAS-Experiments.
 (a): Rotorsynchronisiertes Experiment
 (b): "time-reversed" Experiment

Intuitiv ist klar, dass hier die Mischzeit mit der MAS-Rotation synchronisiert werden muß (die Phase des MAS-Rotors vor und nach der Mischzeit muß exakt übereinstimmen): da das Experiment die Orientierungen des Sondenkerns zu den Zeitpunkten t_1 und $t_2=0$ korreliert und diese bei fehlender Synchronisation verschieden sein können, würden in diesem Fall auch bei nicht vorhandener molekularer Dynamik Austauschsignale auftreten und das Experiment zur Bestimmung der Parameter der molekularen Dynamik wertlos machen.

Im folgenden werden jetzt die Eigenschaften der Subspektren $S_{ij}(\omega_1, \omega_2)$ aus Gl. (2.8) für verschiedene Austausch-NMR Pulssequenzen untersucht. Das NMR-Zeitsignal für eine sog. „Antiechokombination“ eines COS- und SIN-Datensatzes $\text{COS}+i\cdot\text{SIN}$ ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
 M^{2D/RS,ij}(t_1, t_2) & \quad (2.22) \\
 & = e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \omega_R t_2 + \gamma)
 \end{aligned}$$

Da die f-Funktionen von der Phase des MAS-Rotors abhängen und dieser sich während der Mischzeit weiterbewegt, findet sich die Zeit t_1 auch als Argument in den f-Funktionen, die dem detektierten NMR-Signal (FID) entsprechen.

Einführung der Bedingung für Rotor-Synchronisation (RS) und Behandlung gemäß Gl. (2.20) führt zu (s. Anhang):

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{RS: \omega_R \cdot \tau_m = 2\pi N} \\
& = e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma) \quad (2.23) \\
& \equiv e^{-\frac{(\tau_m)}{T_2} \frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_{M,N} e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot F_M^j \cdot F_N^{*i} \cdot F_{M-N}^{ij} \quad .
\end{aligned}$$

Ein 2D-MAS-Auswechselspektrum besteht aus 2D-NMR-Linien, positioniert an den Schnittpunkten der isotropen chemischen Verschiebung \pm ganzzahligen Vielfachen der MAS-Frequenz in beiden Dimensionen. Es kann gezeigt werden, daß das Spektrum einer Pulverprobe (bzw. einer Probe mit mindestens einer isotropen γ -Verteilung) phasierbar ist, d.h. die Intensitäten sind reell [Hagem89]. Es bleibt aber noch zu zeigen, daß dieses Experiment der Grundanforderung eines Austauschexperiments (im 2D-Spektrum dürfen nur Hauptdiagonalsignale auftauchen, falls kein Austausch stattfindet) auch erfüllt. Dies ist der Fall, wie einfach gezeigt werden kann:

$$\begin{aligned}
i = j: F_{M-N}^{ii} &= \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^i(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) = \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} = \delta_{MN} \\
& \sum_{M,N} F_M^i \cdot F_N^{*i} \cdot \delta_{MN} = \sum_M F_M^i \cdot F_M^{*i} \quad (2.24) \\
M^{2D-MAS,ii}(t_1, t_2) &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t_2} \cdot e^{iN\omega_R t_1} \cdot I_M^{MAS} \quad .
\end{aligned}$$

Die Intensitäten der Hauptdiagonalsignale im Fall $i=j$ entsprechen denen eines einfachen 1D-MAS-Spektrums. Die exakte Rotorsynchronisation und der korrekte Phasenzyklus zur Antiechokombination sind sehr wichtig. Es läßt sich z.B. ebenfalls einfach zeigen, daß sowohl bei Verletzung der Rotorsynchronisation als auch bei Verwendung der Echokombination $COS-i \cdot SIN$ das Experiment dieser Grundanforderung nicht mehr genügt (s. auch Fig.2 in Kap. 4.1)..

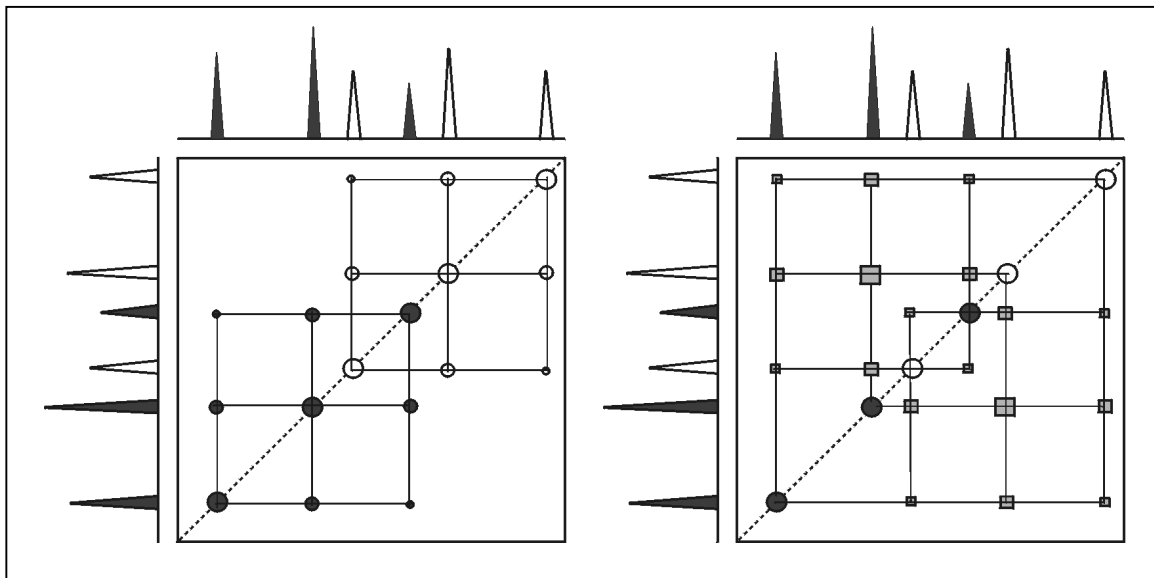


Abb. 10: Schematische Darstellung von Auto- (links) und Hetero-Cross-Peaks (rechts) zwischen zwei Familien von ssb's

Im 2D-MAS-Auswechselspektrum lassen sich Prozesse des chemischen Austausches von solchen der molekularen Reorientierung hervorragend unterscheiden: erstere führen zu Cross-Peaks zwischen den ssb's verschiedener

Atome (Hetero-Cross-Peaks) während letztere zur Cross-Peaks zwischen den zu einem Atom gehörenden ssb's (Auto-Cross-Peaks) führen. Dies ist in Abb. 10 schematisch dargestellt (s. auch Fig. 5 in Kap. 4.4).

Es stellt sich allerdings heraus, daß die 2D-FT des 2D-FIDs Gl. (2.23) kein rein absorptives 2D-Spektrum erlaubt. Einfache Anwendung der STATES-HABERKORN-Prozedur (Gl. (2.7)) ist hier nicht möglich, da diese das Vorhandensein eines *COS*- und eines *SIN*-Datensatzes gemäß Gln. (2.1) und (2.2) erfordert. In diesen dürfen die Zeitvariablen t_1 und t_2 nicht gemeinsam im Argument auftreten. Für das 2D-MAS-Experiment liefert erst die *Kombination* der experimentellen *COS*- und *SIN*-Datensätze ein Signal (Gl. (2.23)), in welchem die Zeitvariablen getrennt als Argumente auftreten. Eine Möglichkeit, doch die rein reellen Datensätze getrennt zu erhalten, wäre die Erzeugung eines zu Gl. (2.23) analogen Signals, aber mit negativer Zeitvariable t_1 : Addition und Subtraktion würden dann genau die benötigten Datensätze liefern. Man ist verleitet, dies analog zum statischen Fall durch einfache Anwendung der Echokombination der beiden reellen Spektren zu erreichen. Wie aber oben ausgeführt und leicht nachvollziehbar ist, führt dies zu absolut unbrauchbaren Datensätzen.

Diese Problem wurde von Hagemeyer [Hagem89] durch Einführung eines „time-reverse“-Experiments (TR) gelöst, in welchem die Mischzeit nicht mehr ein ganzzahliges Vielfaches der MAS-Periode ist, sondern noch der aktuelle Wert der Entwicklungszeit t_1 abgezogen wird. Außerdem wird die Echokombination *COS*-i-*SIN* angewendet (Abb. 9b). Das Signal ergibt sich zu (s. Anhang):

$$\begin{aligned}
 M^{2D/TR,ij}(t_1, t_2) & \quad (2.25) \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \omega_R t_2 + \gamma) \\
 &\equiv e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_{M,N} e^{-iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot F_M^j \cdot F_N^{*i} \cdot F_{M-N}^{ij} \quad .
 \end{aligned}$$

Das Ergebnis in Gl. (2.25) hat exakt dieselbe Struktur wie in Gl. (2.23), außer daß, wie gefordert, die „Richtung“ der Entwicklungszeit t_1 umgekehrt wurde („time-reversal“). Damit können nun rein absorptive 2D-MAS-Austauschspektren dargestellt werden. Abb. 12 zeigt simulierte 2D-MAS-Spektren für den Fall $\tau_m \ll \tau_c$ (kein Austausch). Es wird deutlich, daß die Antiechokombination der beiden rotorsynchronisierten Experimente *COS*^{RS}-i-*SIN*^{RS} bzw. die Echokombination der time-reversed Experimente *COS*^{TR}-i-*SIN*^{TR} zwar die korrekten 2D-Peaks liefert (d.h. die Artefakt-Cross-Peaks beseitigt), aber noch kein reines Absorptionsspektrum ergibt. Das „time-reversal“ $t_1 \rightarrow (-t_1)$ führt zu einer Spiegelung der Frequenzachse der indirekten Dimension sowie zu einer „Umkehr“ des Phasen-twists. Erst die korrekte Kombination der Spektren der mittleren Reihe ergibt das 2D-MAS-Absorptionsspektrum. Eine praktikable Methode besteht darin, das RS- bzw. TR-Experiment getrennt aufzunehmen, zu FOURIER-transformieren und phasieren, anschließend eines der 2D-Spektren in der indirekten Dimension zu spiegeln und danach beide 2D-Spektren zu addieren [Luz92].

Ein anderer Weg zur Darstellung von 2D-MAS-Absorptionsspektren besteht in der Anwendung einer modifizierten STATES-HABERKORN-Prozedur. Da im Argument der zweiten f-Funktion (nach der Mischzeit) neben t_2 auch die Entwicklungszeit t_1 als Variable auftaucht (Gl. 2.22), läßt sich ein 2D-MAS-FID nicht einfach als Produkt analog Gl. 2.1 und 2.2 darstellen. Dies wird erst durch die korrekte Kombination der *COS*- bzw. *SIN*-Datensätze erreicht. Die inkorrekte Kombination (also z.B. die Echo-Kombination für RS-Experimente) liefert – im Gegensatz zur Spiegelung um $\omega_1=0$ im Fall statischer Spektren – zusätzliche Cross-Peaks (I^{extra}), welche die Bedingung Gl. (2.24) nicht erfüllen und damit keine Information über den Austauschprozeß enthalten:

$$\begin{aligned}
RS^+ &= COS^{RS} + iSIN^{RS} = \sum_{MN} e^{iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} I^{2D-MAS} \\
RS^- &= COS^{RS} - iSIN^{RS} = \sum_{MN} e^{iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} I^{extra1} \\
TR^+ &= COS^{TR} + iSIN^{TR} = \sum_{MN} e^{-iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} I^{extra2} \\
TR^- &= COS^{TR} - iSIN^{TR} = \sum_{MN} e^{-iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} I^{2D-MAS}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Dabei wurden für die Intensitäten I^* die Indices N,M,i,j weggelassen. I^{2D-MAS} kann mit Hilfe Anhang A1 berechnet werden; für I^{extra*} können leicht die entsprechenden Ausdrücke abgeleitet werden. Die isotropen chemischen Verschiebungen sowie die T_2 -Abfälle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ebenfalls weggelassen. Die Zeitsignale der vier experimentell aufzunehmenden Experimente lassen sich damit folgendermaßen darstellen (s. Abb. 12):

$$\begin{aligned}
COS^{RS} &= \frac{1}{2}(RS^+ + RS^-) = \frac{1}{2} \sum_{MN} e^{iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} (I^{2D-MAS} + I^{extra1}) \\
SIN^{RS} &= \frac{1}{2}(RS^+ - RS^-) = \frac{1}{2} \sum_{MN} e^{iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} (I^{2D-MAS} - I^{extra1}) \\
COS^{TR} &= \frac{1}{2}(TR^+ + TR^-) = \frac{1}{2} \sum_{MN} e^{-iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} (I^{extra2} + I^{2D-MAS}) \\
SIN^{TR} &= \frac{1}{2}(TR^+ - TR^-) = \frac{1}{2} \sum_{MN} e^{-iM\omega_R t_1} e^{iN\omega_R t_2} (I^{extra2} - I^{2D-MAS})
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Die simulierten Daten in der ersten Reihe von Abb. 12 wurden auf diese Weise berechnet.

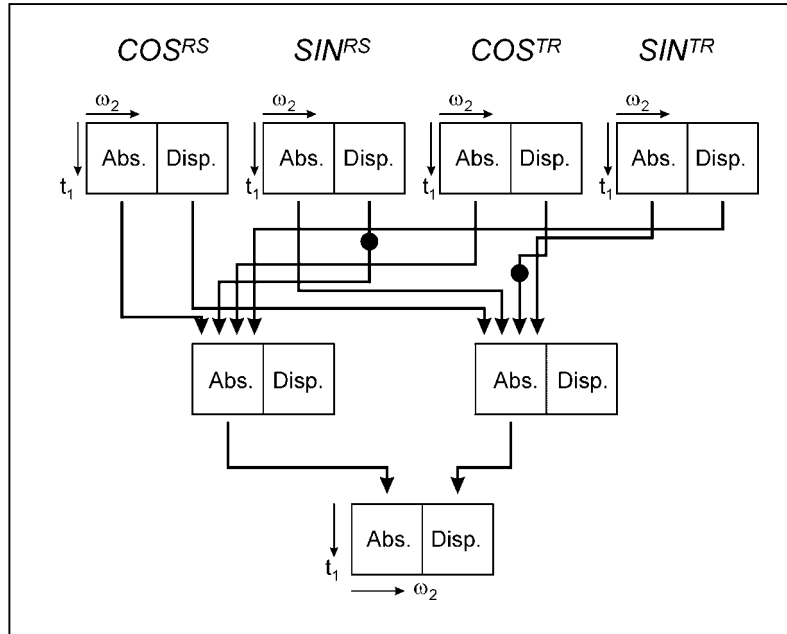


Abb. 11: Routing der 2D-MAS-Daten für modifizierte STATES-HABERKORN-Prozedur

Gemäß Gl. (2.26) ergibt sich die Möglichkeit, durch Kombination $\frac{1}{2}(RS^+ + TR^-)$ einen COS -Datensatz und durch $(RS^+ - TR^-)/(2i)$ einen SIN -Datensatz zu erzeugen und damit die STATES-HABERKORN-Prozedur anzuwenden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(RS^+ + TR^-) &= \cos^{RS} + i\sin^{RS} + \cos^{TR} - i\sin^{TR} = \sum_{MN} \cos(M\omega_R t_1) \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot I^{2D-MAS} \\ \frac{1}{2i}(RS^+ - TR^-) &= -i\cos^{RS} + \sin^{RS} + i\cos^{TR} + \sin^{TR} = \sum_{MN} \sin(M\omega_R t_1) \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot I^{2D-MAS} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Das Routing der für die weitere Verarbeitung benötigten Daten ist schematisch in Abb. 11 dargestellt, wobei die mit (●) markierten Daten gemäß Gl. (2.28) mit (-1) multipliziert werden müssen. Obwohl das Verfahren recht kompliziert erscheint, ist es äußerst praktikabel: falls die NMR-Verarbeitungs-Software das Routing der Daten gemäß Abb. 11 ermöglicht, läßt sich diese Prozedur auch während der laufenden Datenaufnahme mit einem einzigen Kommando durchführen [Var].

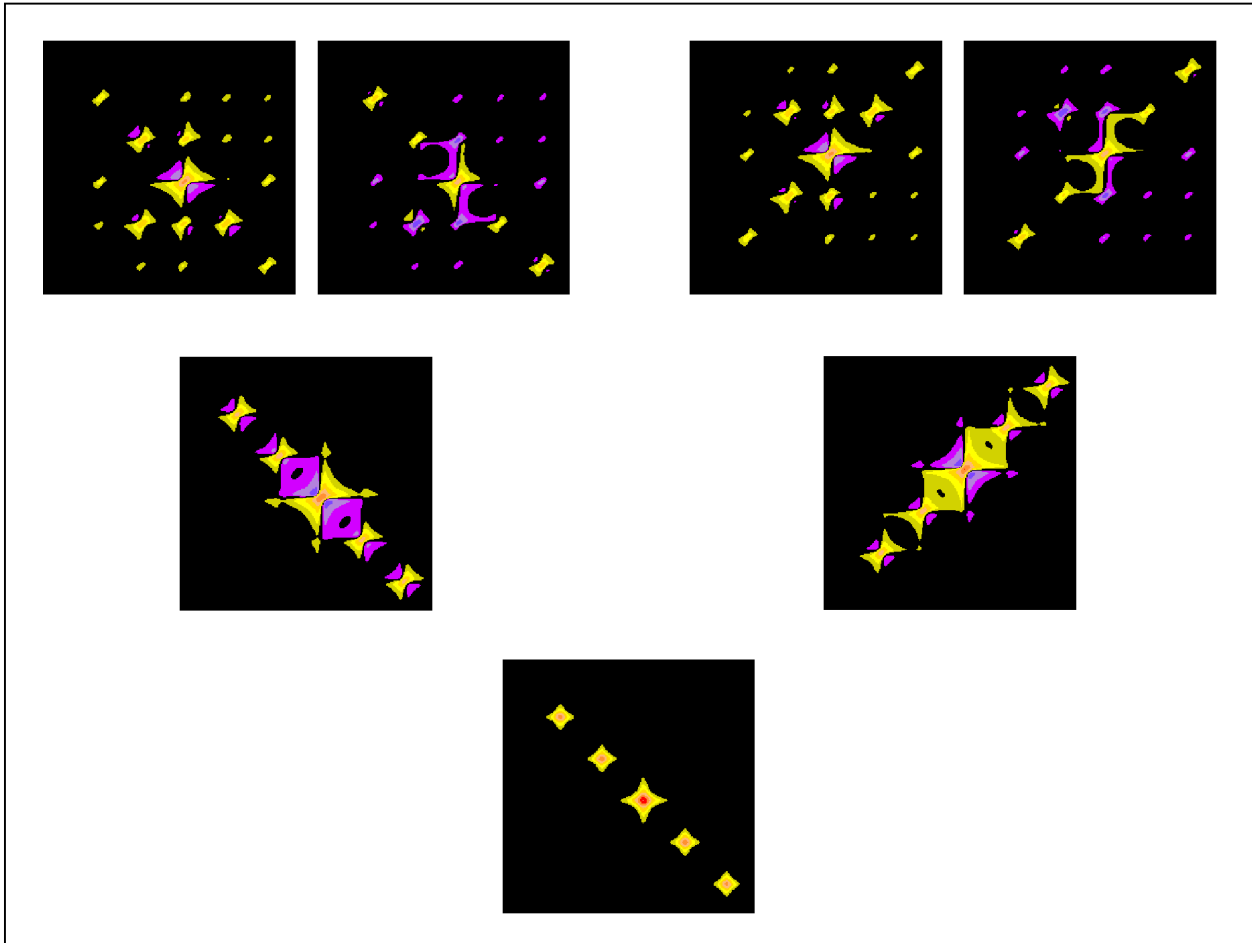


Abb. 12: Simulierte 2D-Spektren eines MAS-Austauschexperiments für $\tau_m \ll \tau_c$
 Oben: Datensätze \cos^{RS} , $i \cdot \sin^{RS}$, \cos^{TR} , $-i \cdot \sin^{TR}$
 Mitte: Kombinationen $\cos^{RS} + i \cdot \sin^{RS}$, $\cos^{TR} - i \cdot \sin^{TR}$
 Unten: STATES-HABERKORN-Prozedur nach Abb. 11

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß noch mindestens zwei weitere Möglichkeiten zur Aufnahme von 2D-MAS-Absorptionsspektren existieren: zum einen kann die bekannte TPPI-Methode (*T*ime-*P*roportional *P*hase *I*ncrementation) [Redf75], bei welcher im statischen Fall *ein* Datensatz ausreicht, mittels eines zweiten Datensatzes für 2D-MAS modifiziert werden [Boend98]. Zum anderen kann die sog. „Echo-FT“ ausgenutzt werden [Ernst99]. Dabei macht man sich den Fakt zunutze, daß bei der Aufnahme des Zeitsignals von $t=-\infty \dots +\infty$ (statt $t=0 \dots +\infty$) nach der FT im Spektrum kein Dispersionanteil auftritt und die Spektren daher automatisch korrekt phasiert sind (oder exakter: der Phasenfaktor ist dann eine reelle Zahl und beeinflusst nur die Intensität des Spektrums). Die Datenaufnahme von $t_2=-\infty \dots +\infty$ wird durch ein HAHN-Echo nach der Mischzeit erreicht. Während

die letzte Variante aber durchaus zu Artefakten führen kann, sind die modifizierte STATES-HABERKORN- und TPPI-Varianten als etwas gleichwertig anzusehen. Die Entscheidung kann aus praktischen Erwägungen geschehen: z.B. erlaubt nicht jede NMR-Software die einfache Manipulation und Kombination der Datenfiles, wie sie die STATES-HABERKORN-Methode erfordert.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, daß mit der 2D-MAS-Austauschmethode ein leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung langsamer dynamischer Prozesse zur Verfügung steht. Der Gewinn an spektraler Auflösung und Intensität ist beträchtlich; allerdings wird letztere etwas relativiert durch die notwendige große Anzahl von t_1 -Inkrementen, um die über einen weiten Frequenzbereich verteilten schmalen MAS-Linien mit genügender spektraler Auflösung in der indirekten Dimension aufzunehmen.

Es existieren eine Reihe von Arbeiten, in denen dieses Verfahren erfolgreich zur Untersuchung dynamischer Prozesse angewendet wurde [Luz92, Titm92, Tycko93, Domb95]. Dabei wurde vor allem die gute spektrale Auflösung ausgenutzt. Es wurde sowohl die molekulare Dynamik als auch die Spin-Dynamik untersucht (s. Kap. 4). Die dynamischen Parameter wurden meist relativ grob abgeschätzt, indem wenige Mischzeiten gemessen wurden und danach die Größenordnung der Korrelationszeit, meist mit Ungenauigkeiten von einer halben bis einer Frequenzdekade, angegeben wurde. In einigen Arbeiten wurden Experimente im Grenzfall $\tau_m \gg \tau_c$ durchgeführt und aus den 2D-ssb-Intensitäten topologische Parameter wie z.B. Sprungwinkel bestimmt. Insgesamt muß eingeschätzt werden, daß Versuche, die Korrelationszeiten der dynamischen Prozesse exakt zu bestimmen, recht rar sind. Die Ursache wird in Abb. 3 deutlich: trotz des Gewinns an Signalintensität relativ zu einem statischen Experiment sind sowohl das in realistischen experimentellen Zeiten erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis als auch die Anzahl der zu messenden Mischzeiten viel zu gering, um exakte Aussagen machen zu können. Außerdem treten im 2D-MAS-Experiment experimentelle Artefakte auf (Kap. 4.5), welche die Analyse der Spektren erschweren. Es stellt sich also die Frage nach einer Methode, die in kürzerer Zeit vergleichbare dynamische Aussagen gestattet und weniger von Artefakten belastet ist. Da der hohe Zeitaufwand der 2D-MAS-Methode wesentlich durch die für ein 2D-Experiment notwendige Inkrementierung der Entwicklungszeit t_1 bestimmt wird und die Anzahl der t_1 -Inkremente in einem 2D-MAS-Experiment nicht in gleicher Weise wie die Anzahl der Signal-Akkumulationen zum Signal-Rausch-Verhältnis beiträgt [Ernst87.1], könnte ein Ausweg in der Reduzierung der Dimensionalität des Experiments, also in einer 1D-Methode bestehen.

2.3.2 Exchange-Induced Spinning Sidebands (EIS)

Die Idee zur Reduzierung der Dimension des 2D-MAS-Austauschexperiments läßt sich mit folgendem Gedankengang umsetzen: statt der zeitaufwendigen Korrelation der Frequenzen des Sondenspins vor und nach der Mischzeit kann man versuchen, das Spinsystem in einen definierten Zustand, der durch den Austauschprozeß gestört werden kann, zu überführen. Findet der Prozeß statt, wird nach der Mischzeit ein anderer Zustand als der vor der Mischzeit präparierte detektiert werden. Es stellt sich die Frage, wie ein solcher Zustand unter MAS-Bedingungen kreiert werden kann.

Es ist aus der Flüssigkeits-NMR und auch für MAS-Messungen bei hohen MAS-Frequenzen ($\nu_R \gg \Delta\sigma$) bekannt, daß das sog. Magnetisierungs-Transfer-Experiment [Szev83] diese Bedingungen für den Austausch zwischen zwei isotropen chemischen Verschiebungen erfüllt. Dabei wird praktischerweise die Resonanzfrequenz genau zwischen die Linien gesetzt und nach der Anregung solange gewartet, bis die beiden Linien exakt in Antiphase präzediert sind. Ein $\pi/2$ -Puls bringt die beiden Magnetisierungen in z - bzw. $-z$ -Richtung, d.h. es entsteht ein Gradient von z -Magnetisierung zwischen beiden Spins. Ein Austauschprozeß, der die durch die isotrope chemische Verschiebung bestimmte Resonanzfrequenz des Sondenspins ändert, führt zu einem im NMR-Experiment detektierbaren Abbau der Differenz der beiden Magnetisierungen. Im einfachsten Fall von gleich großen Gleichgewichtsmagnetisierungen der beiden Spins wird im Grenzfall $\tau_m \gg \tau_c$ das Differenzsignal verschwinden.

Die uns interessierenden molekularen Reorientierungen haben i.allg. keinen Einfluß auf die *isotrope* chemische Verschiebung des Sondenkerns. Sie ändern lediglich die Orientierung des Tensors der *anisotropen* chemischen Verschiebung und damit die Tensorelemente, wobei die Spur des Tensors (=isotrope chemische Verschiebung) konstant bleibt. Für den Fall von MAS-Experimenten unter „slow-MAS“-Bedingungen ($\omega_R/2\pi < \Delta\sigma$) würde die Reduktion des 2D-MAS-Experiments bedeuten, einen Magnetisierungsgradienten zwischen den ssb's des betrachteten Sondenkerns zu erzeugen. Es ist aber nicht möglich, die Idee des Magnetization-Transfer-Experiments direkt anzuwenden. Auf keinen Fall dürfen die MAS-ssb's als „normale“ NMR-Linien wie im statischen Fall oder unter schnellem MAS betrachtet werden. Sie sind lediglich die spektrale Repräsentation der Periodizität des MAS-Zeitsignals Gl. (2.20). Es müssen daher andere Zugänge gefunden werden.

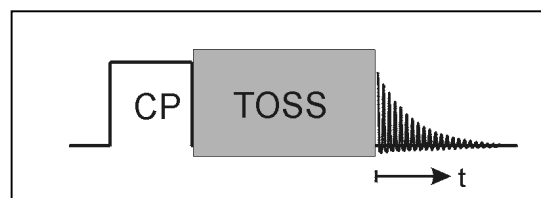


Abb. 13: Schema des TOSS-Experiments

Eine Möglichkeit bietet das sog. TOSS-Verfahren (**T**otal **S**uppression of **S**pinning **S**idebands) [Dix81, Dix82.1, Dix82.2, Raleigh87, Raleigh88, Antz94]. Dieses verwendet eine Folge von mindestens 4 π -Pulsen mit exakt definierten Abständen, um die Magnetisierungen der Spins einer unter slow-MAS-Bedingungen rotierenden Pulverprobe so zu manipulieren, daß alle ssb's mit Ausnahme desjenigen 0. Ordnung (der isotropen Linie) destruktiv interferieren. Die Idee ist nun, dies mit einem Austauschexperiment zu koppeln: eine TOSS-Sequenz präpariert einen sog. TOSS-Zustand. Während der Mischzeit können Reorientierungen der Tensoren der anisotropen chemischen Verschiebung stattfinden und dafür sorgen, daß dieser Zustand gestört wird. Im Signal, welches nach der Mischzeit detektiert wird, würden dann durch einen dynamischen Prozesses wieder ssb's auftreten.

Zum Verständnis der Methode ist eine theoretische Behandlung unerlässlich. Hier bietet sich der in Kap. 2.3 vorgestellte f -Funktions-Formalismus an. In dessen Rahmen braucht nicht die komplette TOSS-Sequenz analysiert zu werden. Vielmehr wird diese als „Black-Box“ behandelt und nur ihr idealer Effekt in Form der f -Funktionen dargestellt (Abb. 13). Dieser wird in der Originalliteratur als „alignment of individual spin packages“

zum Zeitpunkt der Datenaufnahme beschrieben, d.h. für $t=0$ haben die Magnetisierungen aller Spins, unabhängig von ihrer Orientierung (ausgedrückt in den EULER-Winkeln α , β , γ), dieselbe Phase, z.B. 0. Dies läßt sich in Gl. (2.16) mathematisch ausdrücken als

$$\Phi(0) = 0 \rightarrow f^*(0) = 1 \quad . \quad (2.29)$$

Das NMR-Zeitsignal eines TOSS-Experiments läßt sich analog Gl. (2.20) berechnen als (s. Anhang):

$$\begin{aligned} M^{TOSS}(t) & \\ &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot 1 \cdot f(\omega_R t + \gamma) \\ &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot \delta_{M0} \cdot F_M^* \\ &\equiv e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot I^{TOSS} \quad . \end{aligned} \quad (2.30)$$

Die Intensität I_M^{TOSS} stimmt weder mit der Intensität der s_{bb} 's 0. Ordnung eines MAS-Experiments überein noch enthält sie die gesamte spektrale Intensität des Sondenspins. Sie ist abhängig von der MAS-Frequenz [Rien96] und kann – im Gegensatz zur Intensität der isotropen Linie im MAS-Experiment – auch verschwinden oder negativ werden (Abb. 14).

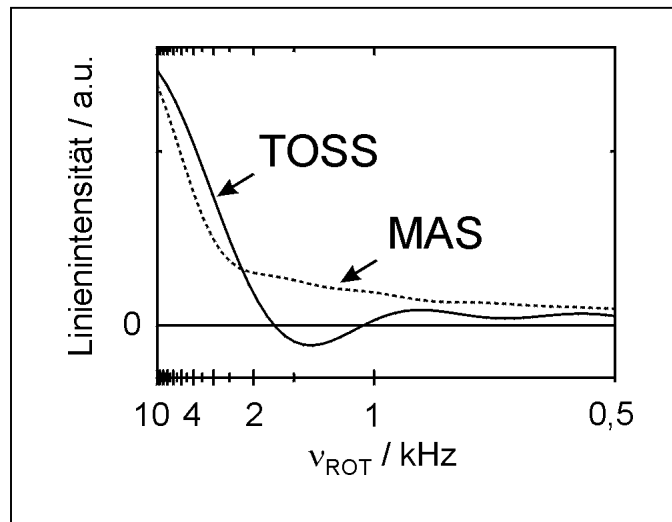


Abb. 14: Abhängigkeit der Linienintensität von der MAS-Frequenz für TOSS und MAS (N=0)

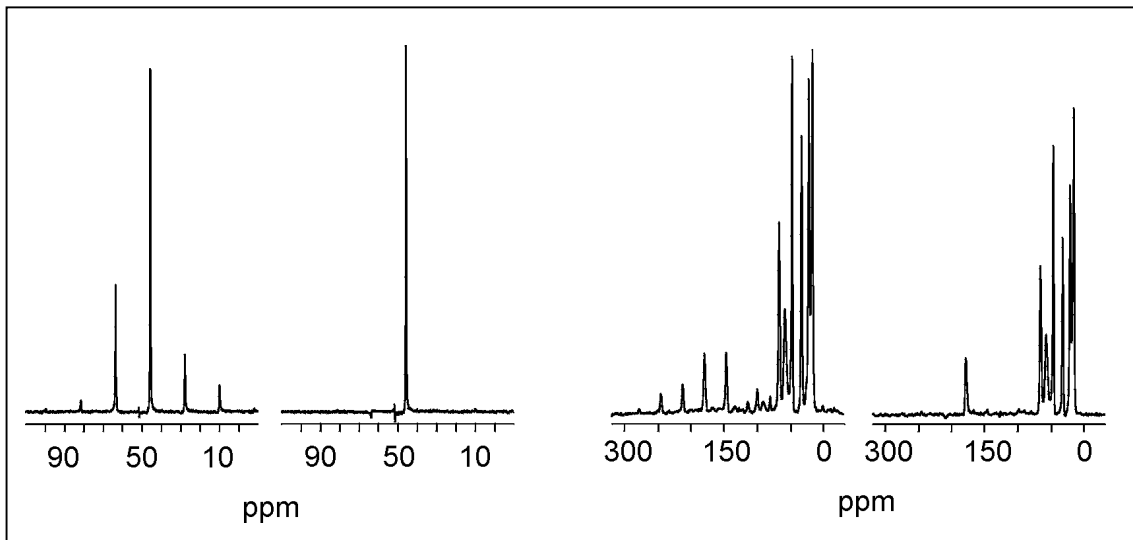


Abb. 15: MAS- und TOSS-Spektren für DMS (links) und PnBMA (rechts).

Die Signalintensität im TOSS-Spektrum wird im Vergleich zum MAS-Experiment durch die T_2 -Relaxation während der TOSS-Sequenz und in beträchtlichem Maße durch nichtideale π -Pulse vermindert. Beispiele für MAS- und TOSS-Spektren zeigt Abb. 15. Es wird deutlich, daß die destruktive Interferenz der s_{bb} 's für $N \neq 0$ befriedigend, aber keinesfalls perfekt ist. Insgesamt ist das TOSS-Experiment sehr anfällig auf nichtideale experimentelle Bedingungen, wie z.B. nichtperfekte π -Pulse [Ralei94]. Da mit solchen Bedingungen durch die Inhomogenität des B_1 -Feldes über der Probe und durch offset-Effekte aber immer gerechnet werden muß, ist die Anwendung relativ problematisch.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß der Signalverlust während der TOSS-Sequenz durch die Zeitkonstante der transversalen Relaxation T_2 bestimmt wird, da die Datenaufnahme ab dem Maximum eines HAHN-Echos nach dem letzten π -Puls geschieht. Während der Datenaufnahme selbst wirkt T_2^* , welches zusätzlich den Einfluß von Feldinhomogenitäten enthält. Daher ist der Relaxationsterm in Gl. (2.30) nicht völlig korrekt. Im Weiteren soll dieser Unterschied allerdings vernachlässigt werden.

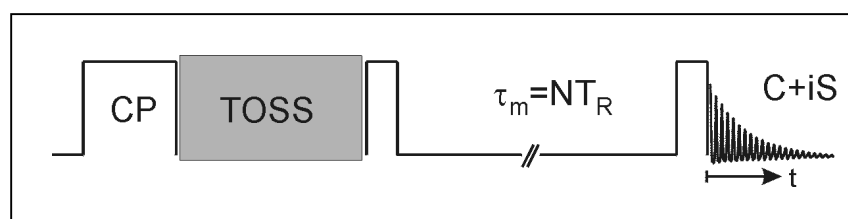


Abb. 16: Schema des EIS-Experiments

Die Kombination der TOSS-Methode mit einem Austauschexperiment (TOSS-Austauschexperiment oder EIS-Experiment; *Exchange-Induced Spinning Sidebands*) [Yang87] zeigt Abb. 16: Unmittelbar nach der TOSS-Sequenz dreht ein $\pi/2$ -Puls die Magnetisierung in z-Richtung. Während der anschließenden Mischzeit kann ein Austauschprozeß stattfinden. Ein weiterer $\pi/2$ -Puls wandelt danach die z-Magnetisierung in beobachtbare Magnetisierung um und das NMR-Zeitsignal wird detektiert. Um das komplexe Signal der TOSS-Sequenz zu erhalten, ist auch hier die Kombination eines *COS*- und eines *SIN*-Experiments notwendig. Die Beschreibung des EIS-Experiments mit Hilfe der f-Funktionen liefert (s. Anhang):

$$M^{EIS,ij}(t) \tag{2.31}$$

$$\begin{aligned}
&= e^{-\frac{T^{TOSS}+0}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \cdot 0} \cdot 1 \cdot f^j(\omega_R \cdot 0 + \gamma) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma) \\
&= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot F_{0-M}^{ij} \cdot F_M^{*i} .
\end{aligned}$$

Es bleibt zu prüfen, ob im Fall $i=j$ (kein Austausch) auch wirklich ein TOSS-Spektrum gemessen wird. Dies ist der Fall:

$$\begin{aligned}
i = j: F_{0-M}^{ii} &= \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^i(\gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) = \int d\gamma e^{iM\gamma} = \delta_{M0} \\
M^{EIS,ii}(t) &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot I^{TOSS} .
\end{aligned} \tag{2.32}$$

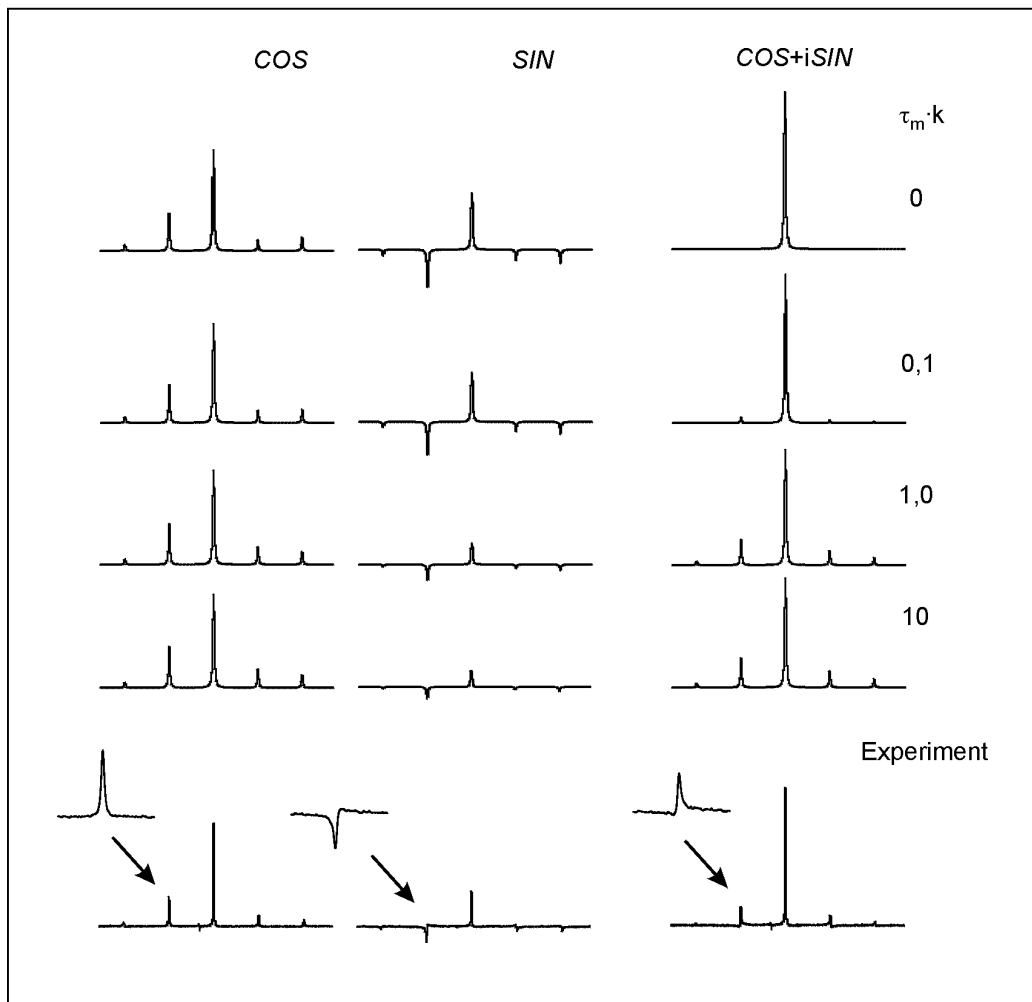


Abb. 17: Simulierte und experimentelle EIS-Experimente

Abb. 17 zeigt experimentelle und simulierte EIS-Experimente für DMS. Für die Simulationen sind sowohl die *COS*- und *SIN*-Experimente als auch deren Kombination für verschiedene Mischzeiten gezeigt. Es wird deutlich, daß im *COS* und *SIN*-Experiment analog zu den Cross-Peaks im 2D-MAS-Experiment (Abb. 12) ssb's auftreten, die nicht durch einen Austauschprozeß bedingt sind. Erst und nur die korrekte Kombination der beiden Experimente stellt die „Exchange-Induced ssb's“ korrekt dar. Das experimentelle Spektrum entspricht dem Fall $\tau_m \cdot k \approx 1$.

Dabei wird klar, daß die beiden Experimente (*COS* und *SIN*) aus unbekanntem Gründen leicht unterschiedliche Phasen haben, was sich in der Kombination als Artefakt auswirkt. Man kann dieses Problem zwar beseitigen, indem man die beiden Experimente grundsätzlich getrennt aufnimmt, einzeln phasenkorrigiert und erst dann die Spektren addiert. Neben dem zusätzlichen, nicht unbeträchtlichen Aufwand ist eine vorurteilsfreie Phasenkorrektur bei realen Proben, d.h. solchen mit mehreren isotropen chemischen Verschiebungen, breiten Linien und endlichem Signal-Rausch-Verhältnis meist nur schwierig zu erreichen.

Die EIS-Methode bietet eine echte Alternative zum 2D-MAS-Austauschexperiment bei der Untersuchung von langsamen dynamischen Prozessen in Festkörpern. Allerdings wird der erwartete Gewinn an Meßzeit zum Teil wieder kompensiert durch den Verlust an Signalintensität, insbesondere durch den Einfluß nichtidealer π -Pulse. Zieht man weiterhin die Probleme mit der notwendigen getrennten Phasenkorrektur und die Abhängigkeit der TOSS-Intensität von der MAS-Frequenz (verschwindende bzw. negative Intensität, s. Abb. 14) in Betracht, ist die EIS-Methode noch nicht die angestrebte Lösung. Dies zeigt sich auch in der Tatsache, daß echte Anwendungen des EIS-Experiments sehr rar sind und nur auf einfachen Substanzen (nur *eine* isotrope chemische Verschiebung, gutes Signal-Rausch-Verhältnis durch ^{13}C -Isotopenanreicherung) angewendet werden [Gede99]. Es stellt sich immer noch die Frage nach einer 1D-Austauschmethode, die dieselben Informationen liefert wie das 2D-MAS-Austauschexperiment, aber etwa eine Größenordnung weniger Meßzeit benötigt und außerdem experimentell robust und unanfällig gegen nichtideale experimentelle Bedingungen ist.

2.3.3 One-Dimensional Exchange Spectroscopy (ODESSA)

Eine andere Idee zur Erzeugung eines definierten Zustandes des Spinsystems unter den Bedingungen von slow-MAS basiert auf folgender Tatsache: Wenn bei einem normalen 1D-MAS-Experiment die Datenaufnahme bei $t=N \cdot T_R$, $N=0,1,..$ (d.h. auf einem Rotationsecho) beginnt, können alle ssb's phasiert werden. Wird dagegen die Datenaufnahme um das Delay $T_R \cdot x$, $x=0...1$ verzögert, wird ein ssb Nter Ordnung die zusätzliche Phasenverschiebung $\exp(i2\pi N x)$ erfahren, wie man unter Benutzung des f-Funktions-Formalismus leicht sehen kann. Für den Fall $x=0.5$, d.h. Beginn der Datenaufnahme genau in der Mitte zwischen zwei Rotationsechos, ergibt sich die zusätzliche Phasenverschiebung zu

$$\Psi^N = e^{iN\pi} = (-1)^N \quad . \quad (2.33)$$

Das bedeutet, daß alle geraden ssb's korrekt phasiert sind, während alle ungerade ssb's in Antiphase (negative Intensität) sind. Damit kann analog zum Magnetization-Transfer-Experiment ein definierter Zustand erzeugt werden, der durch einen dynamischen Prozeß gestört werden kann.

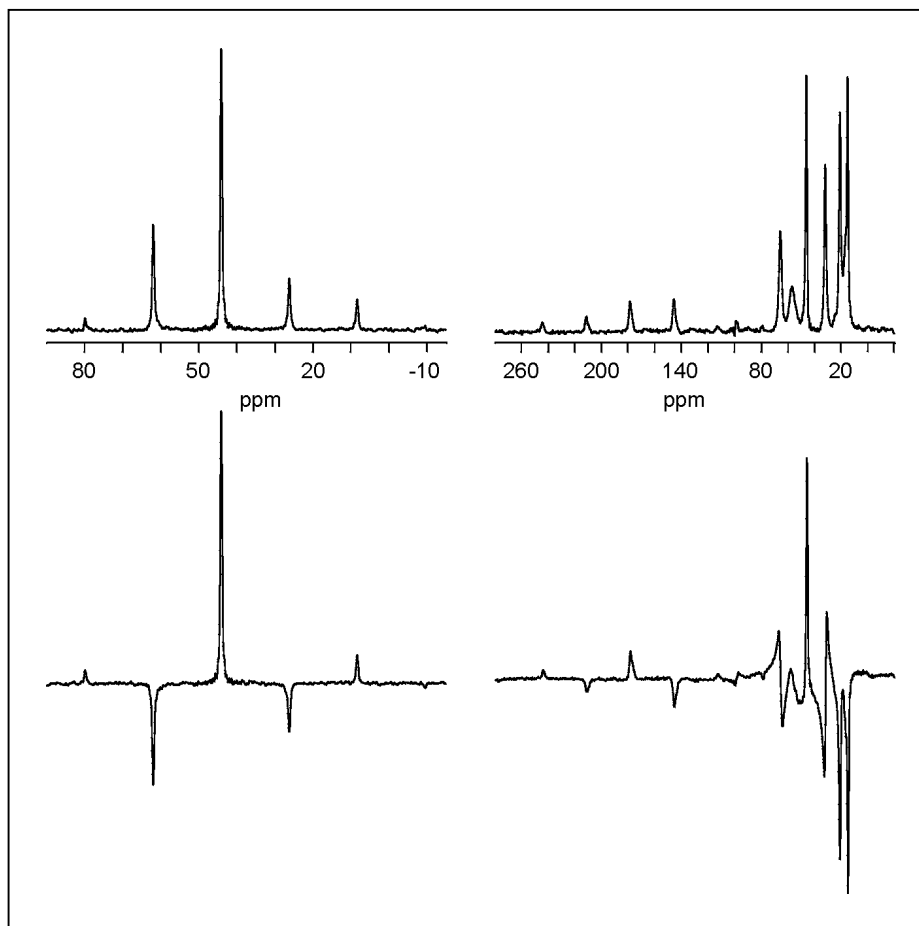


Abb. 18: MAS-Spektren von DMS (links) und PnBMA (rechts), aufgenommen ohne (oben) und mit Delay von $T_R / 2$.

Abb. 18 zeigt den Effekt an zwei Beispielen: das MAS-Spektrum von DMS hat nur eine isotrope chemische Verschiebung, während im Spektrum von PnBMA sieben chemisch nicht äquivalente C-Atome (isotrope chemische Verschiebungen) aufgelöst werden können. Diese führen zu einer unterschiedlichen Entwicklung der Phase des NMR-Signals gemäß

$$\Psi^{N,i} = e^{iN\pi} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} = (-1)^N \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}}, \quad (2.34)$$

so daß immer nur die ssb's, die zu derselben isotropen chemische Verschiebung gehören, korrekt phasiert werden können. Insgesamt ist dieser Zugang aber vielversprechend, da der für das 1D-Austauschexperiment notwendige definierte Spinzustand einfach durch ein Delay, im Gegensatz zur anfälligen TOSS-Sequenz, erzeugt werden kann.

Die Kombination dieser Idee mit einem Austauschexperiment führt zum ODESSA-Experiment (**O**ne **D**imensional **E**xchange Spectroscopy by **S**ideband **A**lternation) [Gerar96], welches in Abb. 19 schematisch dargestellt ist.

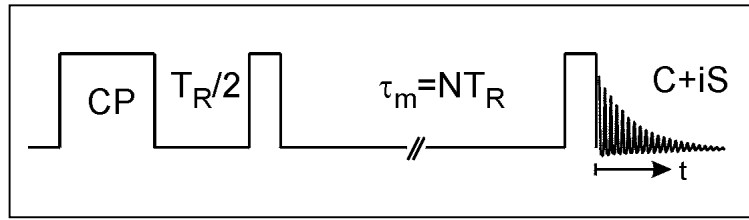


Abb. 19: Schema eines ODESSA-Experiments

Die theoretische Beschreibung liefert (s. Anhang):

$$\begin{aligned} t_1 = \frac{T_R}{2} &\longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi \\ M^{ODESSA,ij}(t) &= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\pi + \gamma) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\pi + \omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma) \\ &\equiv e^{-\frac{(T_R/2)+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t} \cdot \sum_M (-1)^M \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Das Ergebnis in Gl. (2.35) sagt aus, daß ein 1D-ODESSA-Spektrum die Projektion eines 2D-MAS-Spektrums ist, bei dem in der indirekten Dimension alle ungeraden ssb's invertiert wurden. Für den Fall $\tau_m \ll \tau_c$ (kein Austausch) entspricht das ODESSA-Spektrum einem MAS-Spektrum mit invertierten ungeraden ssb's; für den Fall $\tau_m \gg \tau_c$ (Full Exchange) erfolgt eine Reduktion der Intensitäten der ssb's, aber unterschiedlich für unterschiedliche Ordnungen N der ssb's. Im Gegensatz zum Magnetization-Transfer-Experiment fällt die Intensität i.allg. nicht auf 0 ab, sondern läuft in ein Plateau, dessen Wert von der MAS-Frequenz ω_R , den Hauptwerten des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung σ_{ij} und der Topologie des dynamischen Prozesses (Sprungwinkel), welche sich in den Nichtdiagonalelementen σ_{ij} ausdrückt, abhängt. Die komplette τ_m -Abhängigkeit ergibt sich analog Gl. (2.8) aus

$$S(\omega, \tau_m) = \sum_{ij} P_{ij}(\tau_m) \cdot S_{ij}(\omega) \quad (2.36)$$

Die Subspektren S_{ij} ergeben sich aus Gl.(2.35). Es ist jedoch ausreichend, die Intensität der ODESSA-ssb's $I_N^{ODESSA} = \sum_N (-1)^M \cdot I_{MN}^{2D-MAS}$ zu diskutieren. Für den einfachsten Fall eines symmetrischen 2-Platz-Sprungprozesses, wie er für die molekulare Dynamik in DMS vorliegt (s. Abb. 27), ergibt sich der „ODESSA-Abfall“ als:

$$I_N^{ODESSA}(\tau_m) = \left(A_N + B_N \cdot e^{-2k\tau_m} \right) \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}}$$

$$A_N = \frac{1}{2} \left(I_N^{11} + I_N^{12} \right) \quad B_N = \frac{1}{2} \left(I_N^{11} - I_N^{12} \right) \quad (2.37)$$

$$I_N^{11} = I_N^{22} \quad I_N^{12} = I_N^{21}$$

$$I_N^{ij} = \sum_M (-1)^M \cdot F_M^j F_N^{*i} F_{M-N}^{ji} \cdot$$

Die F_L^k sind in Anhang A1 definiert. Gl. (2.37) erlaubt, wenn auch eingeschränkte, Aussagen zur Topologie des dynamischen Prozesses (s. Abb. 22). Die T_1 -Relaxation läßt die Intensitäten für $\tau_m \geq 5 \cdot T_1$ komplett verschwinden. Aus dem Verlauf $I_N^{ODESSA}(\tau_m)$ läßt sich die Korrelationszeit oder alternativ die Sprungrate des dynamischen Prozesses bestimmen. Es genügt, die Mischzeitabhängigkeit der Intensität eines einzigen ssb (günstigerweise des größten) zu bestimmen. Der Phasenfaktor $\exp(i\omega_0\sigma_{iso}^j \cdot T_R/2)$ in Gl. (2.35) führt dazu, daß die Methode bei Substanzen mit mehr als einer isotropen chemischen Verschiebung nur bedingt anwendbar ist (Abb. 18). Bevor Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems dargestellt werden, sollen einige Eigenschaften der ODESSA-Methode diskutiert werden.

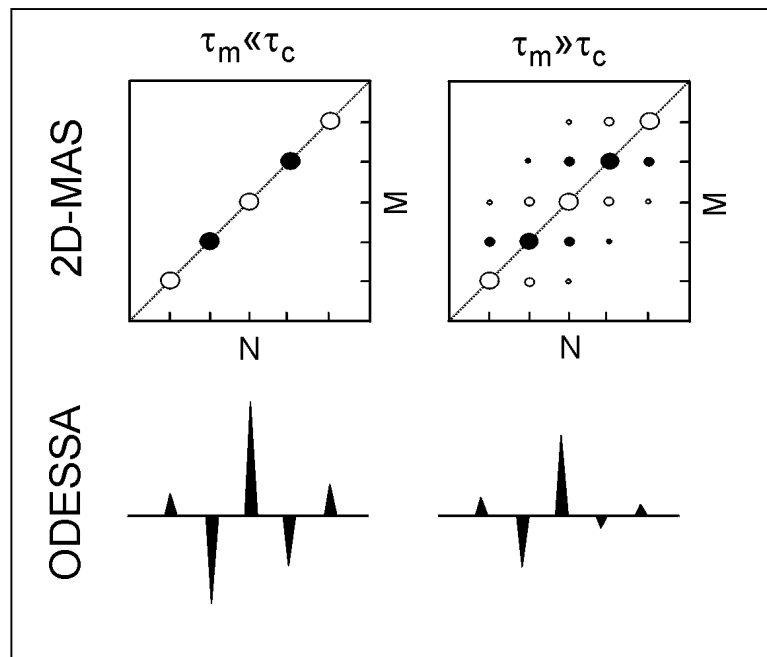


Abb. 20: Prinzip des ODESSA-Spektrums als Projektion eines 2D-MAS-Spektrums

Qualitativ kann man sich den ODESSA-Abfall über die Entstehung eines ODESSA-Spektrums als Projektion eines 2D-MAS-Spektrums erklären, wobei die Invertierung aller in der indirekten Dimension ungerader ssb's beachtet werden muß. Abb. 20 zeigt schematische 2D-MAS-Spektren (oben) und ODESSA-Spektren (unten) für je eine kurze (links) und lange (rechts) Mischzeit. Leere Kreise entsprechen einem positiven, volle Kreise einem negativen Peak. Die Größe soll ein grobes Maß für die Intensität sein. Für kurze Mischzeiten besteht das 2D-

MAS-Spektrum nur aus Hauptdiagonalsignalen mit der Intensität I_N^{MAS} . Invertierung aller ungeraden Ordnungen (schwarze Kreise in Abb. 20) und Projektion entlang der indirekten Dimension (vertikal in Abb. 20) liefert für das ODESSA-Spektrum ein MAS-Spektrum mit invertierten ungeraden ssb's. Für lange Mischzeiten entstehen im 2D-Bild Cross-Peaks mit in der indirekten Dimension alternierenden positiven und negative Intensitäten. Bildet man nun die Projektion entlang der indirekten Dimension, wird z.B. zur positiven Intensität eines Peaks gerader Ordnung auf der Hauptdiagonale negative Intensität der benachbarten Cross-Peaks addiert, d.h., die Gesamtintensität wird geringer sein als für kurze Mischzeiten. Da mit wachsender Mischzeit τ_m die Cross-Peaks allmählich wachsen, wird die entsprechende Intensität im ODESSA-Spektrum ebenso allmählich abnehmen, was genau dem ODESSA-Abfall entspricht.

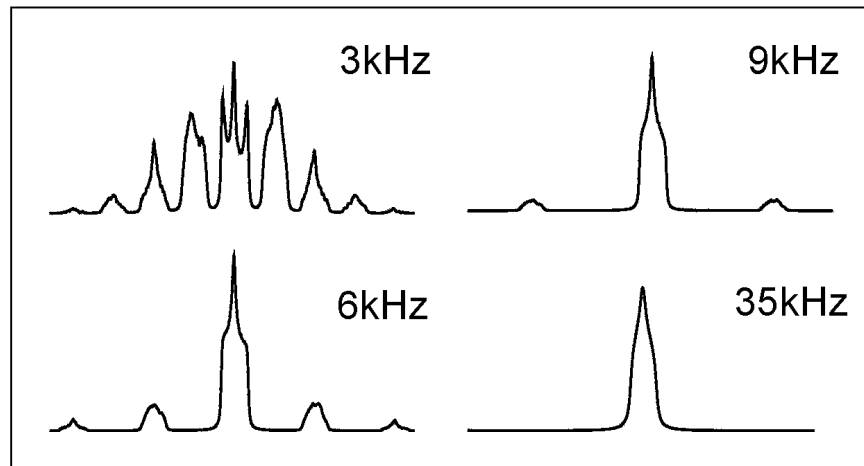


Abb. 21: Simulierte off-MAS-Spektren ($\theta=60^\circ$) für verschiedene MAS-Frequenzen

Eine andere, ebenfalls qualitative Deutung ergibt sich aus der bekannten Tatsache, daß im Falle des slow-MAS alle in einer Pulverprobe vorhandenen Orientierungen, gegeben durch die EULER-Winkel α , β , γ , zur spektralen Intensität aller ssb's beitragen, aber stark gewichtet [Teke99]. Dies läßt sich in slow-offMAS-Spektren (Abb. 21) gut veranschaulichen: würden alle Orientierungen gleichmäßig zu allen ssb's beitragen, würde jedes off-MAS-ssb die Form eines mit $(3\cos^2(\theta)-1)$ -skalierten Pulverspektrums haben (θ ist der Winkel zwischen MAS-Rotorachse und dem statischen Magnetfeld B_0). Tatsächlich ist dies aber nur für den Fall des fast-MAS $\omega_R \gg \Delta\sigma$ der Fall; für slow-MAS ergeben sich beträchtliche Abweichungen. Die Verbindung zum ODESSA-Experiment besteht nun darin, daß ein dynamischer Prozeß die Orientierungen der Atome der Sondenspins ändert, es damit zu einer Umverteilung der spektralen Intensität zwischen den verschiedenen, im ODESSA-Experiment negativen und positiven ssb's und damit zur Verringerung der spektralen Intensität der ssb's, also zum ODESSA-Abfall, kommt.

Die Möglichkeit der Detektion von dynamischen Prozessen mittel ODESSA-Experimenten hängt von der relativen Intensität der Komponente B_N in Gl. (2.37) ab: je intensiver dieser Anteil am ODESSA-Abfall ist, desto besser kann der Prozeß detektiert werden. Die Komponente B_N hängt außer von der Topologie des Prozesses (Sprungwinkel) natürlich auch von der MAS-Rotationsfrequenz ab. Abb. 22 zeigt die Abhängigkeit des Verhältnisses B_0/A_0 für den Fall eines 2-Platz-Prozesses eines axialsymmetrischen Tensors für verschiedene Sprungwinkel und Rotationsfrequenzen. Eine optimale Frequenz ist offensichtlich $\omega_R \approx \Delta\sigma/4$, wo sowohl eine hinreichende Intensität von B_0 erreicht wird als auch B_0 in optimaler Weise von der Topologie des Prozesses abhängt.

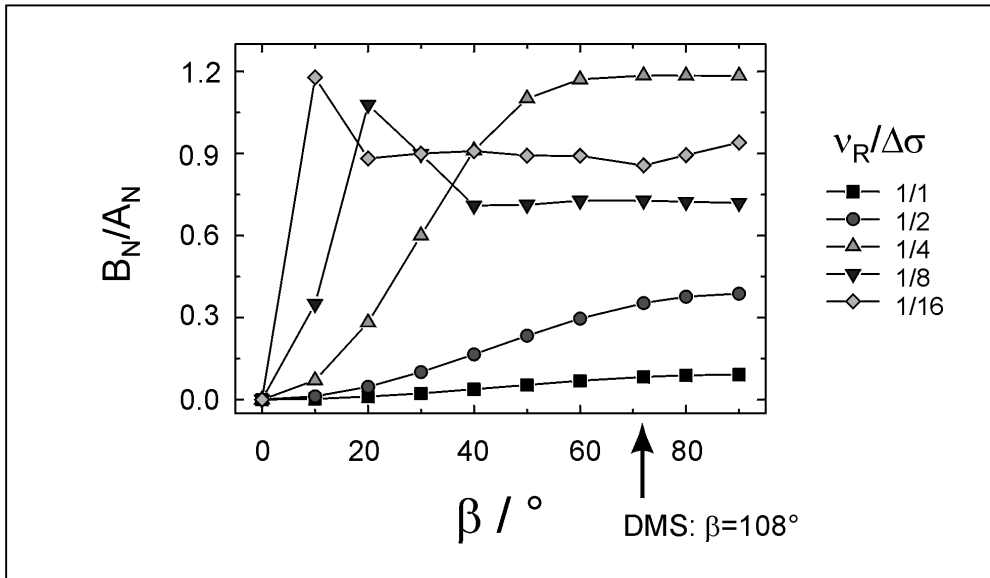


Abb. 22: Abhängigkeit des Verhältnisses B_0/A_0 im ODESSA-Abfall von der MAS-Frequenz und dem Sprungwinkel β für einen axialsymmetrischen Tensor

Es kann hier festgestellt werden, daß die ODESSA-Methode im Vergleich zum EIS den großen Vorteil der geringeren Artefaktanfälligkeits und der besseren Signalintensität hat. Allerdings ist ein großes Problem der in Abb. 18 und Gl. (2.34) dargestellte zusätzliche Phasenfehler für den Fall mehrerer isotroper chemischer Verschiebungen. Es wurden verschiedene Zugänge geprüft, die ODESSA-Methode auch für solche Substanzen anwenden zu können. Das Problem sind die relativ breiten Dispersionanteile der phasengestörten Nachbarlinien, die die Auswertung der Linienintensität eines ausgewählten ssb 's unmöglich machen. Eine Idee war daher die selektive Anregung nur einer Linie und Durchführung dieses Experiments nacheinander für alle interessierenden Atome.

Zur selektiven Anregung einer Linie in einem slow-MAS-Spektrum existieren bewährte Filtersequenzen wie DANTE [Boden76, Gare78, Cara83] und SELDOM [Teke88]. Wir haben uns für letzteres entschieden und das ODESSA-Experiment mit einer SELDOM-Sequenz (*Selective Excitation by Destruction Of Magnetization*). Diese basiert auf einer Folge von $\pi/2$ -Pulsen, welche die betreffende Linie und ihre ssb so entwickeln lassen, daß diese in z-Richtung gespeichert werden, während die Magnetisierungen der anderen Linien in der x-y-Ebene verbleiben und durch Abschalten der 1H -Entkopplung schnell wegrelaxieren. Die Sequenz wird mehrmals hintereinander angewendet, um eine scharfe Filterfunktion zu erreichen. Die SELDOM-Sequenz wird zwischen die Kreuzpolarisation CP und der Wartezeit $T_R/2$ eingebaut. Abb. 23 zeigt den Versuch, im ODESSA-Spektrum von PnBMA die Linie der quarternären C-Atome und die zugehörigen ssb 's selektiv anzuregen. Das Problem dieser und anderer aliphatische Linien ist, daß die Anisotropie der chemischen Verschiebung relativ klein ist und daher nur schwache ssb 's auftreten (s. auch Abb. 28). Im ODESSA-Spektrum (mitte) sind die ssb 's des COO-Atoms zufällig ebenfalls in Phase (genauer gesagt, in Antiphase, d.h. mit negativer Intensität), da der Unterschied der beiden isotropen chemischen Verschiebungen für die gewählte MAS-Frequenz ungefähr ein Vielfaches K dieser ist und die Phasenfaktoren der beiden Signale sich gerade um $K \cdot 180^\circ$ ($K \approx 5$) unterscheiden. Es zeigt sich, daß die Idee des SELDOM-ODESSA im Prinzip funktioniert, d.h. die Intensität des $N=0$ - ssb läßt sich ohne Überlagerung mit anderen Linien detektieren und das $N=1$ - ssb ist sichtbar. Allerdings wird auch klar, daß das Signal-Rausch-Verhältnis, bedingt durch die vielen Pulse in sowie durch T_2 -Relaxation während der SELDOM-Sequenz, beträchtlich reduziert wurde. Zusammen mit der Tatsache, daß das Experiment für jede interessierende Linie wiederholt werden müßte, läßt sich einschätzen, daß dieser Weg nicht zum gewünschten Ziel führt. Das ODESSA-Experiment muß vielmehr so verändert werden, daß der störende Phasenfaktor Gl. (2.34) aus Gründen der Signalintensität möglichst ohne zusätzliche Pulse eliminiert werden kann.

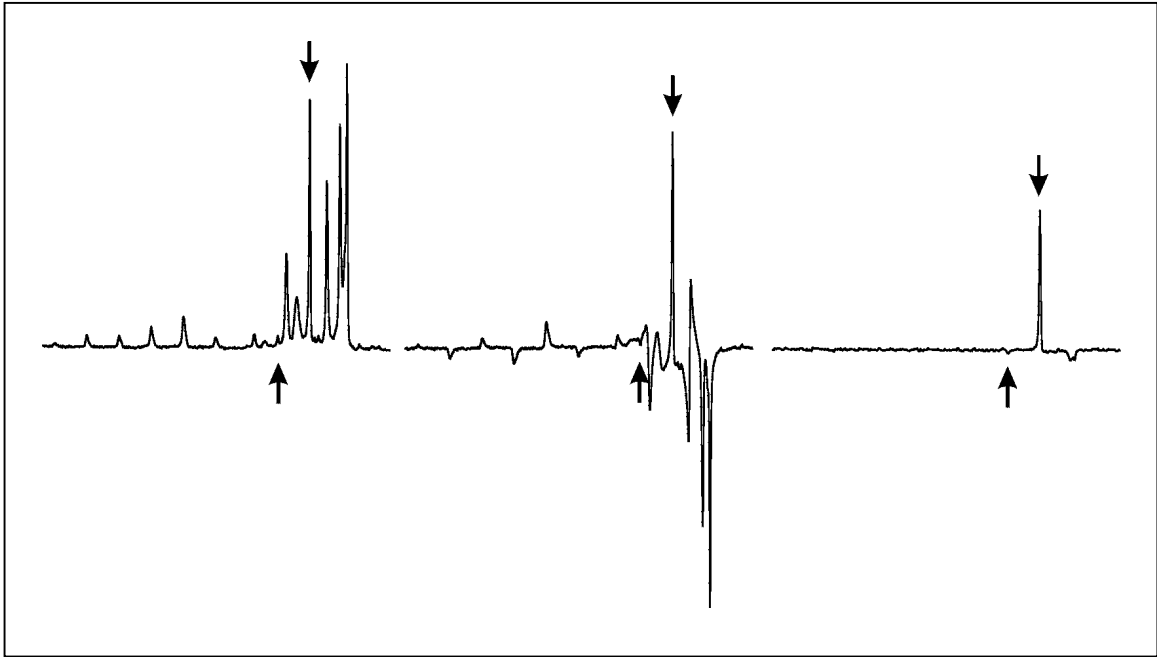


Abb. 23: MAS-, ODESSA- und SELDOM-ODESSA-Spektren von PnBMA. Die Pfeile markieren ssb's des quarternären C-Atoms.

2.3.4 Time-reverse ODESSA (trODESSA)

Der im ODESSA-Experiment störende Phasenfaktor wird durch die Entwicklung der isotropen chemischen Verschiebung während der Entwicklungszeit $T_R/2$ verursacht. Wenn es gelingt, diese Entwicklung zu refokussieren, wäre das Problem gelöst. Im statischen Experiment wird dies einfach durch einen π -Puls in der Mitte der Entwicklungszeit (HAHN-Echo) erreicht: dieser refokussiert NMR-Wechselwirkungen, die proportional zu I_z sind (Inhomogenitäten des B_0 -Feldes; isotrope chemische Verschiebung, Resonanzoffset). Allerdings würde dieser π -Puls auch die Entwicklung der anisotropen chemischen Verschiebung beeinflussen und ist daher für MAS so nicht anwendbar. Eine andere, bessere Möglichkeit wäre, die Refokussierung in einem zweiten Delay nach der Mischzeit durchzuführen. Fügt man dem ODESSA-Experiment einfach dieses Delay hinzu, wird der Phasenterm ungewollt verdoppelt, da die Entwicklung der isotropen chemischen Verschiebung in beiden Delays dasselbe Vorzeichen hat. Eine einfache Möglichkeit der Umkehrung einer Zeitrichtung ist die Verwendung der Echo-kombination $COS-i \cdot SIN$ statt $COS+i \cdot SIN$ bei der Kombination der beiden reellen Experimente. Dies führt zur Subtraktion der durch die Entwicklung der isotropen chemischen Verschiebungen während der beiden Delays $T_R/2$ verursachten Phasenterme. Die Mischzeit muß außerdem so mit der MAS-Rotation synchronisiert werden, daß die Entwicklung der anisotropen chemischen Verschiebung nicht beeinflusst wird, d.h. daß zwischen Ende der ersten Entwicklungsperiode und dem Beginn der Datenaufnahme ein ganzzahliges Vielfaches der MAS-Rotationsperiode liegt ($\tau_m = N \cdot T_R - T_R/2 = (N-1/2) \cdot T_R$) [Rei97]. Der Trick mit der Zeitumkehr in der Entwicklungsperiode und die notwendige Änderung der Mischzeit wurde erstmals von Hagemeyer im Zusammenhang mit dem 2D-MAS-Austauschexperiment verwendet (Gl. (2.25)). Von ihm wurde der Begriff „time-reverse“ geprägt; wir wollen die Modifikation des ODESSA-Experiments daher „time-reverse ODESSA“ (trODESSA) nennen. Abb. 24 zeigt schematisch die Pulssequenz.

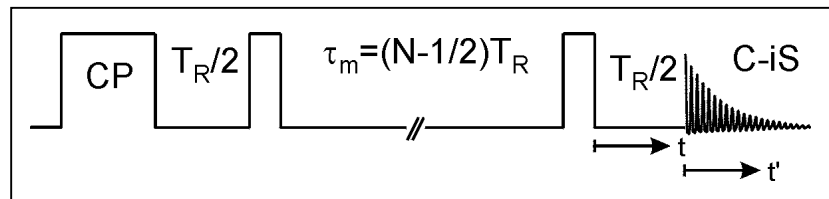


Abb. 24: Prinzip time-reverse ODESSA

Die theoretische Beschreibung liefert (s. Anhang):

$$\begin{aligned}
 t_1 &= T_R / 2 \longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi \\
 M^{tr-ODESSA,ij}(t) &= e^{-\frac{(T_R/2)}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\pi + \omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma) \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t'} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij} .
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Die Rechnung bestätigt das Verschwinden des Phasenterms, falls der dynamische Prozeß die isotrope chemische Verschiebung nicht ändert. Dies ist bei den uns interessierenden molekularen Reorientierungen der Fall; andererseits bietet diese Eigenschaft die Möglichkeit, im trODESSA-Spektrum Prozesse der molekularen Reorientierung von chemischem Austausch zu unterscheiden. In letzterem Fall würde sich eine Dephasierung der am Prozeß beteiligten Prozesse mit wachsender Mischzeit entwickeln. Im Grenzfall langer Mischzeiten ($\tau_m \gg \tau_c$) beträgt sie $\exp(i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \cdot T_R/2)$. Das zusätzliche Delay führt außerdem zu einer Entwicklung der anisotropen chemischen Verschiebung, so daß jedes ssb nun eine zusätzliche Phase $(-1)^{(M-N)}$ erfährt. Dies führt dazu, daß alle ssb's

entlang der Hauptdiagonale als positive Linien erscheinen und ein trODESSA-Spektrum für kurze Mischzeiten ($\tau_m \ll \tau_c$) exakt dem 1D-MAS-Spektrum entspricht. Eine anschauliche Darstellung eines trODESSA-Spektrums als Projektion eines 2D-MAS-Spektrums (analog Abb. 20) ist in Abb. 25 gezeigt.

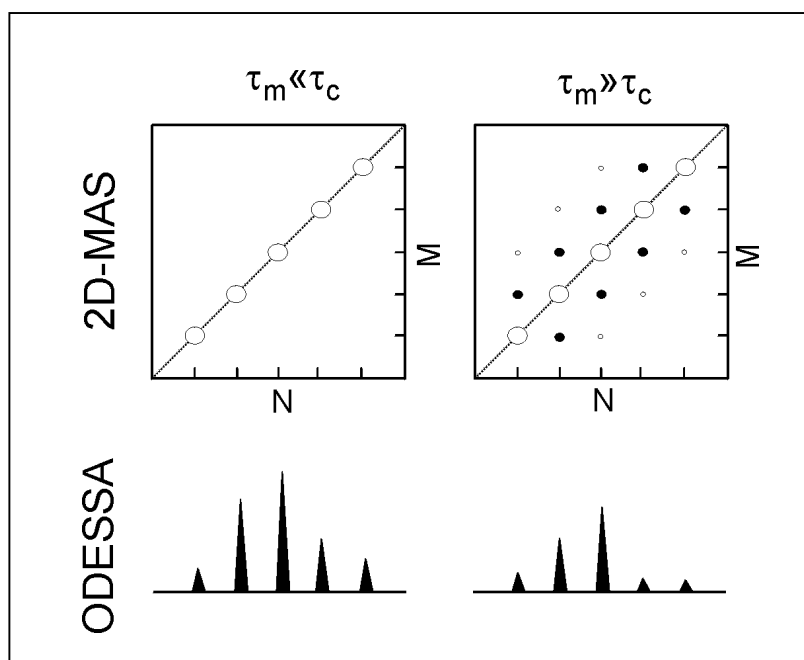


Abb. 25: Prinzip des trODESSA-Spektrums als Projektion eines 2D-MAS-Spektrums

Hinsichtlich der dynamischen Information sind ODESSA und trODESSA absolut identisch, wie Abb. 26 und 27 bestätigen. Die experimentellen Mischzeiten sind durch die unterschiedlichen Bedingungen für die Mischzeiten ($\tau_m = N \cdot T_R$ für ODESSA bzw. $\tau_m = (N-1/2) \cdot T_R$ für trODESSA) leicht unterschiedlich. Die nach Gl. (2.37) durch einen Fit bestimmten Parameter für die Austauschrate $k = 170 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k = 190 \text{ s}^{-1}$ (aus den ODESSA bzw. trODESSA-Daten) und die Relaxationszeit $T_1 = 175 \text{ ms}$ stimmen mit den bekannten Daten [Sol83] überein. Die Komponenten A_N und B_N (bzw. ihr Verhältnis) lassen sich unter Annahme eines 2-Platz-Sprungprozesses aus den bekannten Parametern des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung $\sigma_{xx} - \sigma_{iso} = 19,7 \text{ ppm}$, $\sigma_{xx} - \sigma_{iso} = 16,9 \text{ ppm}$ und $\sigma_{xx} - \sigma_{iso} = -36,6 \text{ ppm}$, der Topologie des Sprungprozesse (ausgedrückt als EULER-Winkel) $\Omega = (0^\circ, \pm 54^\circ, 0^\circ)$ sowie der MAS-Frequenz $\omega_R / 2\pi = 2 \text{ kHz}$ (bei $\omega_0 / 2\pi = 100,5 \text{ MHz}$) aus Gl. (2.37) berechnen. Es ergibt sich $I_1^{11} = 776$, $I_1^{12} = -305$, $I_0^{11} = 1585$, $I_0^{12} = 49$. Die daraus und aus dem Fit der experimentellen Daten erhaltenen Werte B_N/A_N sind in folgender Tabelle dargestellt:

	B_1/A_1	B_0/A_0
Theoretisch	2,29	0,94
ODESSA	2,23	0,68
trODESSA	2,84	0,85

Die Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Werten sind u.a. darin begründet, daß die ODESSA-Abfälle bei der gewählten Meßtemperatur nicht im Bereich $\tau_m \ll \tau_c$ beginnen und so die Fit-Routine in diesem Bereich große Freiheiten hat, die sich stark auf die Intensitäten auswirken. Bedenkt man, daß in den Werten B_N/A_N die Information über die Topologie des beobachteten Prozesses enthalten ist, wird deutlich, daß mit MAS-Austauschmethoden (1D als auch 2D) diese Informationen nur sehr ungenau und mehrdeutig, wenn überhaupt, extrahiert werden können. Die Stärke der Methode ist definitiv die Bestimmung von Zeitkonstanten durch die relativ präzise Bestimmung des ODESSA-Abfalls mit möglichst vielen Stützstellen in einer relativ kurzen Zeit.

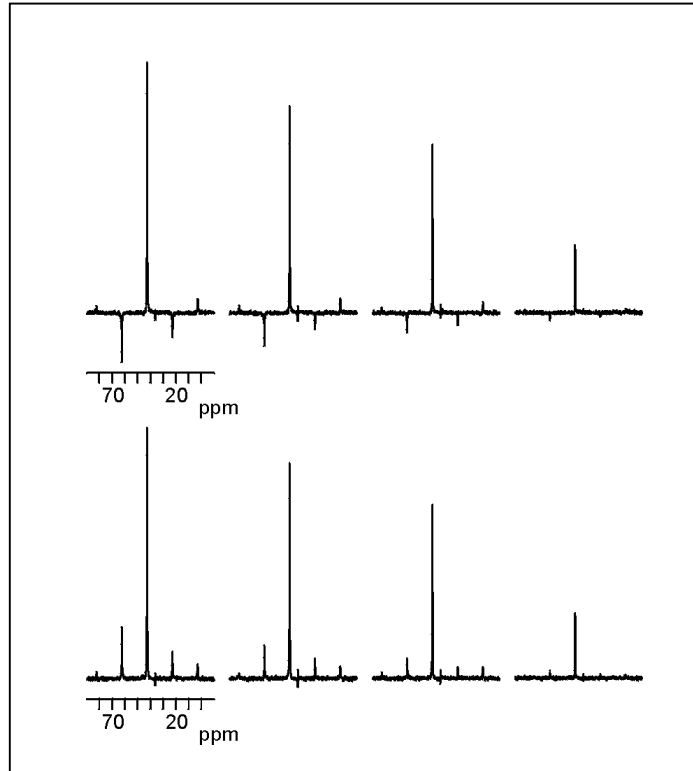


Abb. 26: ODESSA (oben) und trODESSA-Spektren (unten) von DMS für verschiedene τ_m .

Die ODESSA-Abfälle in Abb. 27 wurden unter Berücksichtigung des T_1 gefittet. Da dieses durch ein unabhängiges T_1 -Experiment auch separat bestimmt werden kann, kann der T_1 -Anteil am ODESSA-Abfall prinzipiell auch separiert werden. Allerdings ist etwas Vorsicht geboten, da der T_1 -Abfall durch den Einfluß der Anisotropie des T_1 [Torch82] nicht-exponentiellen Charakter tragen kann. In diesem Fall ist entweder das T_1 -Experiment bei exakt denselben Mischzeiten wie das Austauschexperiment durchzuführen und dann sind die Linienintensitäten des Austauschexperimentes durch die des T_1 -Experiments zu dividieren, oder der T_1 -Abfall ist durch eine geeignete Funktion (z.B. gestreckte Exponentialfunktion) zu approximieren und Gl. (2.37) ist entsprechend zu modifizieren.

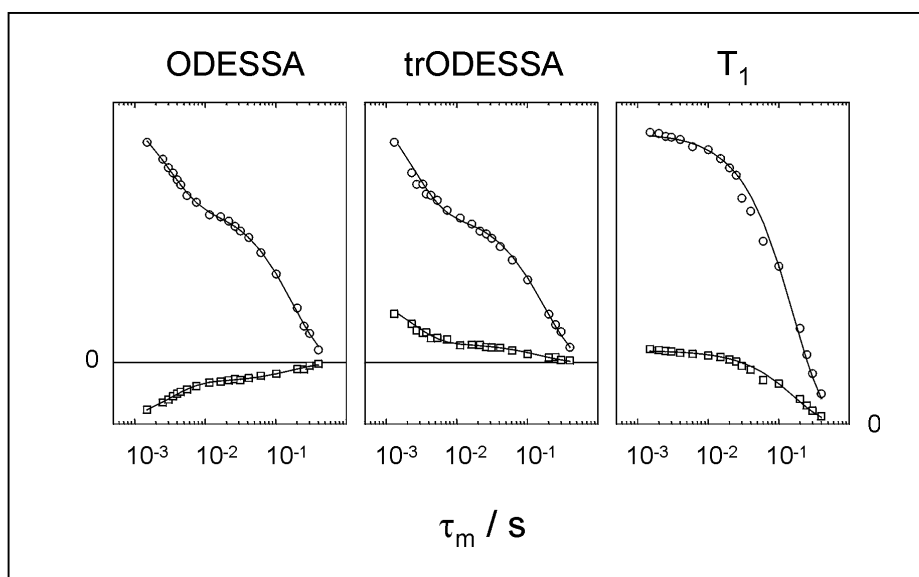


Abb. 27: Abhängigkeit der ssb-Intensität für das $N=0$ (O) und $N=1$ (□) ssb für ODESSA, trODESSA und T_1 -Experimenten an DMS

Insgesamt läßt sich feststellen, daß mit dem trODESSA die gesuchte 1D-Methode gefunden wurde: eine zeitsparende, robuste MAS-NMR-Austauschmethode, welche die Untersuchung der molekularen Dynamik von I=1/2-Kernen in Festkörpern ermöglicht. Dabei kann die Zeitkonstante des Prozesses (Korrelationszeit τ_c bzw. Austauschraten k) mit hoher Genauigkeit; die Topologie des Prozesses allerdings nur ungenau, mehrdeutig bzw. mit Hilfe von Zusatzannahmen bestimmt werden. In Kap. 4 sind Beispiele für die Anwendung der trODESSA-Methode detailliert beschrieben.

2.3.5 Vergleich EIS/trODESSA

Eine kürzlich erschienene Arbeit beschäftigt sich mit dem Vergleich von EIS und trODESSA [Favr98]. Insbesondere wird die Frage der Separation des T_1 -Abfalles aus dem gemessenen Abfall $I_N(\tau_m)$ (Gl. (2.37)) aufgeworfen. Es konnte gezeigt werden, daß dies sowohl für EIS als auch für ODESSA/trODESSA möglich ist. Dazu muß für jede Mischzeit die Intensität eines ssb (z.B. des größten) durch die Summe aus allen anderen ssb 's dividiert werden. Bei trODESSA müssen alle ungeraden ssb dazu mit -1 multipliziert werden. Da sich bei ODESSA/trODESSA positive und negative Intensitäten addieren, ergibt die Gesamtsumme einen relativ kleinen Wert und weist somit einen größeren systematischen Fehler auf, favorisieren die Autoren die EIS-Methode gegenüber dem trODESSA. Dieser Argumentation kann sich der Autor der vorliegenden Arbeit aus drei Gründen nicht anschließen:

- Die theoretischen Betrachtungen zur Eliminierung des T_1 -Einflusses sind korrekt. Die Autoren von [Favr98] wenden die Methode allerdings auf ein System mit nur einer isotropen Linie und einem relativ gutem Signal-Rausch-Verhältnis an, so daß die vorgeschlagene Prozedur auch praktisch anwendbar ist. In realen Substanzen werden sich aber i.allg. mehrere Familien von ssb 's überlagern und es werden nicht alle ssb detektierbar sein, die für die vorgeschlagene Prozedur notwendig sind.
- Die Autoren von [Favr98] vernachlässigen total die Nachteile der komplizierten und anfälligen TOSS-Sequenz im EIS-Experiment. Damit wird das Artefaktniveau des EIS-Experiments gegenüber dem trODESSA, welches als Präparation nur ein einfaches Delay benötigt, beträchtlich erhöht. Außerdem ist die stärkere T_2 -Relaxation während der TOSS-Sequenz (üblicherweise $2 \cdot T_R$ gegenüber $1 \cdot T_R$ beim trODESSA) bei langsamen MAS-Frequenzen und breiten Linien eine weitere Quelle zur beträchtlichen Verschlechterung der Signalintensität.
- Die Autoren von [Favr98] betrachten den sich mit einem Hetero-Austausch entwickelnden Phasenfehler im trODESSA-Spektrum als Nachteil bzgl. der Bestimmung der Linienintensität. Dies ist zweifellos richtig. Natürlich kann aber zur Intensitätsbestimmung die jeweils betreffende Linie praktisch korrekt phasiert werden und außerdem enthält der Phasenfehler eine Information über die Art des Austausches (auto/hetero) sowie die daran beteiligten Atome. Diese Information ist im EIS-Experiment nicht verfügbar.

2.4 Erhöhung der spektralen Auslösung durch Separation der ssb

Die trODESSA-Methode ist hinsichtlich der spektralen Auflösung der 2D-MAS-Methode gleichrangig. Zieht man mögliche Artefakte durch Aufnahme und Kombination der notwendigen vier reellen Experimente (Abb. 11 & 12) in Betracht (s. Kap. 4.5), ist trODESSA sogar überlegen. Trotzdem existieren Fälle, die nach einer Erweiterung der Methode verlangen. Abb. 28 zeigt die CPMAS-Spektren von PnBMA für verschiedene MAS-Frequenzen $\omega_R/2\pi$. Bei ca. 178ppm erscheint das Signal der Carboxylgruppen mit einer breiten, anisotropen Linie von ca. 10ppm Breite, relativ isoliert von den restlichen Signalen. Diese erscheinen im Spektrum zwischen 10 und 65ppm und haben geringere Anisotropien der chemischen Verschiebung. Rotationsfrequenzen von 2-4kHz führen für das Carboxylsignal zu einer optimalen Anzahl und Intensität von ssb's und damit sind trODESSA-Experimente optimal durchführbar. Die restlichen Signale aber haben dann ssb's von nur geringer Intensität und der ODESSA-Abfall (Gl. (2.37)) wird nur schwierig nachweisbar sein (s. Abb. 22). Verringert man die MAS-Frequenz, erscheinen mehr ssb's, die sich aber nun mit denen benachbarter Linien überlagern. Das Spektrum ist praktisch nicht mehr auswertbar.

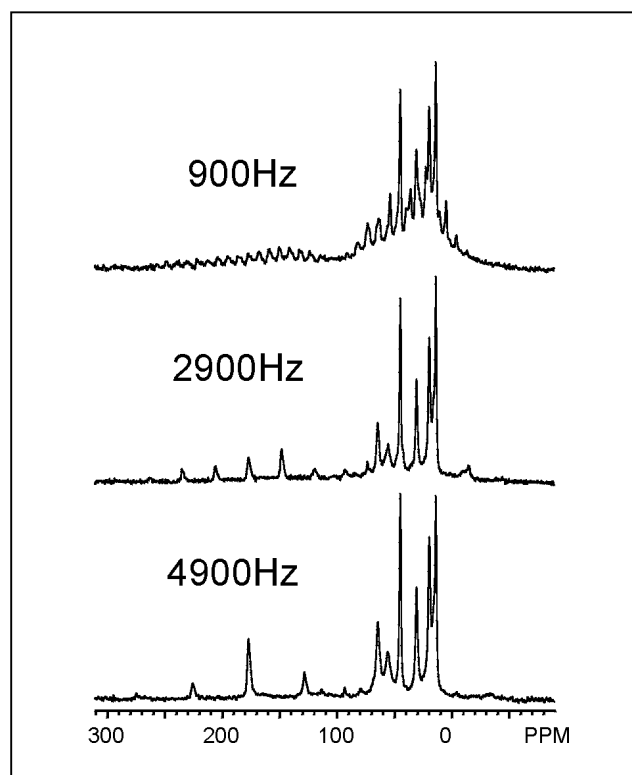


Abb. 28: MAS-Spektren von PnBMA für verschiedene MAS-Rotationsfrequenzen

Eine Lösung bieten 2D-Verfahren, welche die isotrope und die anisotrope chemische Verschiebung in verschiedenen Frequenzdimensionen trennen. Eine Möglichkeit ist, in einer spektralen Dimension ein TOSS-Spektrum (nur isotrope chemische Verschiebung), in der zweiten ein MAS-Spektrum (isotrope und anisotrope chemische Verschiebung) zu erzeugen. In der 2D-Ebene würden dann die MAS-Spektren für verschiedene isotrope chemische Verschiebungen getrennt erscheinen. Der erste Vorschlag dazu [Kolb90] basiert auf der Idee, in der indirekten Dimension ein TOSS-Spektrum aufzunehmen und nach der Entwicklungszeit t_1 durch eine invers-TOSS-Sequenz die MAS-Bedingungen wieder herzustellen und so in der direkten Dimension das MAS-Spektrum aufzunehmen. Abb. 29 zeigt das Schema dieser Pulssequenz.

Die theoretische Behandlung liefert (s. Anhang):

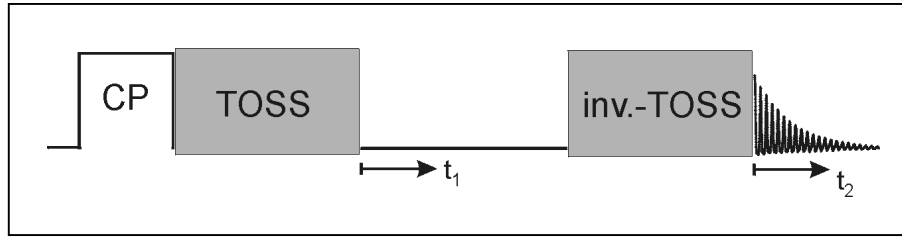


Abb. 29: Prinzip des TOSS/invers-TOSS-Experiments

$$\begin{aligned}
& M^{TOSS/inv.TOSS}(t_1, t_2) \\
&= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{-\frac{T^{TOSS}+t_1}{T_2}} \cdot f(\omega_R t_1 + \gamma) \\
&\quad \times e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{T^{inv.-TOSS}+t_2}{T_2}} \cdot f^*(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot f^*(\omega_R t_1 + \gamma + \gamma_0) \cdot f(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma + \gamma_0) \\
&= e^{-\frac{2 \cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t_2} \int d\vartheta e^{iN\vartheta} \cdot f^*(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f(\phi) \\
&= e^{-\frac{2 \cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot \sum_N e^{i(N\omega_R + \omega_0\sigma_{iso})t_2} \cdot I_N^{MAS} \quad . \quad (2.39)
\end{aligned}$$

γ_0 ist die während der invers-TOSS-Sequenz überstrichene Rotorphase. Es ist zu beachten, daß in der indirekten Dimension viele t_1 -Inkrementen nötig sind, um die schmalen isotropen Linien mit genügender Auflösung aufzunehmen. Obwohl für $t_2=0$ das Zeitsignal nur von der isotropen chemischen Verschiebung bestimmt wird (s. Anhang), ist keine rein absorptive Darstellung des 2D-Spektrums möglich. Das Verfahren kam nach Kenntnis des Autors nur selten zur Anwendung [Teke92, Geen92].

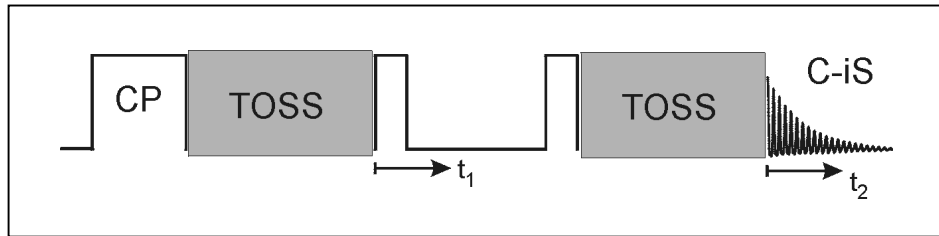


Abb. 30: Prinzip des TOSS²-Experiments

Eine andere Möglichkeit wurde von [DeLac92] vorgeschlagen. Dabei wurde gezielt nach einer Methode gesucht, bei der in der indirekten Dimension nur die Anisotropie der chemischen Verschiebung, also die ssb 's auftauchen. Die Methode ist in Abb. 30 schematisch dargestellt. Während der Entwicklungszeit t_1 kann die 1H -Entkopplung abgeschaltet werden, da sich das Spinsystem im I_z -Zustand befindet. Da hier zwei TOSS-Sequenzen benutzt werden, ist die Methode auch als „TOSS²-Methode“ bekannt. Die theoretische Beschreibung für die Echokombination $COS-i \cdot SIN$ der beiden reellen Experimente und unter Verwendung einer TOSS-Sequenz der Länge $T^{TOSS} = N \cdot T_R$, $N=2$ liefert (s. Anhang):

$$\begin{aligned}
& M^{TOSS^2}(t_1, t_2) \\
&= e^{i\omega_0\sigma_{iso}0} \cdot e^{-\frac{T^{TOSS}+0}{T_2}} \cdot 1 \cdot f^*(\omega_R \cdot 0 + \gamma) \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{T^{TOSS}+t_2}{T_2}} \cdot 1 \cdot f(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma)
\end{aligned}$$

$$= e^{-\frac{2T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{i(M\omega_R + \omega_0\sigma_{iso})t_2} \cdot I_M^{MAS} \quad (2.40)$$

Die Intensitäten sind ebenfalls die eines 1D-MAS-Experiments I_M^{MAS} . Entscheidend ist, daß nun in der indirekten Dimension die ssb's aller Resonanzen nach ihrer Ordnung separiert sind. Da sich das Spinsystem bei der t_1 -Inkrementierung im I_z -Zustand befindet und daher keine T_2 -Relaxation auftritt, gibt es in der indirekten Frequenzdimension keine Linienbreite und damit keinen Dispersionsanteil. Damit ist das in Gl. (2.6) dargestellte Problem der Erzeugung von 2D-Absorptionsspektren hinfällig. Da außerdem die ssb's periodisch auftreten, ist ausreichend, t_1 über eine MAS-Periode zu inkrementieren. Die Anzahl der Inkremente muß lediglich größer als die Anzahl der auftretenden ssb's, typischerweise also 8 oder 16 sein. Daher ist diese Methode der in Abb. 29 dargestellten Methode bei weitem überlegen. Abb. 31 vergleicht schematisch die 2D-Korrelationspektren der Methoden in Abb. 29 und 30.

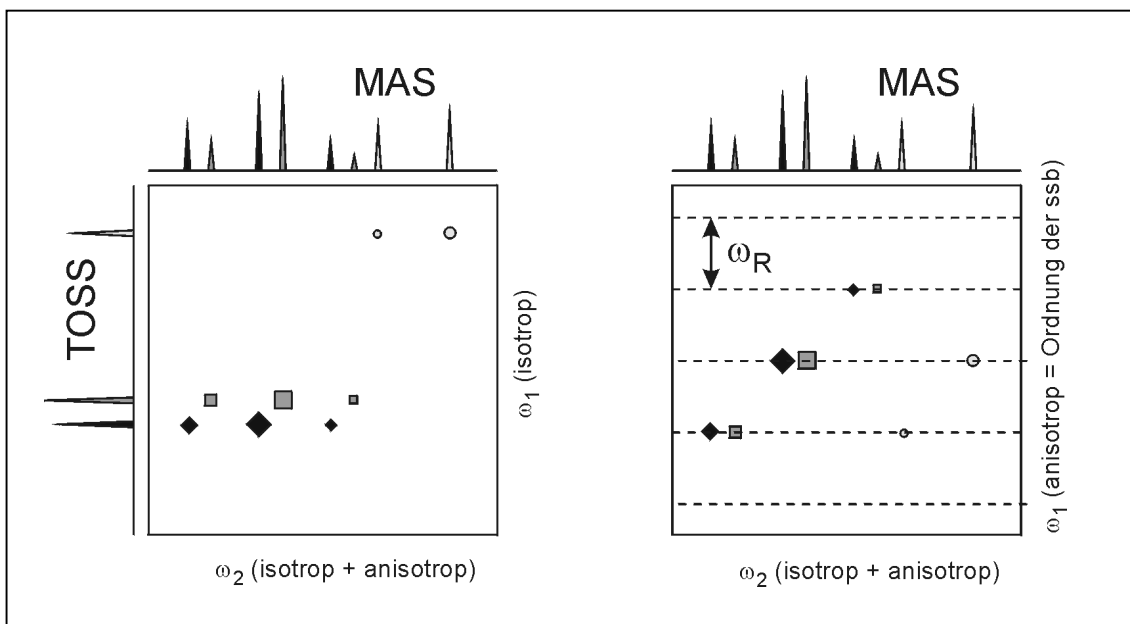


Abb. 31: Schematischer Vergleich der 2D-Spektren von TOSS/invers-TOSS (links) und TOSS² (rechts) für drei Familien von ssb's

Obwohl TOSS² theoretisch gut funktioniert, treten doch in der Praxis einige Probleme auf: die TOSS-Sequenzen leiden unter der schon in Kap.2.3.2 beschriebenen Anfälligkeit für experimentelle Artefakte. Durch die beiden TOSS-Sequenzen, die typischerweise rund zwei MAS-Perioden lang sind, tritt eine nicht unbeträchtliche Verminderung der Signalintensität durch T_2 -Relaxation auf. Die Notwendigkeit der getrennten Aufnahme der reellen *COS*- und *SIN*-Signale sowie die insgesamt 10 Pulse führen zu einer erheblichen Einbuße an Signalintensität. Da perspektivisch das Korrelationsexperiment mit dem trODESSA gekoppelt werden soll, besteht daher Bedarf an einer Methode, die ein analoges Signal erzeugt wie in Gl.(2.40), aber mit möglichst wenig zusätzlichen Pulsen auskommt und möglichst kurz ist, d.h. geringe T_2 -Relaxation verursacht.

Eine solche Methode ist das bereits 1981 vorgeschlagene PASS (**P**hase **A**justed **S**pinning **S**idebands). Dabei wird den ssb's eine Phasenverschiebung proportional ihrer Ordnung aufgeprägt. Würde man diese in der indirekten Dimension inkrementieren, könnte man ein phasenmoduliertes Signal analog Gl. (2.4) erhalten. Die Inkrementierung erfolgt dabei über den „Pitch“ genannten Phasenfaktor Θ . Die aktuelle Phase eines ssb der Ordnung N ist dann $N \cdot \Theta$. In der Originalarbeit [Dix82] wurden aber nur Sequenzen vorgeschlagen, die für unterschiedliche Inkremente unterschiedlich lang sind und damit unterschiedlicher T_2 -Relaxation unterliegen. Daraus ergeben sich substanzielle Probleme bei der 2D-FT. Neuere Arbeiten [Antz95] zeigen, daß es mit fünf Pulsen bei

gleichbleibender Länge der Sequenz möglich ist, beliebige Werte von Θ zu erzeugen. Für jedes Pitch Θ sind die Abstände der Pulse unterschiedlich. Wie schon beim TOSS braucht hier nicht auf Details der Sequenz eingegangen zu werden, es genügt, sie als Black-Box zu behandeln. Die Sequenz ist in Abb. 32 schematisch dargestellt.

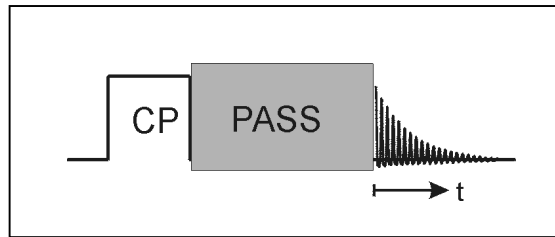


Abb. 32: Prinzip des PASS-Experiments

Die theoretische Beschreibung liefert (s. Anhang):

$$\begin{aligned}
 M^{PASS}(t) &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma + \Theta) \cdot f(\omega_R t + \gamma) \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot e^{-iM\Theta} \cdot I_M^{MAS}
 \end{aligned}
 \tag{2.41}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Methode mit insgesamt nur fünf Pulsen auskommt, die für die T_2 -Relaxation relevante Zeit nur eine MAS-Rotationsperiode beträgt und das komplexe 2D-Signal direkt, d.h. ohne notwendige, zeitaufwendige Kombination von zwei reellen Datensätzen gemessen wird. Prinzipiell stimmt das 2D-PASS-Spektrum mit dem des TOSS² (Abb. 30) überein. Abb. 33 verdeutlicht das Prinzip der Methode am Beispiel eines simulierten Datensatzes. In der Praxis treten meist Artefakte durch nichtideale Pulse auf, die durch ein Phase-Cycling minimiert werden können (s. Abb. 36b). Im Gegensatz zur Originalsequenz wurde hier ein vereinfachtes Phase-Cycling angewendet (s. Kap. 3.3.4). Der größte Artefakt beträgt 3% des größten Peaks, was unter den gegebenen Bedingungen akzeptabel ist.

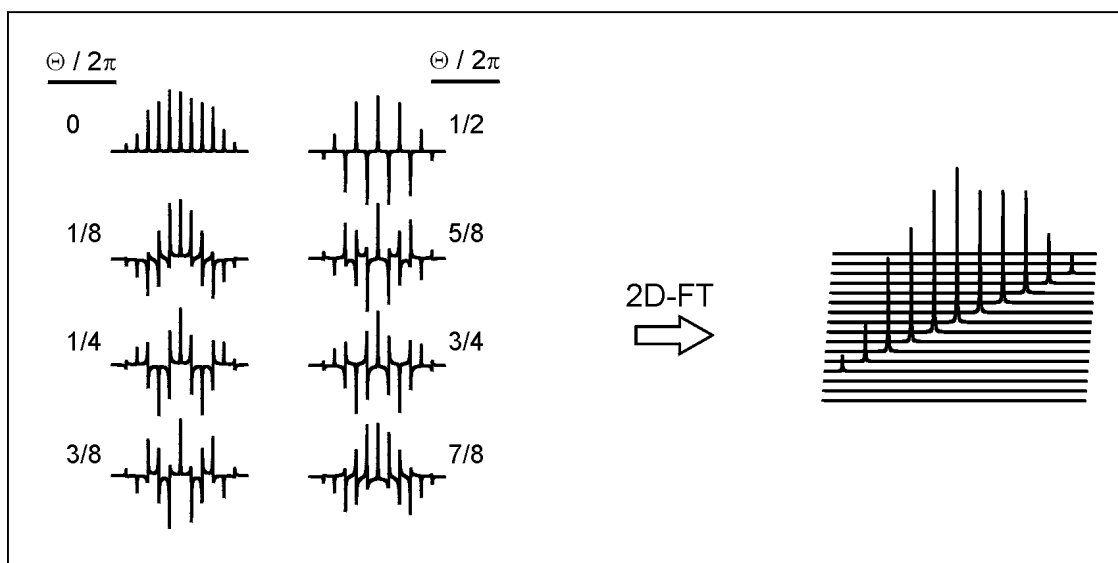


Abb. 33: Prinzip des PASS-Experiments: PASS-Spektren nach 1D-FT (links) und 2D-Spektrum (rechts)

Für die Kopplung mit dem trODESSA scheidet die TOSS/invers-TOSS-Methode auf Grund der dargestellten Nachteile aus. Die Kombination trODESSA/TOSS² ist schematisch in Abb. 34 dargestellt.

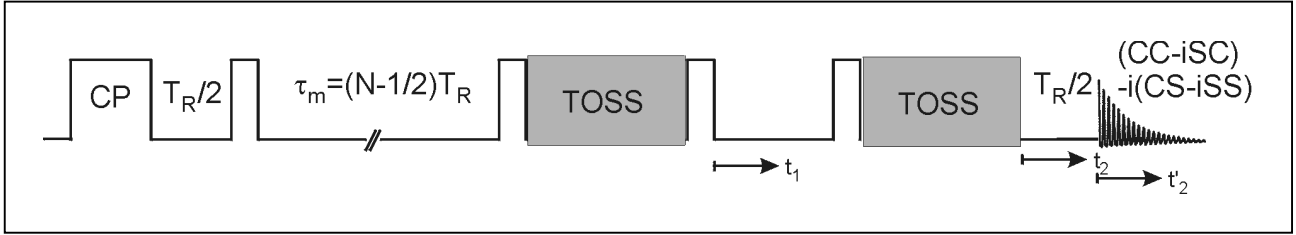


Abb. 34: Prinzip der Kombination trODESSA/TOSS²

Die theoretische Beschreibung liefert (s. Anhang):

$$t_1 = T_R / 2 \longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} M^{trODESSA/TOSS^2,ij}(t) &= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \cdot e^{-\frac{T^{TOSS}+0}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^0} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R\tau_m + \gamma) \\ &\quad \cdot e^{-\frac{T^{TOSS}+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^i(\pi + \omega_R\tau_m + \omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma) \\ &= e^{-\frac{T_R+2T^{TOSS}+t'_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t_1} \cdot e^{i(N\omega_R + \omega_0\sigma_{iso}^i) t'_2} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij} \end{aligned}$$

Zur Erzeugung des Signals in Gl. (2.42) ist die Kombination von vier reellen Experimenten notwendig, da sowohl für das trODESSA als auch das TOSS² jeweils zwei Experimente kombiniert werden müssen. Die für die T₂-Relaxation relevante Zeit beträgt ca. 5·T_R. Dies sind bei der notwendigen langsamen Rotation von ca. 1kHz (oder weniger) ca. 5ms. Während dieser Zeit sind die relativ breiten MAS-Linien von amorphen Substanzen wie Polymeren schon zu einem beträchtlichen Teil relaxiert und es ist mit starken Einbußen an Signalintensität zu rechnen.

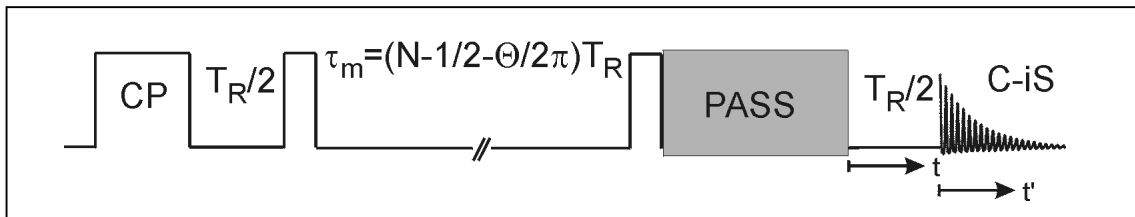


Abb. 35: Prinzip der Kombination PASS/trODESSA (PATROS)

Die Kombination PASS mit trODESSA ist schematisch in Abb. 35 dargestellt. Die theoretische Beschreibung liefert (s. Anhang):

$$t_1 = T_R / 2 \longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi \quad (2.43)$$

$$M^{PATROS,ij}(t)$$

$$\begin{aligned}
&= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \\
&\quad \cdot e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R \tau_m + \gamma + \Theta) \cdot f^i(\pi + \omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma) \\
&= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t'} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t'} \cdot e^{-iN\Theta} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij}
\end{aligned}$$

Zu beachten ist, daß hierbei die Mischzeit für jedes Inkrement gemäß $\tau_m = (N-1/2 - \Theta/2\pi) \cdot T_R$ angepaßt werden muß. Dies läßt sich qualitativ aus der Bedingung „die Phase des MAS-Rotors muß nach der Entwicklungszeit und zu Beginn der Datenaufnahme übereinstimmen“ verstehen: der Term $(-1/2)$ kompensiert die Wartezeit $1/2 \cdot T_R$ nach dem letzten Impuls (analog *trODESSA*) und der Term $(-\Theta/2\pi)$ die durch die *PASS*-Sequenz aufgeprägte zusätzliche Phasenverschiebung von $\Theta/2\pi$.

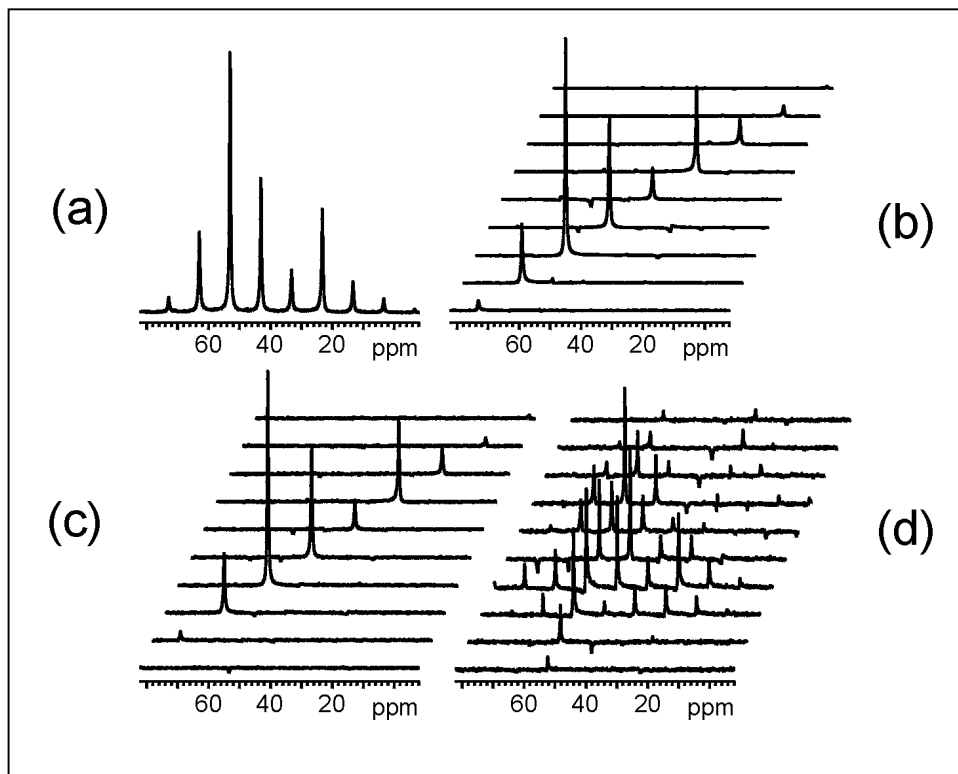


Abb. 36: Experimentelle MAS-, *PASS*- und *PATROS*-Spektren von DMS
(a) MAS SRV=400
(b) 2D-*PASS*, 16 t_1 -Inkremente: SRV=900
(c) *PATROS*, 16 t_1 -Inkremente, $\tau_m=1\text{ms}$ SRV=300
(d) wie (c), aber $\tau_m = (N-1/2) \cdot T_R$

Bei diesem Experiment genügt im Gegensatz zum *trODESSA*/*TOSS*² die Kombination der zwei für das *trODESSA* notwendigen reellen Signale; die für T_2 -Relaxation relevante Zeit ist $2 \cdot T_R$ und damit wesentlich günstiger für die verbleibende Signalintensität. Daher favorisieren wir die Kombination ***PASS/trODESSA*** (*PATROS*). In Abb. 36 wird die Methode am DMS demonstriert und das Signal-Rausch-Verhältnis kritisch analysiert. Alle Experimente wurden mit 256 Akkumulationen durchgeführt. Das Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) wurde bzgl. des größten Peaks mit der in der benutzten NMR-Software implementierten Prozedur bestimmt. Für ein 1D-CPMAS-Experiment (a) beträgt es 400, in einem *trODESSA*-Experiment (hier nicht gezeigt) erhält man 200. Im *PASS*-Experiment (b) mit 16 t_1 -Inkrementen und 256 Akkumulationen je Inkrement wird es in der Trace be-

stimmt, welche die größte Linie enthält. Es erhöht sich auf 900. Im Vergleich mit dem CPMAS-Experiment hätte man einen Faktor 4 statt des experimentell gefundenen Faktors 2.25 erwartet. Die Differenz ist dem Signalverlust durch Relaxation und imperfekte Impulse geschuldet. Im PATROS-Experiment (c) reduziert sich das SRV auf 300, statt der erwarteten $200 \cdot 4 = 800$. Die Differenz wird wieder durch die PASS-Sequenz verursacht. Es ist daher klar, daß diese Methode nicht für Routinemessungen zum Einsatz kommen kann. Es ist aber mit einem vertretbarem zusätzlichen Aufwand an Meßzeit in der Lage ist, sehr detaillierte Aussagen liefern zu können. In (d) wird der Effekt der falschen Synchronisation der Mischzeit demonstriert: wendet man nur die tRODESSA-Bedingung $\tau_m = (N - 1/2) \cdot T_R$ an, ergibt sich ein 2D-Spektrum, welches praktisch keine Aussagen mehr liefern kann.

Nachdem die Dimension des 2D-MAS-Experiments zur Einsparung von Meßzeit zum 1D-ODESSA/trODESSA-Experiment reduziert wurde, wird nun zur Verbesserung der spektralen Auflösung der entgegengesetzte Weg (1D \rightarrow 2D) beschritten und damit die notwendige Meßzeit wieder vergrößert. Es drängt sich hier die Frage auf, ob nicht mit dem 2D-MAS-Experiment eine gleiches SRV pro Zeit erreicht werden kann wie mit PATROS. Die Frage ist klar mit „nein“ zu beantworten: PATROS kommt mit ca. 16 t_1 -Inkrementen aus, während für ein 2D-MAS-Experiment – in Abhängigkeit von den Linienbreiten und –abständen – zwischen 32 und mehr als 100 Inkremente gemessen werden müssen. Der Beitrag der Anzahl der Inkremente zum SRV der 2D-Spektren ist beim PATROS außerdem durch die fehlende T_2 -Relaxation in der indirekten Dimension wesentlich größer als beim 2D-MAS-Experiment: alle Inkremente beim PATROS-Experiment werden durch PASS-Sequenzen der Länge T_R realisiert und unterliegen damit der konstanten Signalreduktion $\exp(-T_R/T_2)$. Die führt dazu, daß – im Gegensatz zum 2D-MAS-Experiment - ein 2D-PATROS-Spektrum, welches mit n_1 t_1 -Inkrementen und nt Akkumulationen aufgenommen wurde, exakt dasselbe SRV aufweist (bezogen auf den größten Peak) wie das 1D-Spektrum des ersten Inkrementes ($\Theta = 0$) eines PATROS-Experimentes, aufgenommen mit $nt \cdot n_1$ Akkumulation [Ernst87.1]. Natürlich muß in Betracht gezogen werden, daß durch die zusätzlichen Pulse der PASS-Sequenz ein Verlust an Intensität nicht zu vermeiden ist; trotzdem bietet das PATROS-Experiment gegenüber dem 2D-MAS-Experiment einen Gewinn an SRV pro Zeit.

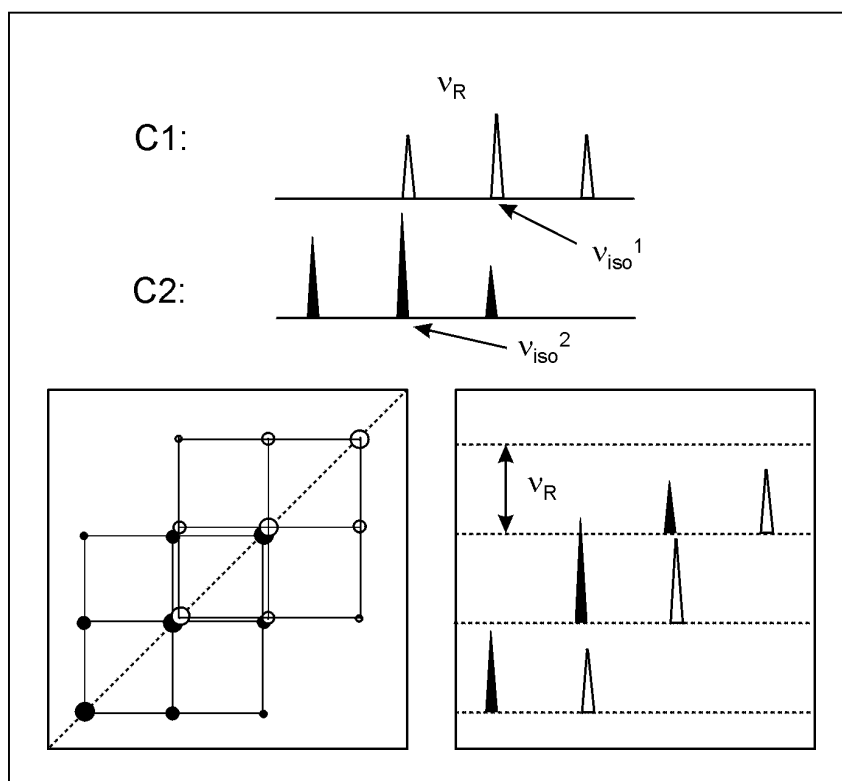


Abb. 37: Schematische Darstellung eines 2D-MAS- (links) und PATROS-Experiments (rechts) für den Fall $|\nu_{iso}^1 - \nu_{iso}^2| \approx \nu_R$

Ein noch stärkeres Argument ist die höhere spektrale Auflösung eines PATROS-Spektrum gegenüber einem 2D-MAS-Spektrum (Abb. 37): Für den Fall, daß sich s_{sb} 's verschiedener isotropen Linien überlagern, d.h. $|\sigma_{iso}^1 - \sigma_{iso}^2| \approx \nu_R$, überlagern sich im 2D-MAS-Spektrum auch ein Teil der am besten auswertbaren Cross-Peaks (Abb. 37 links, als Contour-Plot), während im PATROS (Abb. 37 rechts, als Stack-Plot) alle s_{sb} 's getrennt werden können. Die beiden 1D-MAS-Spektren sind schematisch über den 2D-Spektren dargestellt. Dieser Fall liegt z.B. für die Signale der aliphatischen C-Atome in Polyakrylaten vor (Abb. 28), wo mittels PATROS sehr detaillierte Aussagen zur molekularen Beweglichkeit verschiedener molekularer Struktureinheiten gemacht werden können. Der im Vergleich zu einem trODESSA-Experiment geringfügig höhere Aufwand an Meßzeit wird durch den wesentlich höheren Gehalt an Information im PATROS-Experiment mehr als ausgeglichen.

2.5 Dynamisches MAS

Die MAS-Austauschspektroskopie erfaßt einen dynamischen Bereich von ca. 3 Frequenzdekaden: die obere Grenze bei $10^0 \dots 10^1$ s ist gegeben durch das Einsetzen der T_1 -Relaxation bzw. der Spin-Diffusion (s. Kap.2.6), die untere Grenze ist in der Größenordnung einer MAS-Rotationsperiode bzw. Hardware-bedingt von der Größenordnung der CP-Kontaktzeit (s. Kap.3.2). Schnellere dynamische Prozesse erfüllen die Bedingung $\tau_c \approx T_2$ und führen zu einer Linienverbreiterung [Suwe80], die einerseits die Signalintensität verringert, aber andererseits dynamische Aussagen in diesem Regime zuläßt. Solche Experimente sind als Dynamische Linienform oder – unter MAS-Bedingungen – als Dynamisches MAS bekannt. Da sie eine wertvolle Ergänzung der MAS-Austauschmethoden darstellen [Gede99, Rei99], seien die Theorie [Schmidt86, Schmidt87, Luz93] und einige experimentelle Aspekte hier kurz dargestellt. Molekulare dynamische Prozesse mit $\tau_c \approx T_2$ werden auch als „Intermediate Motions“ bezeichnet. Es existieren relativ wenig Anwendungen des Dynamischen MAS [Krist92, Duer92, Hoffb99]. Dies ist sicher auch der Tatsache geschuldet, daß sich Effekte des Dynamischen MAS, also der Überlagerung der molekularen Dynamik mit der MAS-Rotation, leicht mit der Linienverbreiterung durch Überlagerung der heteronuklearen Entkopplung [Roth81] vermischen und so ggf. zu Mißdeutungen führen können [Take91].

Im Falle von dynamischen Prozessen, die im Zeitregime des NMR-Signals ablaufen ($\tau_c \approx T_2$), muß Gl. (2.5) ersetzt werden durch eine Ratengleichung (BLOCH-McCONNEL-Gleichung), die z.B. für einen Austausch zwischen drei Zuständen folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} \frac{dM_+^1}{dt} &= i\omega_1 M_+^1 - \frac{M_+^1}{T_2^1} + k_{11} M_+^1 + k_{12} M_+^2 + k_{13} M_+^3 \\ \frac{dM_+^2}{dt} &= i\omega_2 M_+^2 - \frac{M_+^2}{T_2^2} + k_{21} M_+^1 + k_{22} M_+^2 + k_{23} M_+^3 \\ \frac{dM_+^3}{dt} &= i\omega_3 M_+^3 - \frac{M_+^3}{T_2^3} + k_{31} M_+^1 + k_{32} M_+^2 + k_{33} M_+^3 \end{aligned} \quad (2.44)$$

oder in Matrixschreibweise als

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_+^1 \\ M_+^2 \\ M_+^3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} i\omega_1 & & \\ & i\omega_2 & \\ & & i\omega_3 \end{bmatrix} - \begin{pmatrix} 1/T_2^1 & & \\ & 1/T_2^2 & \\ & & 1/T_2^3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} k_{11} & k_{21} & k_{31} \\ k_{21} & k_{22} & k_{32} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} M_+^1 \\ M_+^2 \\ M_+^3 \end{pmatrix} . \quad (2.45)$$

oder in der Kurzschreibweise für eine beliebige Anzahl von Zuständen als

$$\frac{d}{dt} \vec{M}_+(t) = \left[i\vec{\Omega} - \vec{R} + \vec{K} \right] \cdot \vec{M}_+(t) = \vec{L} \cdot \vec{M}_+(t) . \quad (2.46)$$

\vec{M}_+ ist die komplexe Magnetisierung $M_x^i + iM_y^i$ (FID) des Zustandes i , \vec{K} die Austauschmatrix, \vec{R} die Relaxationsmatrix. Gl. (2.46) hat die formale Lösung

$$\vec{M}_+(t) = e^{\vec{L}t} \cdot \vec{M}_+(0) . \quad (2.47)$$

Durch Diagonalisierung der Matrix $\vec{\vec{L}} \left(\vec{\vec{T}} \cdot \vec{\vec{L}} \cdot \vec{\vec{T}}^{-1} = \vec{\vec{\Lambda}} \right)$, $\vec{\vec{\Lambda}}$ ist diagonal, erhält man mit den Eigenwerten λ_i und der Matrix der dazugehörigen Eigenvektoren T_{ij} :

$$\vec{M}_+(t) = e^{(\vec{\vec{\Lambda}}\vec{\vec{T}}^{-1})t} \cdot \vec{M}_+(0) = \vec{\vec{T}}^{-1} e^{\vec{\vec{\Lambda}}t} \vec{\vec{T}} \cdot \vec{M}_+(0) \quad (2.48)$$

und durch Summation über alle Zustände das NMR-Signal (FID):

$$fid(t) = \sum_i \cdot M_+^i(t) = \sum_{i,k,j} (T^{-1})_{ik} \cdot e^{\lambda_k t} \cdot T_{kj} \cdot M^j(0) = \sum_k \left[\sum_{i,j} (T^{-1})_{ik} T_{kj} \right] \cdot M^j(0) \cdot e^{\lambda_k t} \quad (2.49)$$

Unter MAS-Bedingungen werden die Resonanzfrequenzen der Zustände ω_i in Gl. (2.46) gemäß Gl. (2.17) zeitabhängig und die Lösung Gl. (2.47) ist nicht mehr gültig. Es kann aber gezeigt werden, daß die Entwicklung des FID in eine FOURIER-Reihe mit zeitabhängigen, komplexen Koeffizienten

$$\vec{M}_+(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n^i(t) \cdot e^{in\omega_R t} \quad (2.50)$$

auf eine Darstellung für die $a_n^i(t)$ analog Gl. (2.47) führt. Die Matrix L_{ij} aus Gl. (2.47) wird jetzt zum sog. FLOQUET- Hamiltonian

$$\begin{aligned} (H_F)_{in,jm} &= \langle in | H_F | jm \rangle = (\omega_{n-m}^i + n\omega_R \delta_{nm}) \delta_{ij} + ik_{ij} \delta_{nm} \\ \omega_o^i &= \omega_L \sigma_{iso}^i \\ \omega_1^i &= \frac{1}{2} \omega_L (C_1^i - iS_1^i) e^{i\gamma} & \omega_{-1}^i &= (\omega_1^i)^* \\ \omega_2^i &= \frac{1}{2} \omega_L (C_2^i - iS_2^i) e^{i2\gamma} & \omega_{-2}^i &= (\omega_2^i)^* \end{aligned} \quad (2.51)$$

Die $S_1^i, C_1^i, S_2^i, C_2^i$ sind in Gl. (2.17) definiert. Für $|n-m| > 2$ verschwinden die ω_{n-m} . Die Doppelindices in und jm bedeuten die Indexierung über alle i für alle n , d.h. der Wertebereich des Indexes in ist das Produkt der Wertebereiche von i und n . i und j sind hierbei die Indices über die Zustände des dynamischen Prozesses ($1 \dots N$), n und m die Indices der ssb's ($-\infty \dots +\infty$). Der NMR-Zeitsignal (FID) ergibt sich nach Diagonalisierung analog zu Gl. (2.48) als Summe über i von

$$M_+^i(t) = \sum_{j,n,g,m} \left\{ \langle in | T | gm \rangle \cdot e^{-i\lambda_{gm} t} \cdot \langle gm | T^{-1} | j0 \rangle \cdot e^{in\omega_R t} \right\} \cdot M^j(0) \quad (2.52)$$

Die Berechnung von FID's mittels Gl. (2.52) ist mit höherem Rechenaufwand verbunden als für den Fall des MAS ohne Dynamik: während für letztere nur die Intensität der ssb's berechnet werden muß (Abb. 8), ist hier die komplette Zeitentwicklung des NMR-Signals, d.h. für alle t , zu berechnen. Dennoch ist diese Prozedur für die heutigen Computer kein größeres Problem; die CPU-Zeit für die Berechnung der in Abb. 38 gezeigten Spektren beträgt einige Minuten.

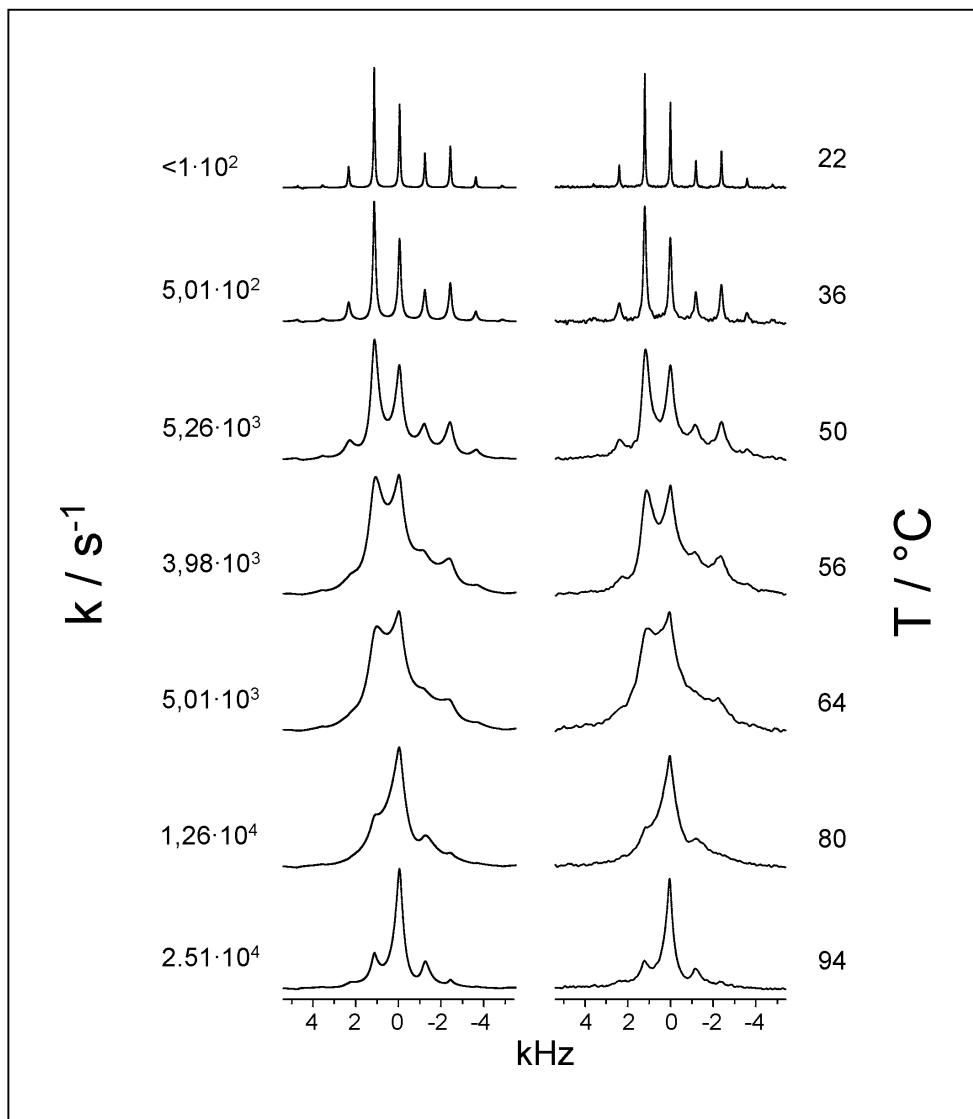


Abb. 38: Simulierte (links) und experimentelle (rechts) dynamische MAS-Spektren von DMS

Die in Abb. 38 gezeigten experimentellen und berechneten Spektren mit der starken Linienverbreiterung im Regime $\tau_c \approx \omega_R^{-1}$ erinnern stark an die aus der Flüssigkeits-NMR bekannten Spektren für den chemischen Austausch. Es sei aber wie schon bei den Austauschexperimenten darauf hingewiesen, daß es sich hier um Prozesse handelt, welche die *anisotrope* chemische Verschiebung beeinflussen und die theoretische Behandlung wesentlich komplizierter ist als bei den Flüssigkeitsexperimenten, die auf der Änderung der *isotropen* chemischen Verschiebung beruhen. Die Anwendung der einfachen Theorie des chemischen Austausch führt zu falschen Resultaten [Clayd90]. Im Fall des MAS hängt die dynamische Linienverbreiterung stark von der MAS-Rotationsfrequenz ω_R ab. Ist diese groß gegen die Anisotropie der chemischen Verschiebung, treten keine *ssb*'s oder nur solche mit vernachlässigbarer Intensität auf und es kann nur geringer Austausch von spektraler Intensität stattfinden, also auch nur geringe Linienverbreiterung und damit ein schwacher Effekt und geringe Empfindlichkeit der Methode auf den dynamischen Prozeß. Abb. 39 verdeutlicht diesen Sachverhalt mittels simulierter Spektren für verschiedene Sprungraten und MAS-Frequenzen und den aus den Spektren bestimmten Linienbreiten des *ssb*'s. Es wird allerdings auch deutlich, daß selbst für den Fall $\omega_R \gg \Delta\sigma$ (keine auswertbaren *ssb*'s) theoretisch noch eine meßbare Linienverbreiterung auftritt und damit selbst bei hohen MAS-Rotationsfrequenzen die einfache Theorie des chemischen Austausches nur eine schlechte Näherung des Dynamischen MAS ist. Die maximale dynamische Linienverbreiterung entsteht bei $k \approx 2\pi \cdot \nu_{\text{ROT}}$ und verschiebt sich daher zu höheren Sprungraten für höhere Rotationsfrequenzen.

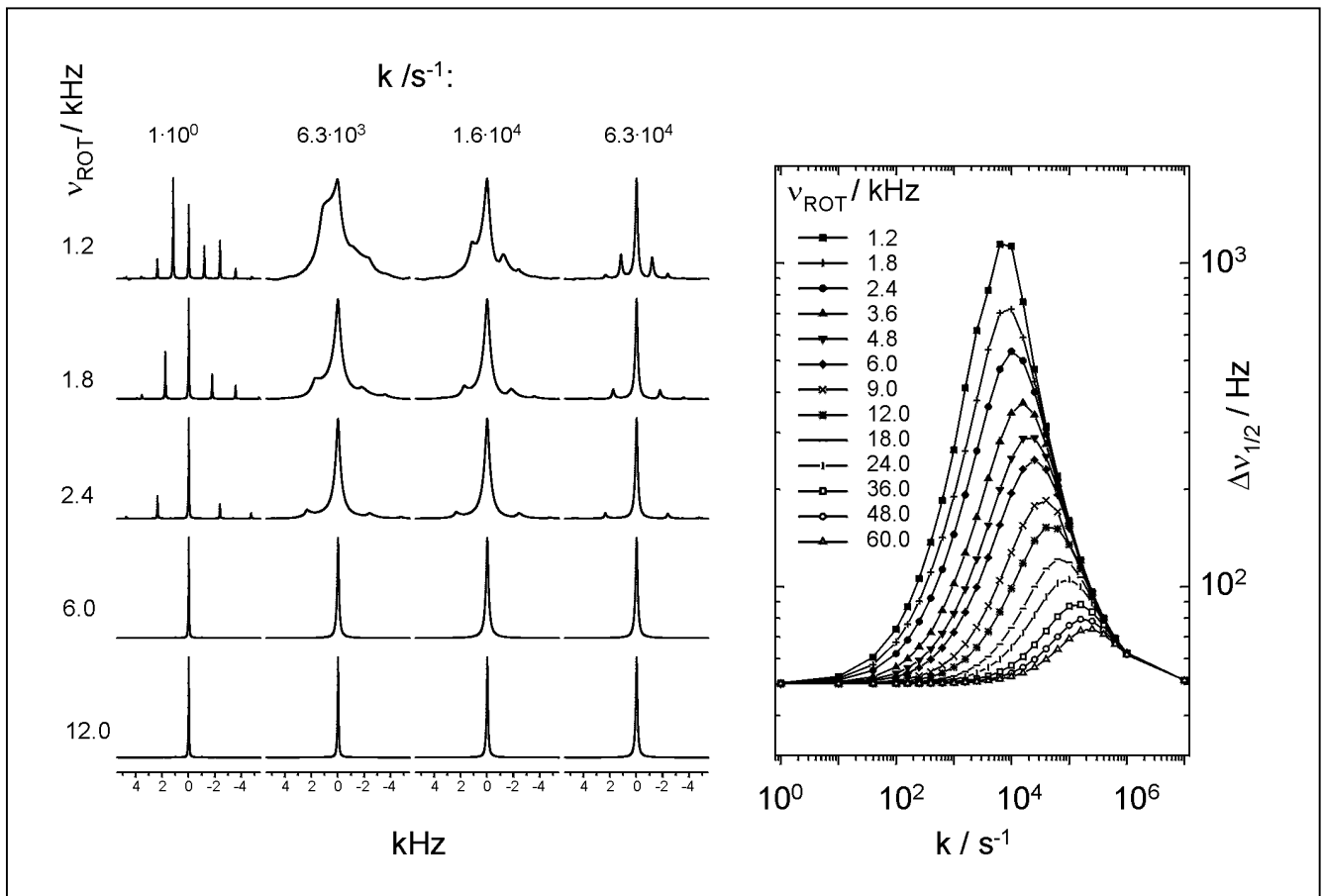


Abb. 39: Simulierte Dynamische MAS-Spektren von DMS für verschiedene Sprungraten und MAS-Rotationsfrequenzen

Die Summation in Gl. (2.52) muß über die Indizes der Zustände i, j, g sowie über die des ssb 's n, m ausgeführt werden. Letztere umfassen theoretisch den Bereich $-\infty \dots +\infty$. Numerisch ist dies natürlich nicht möglich und auch nicht nötig, da für große n, m die Matrixelemente des FLOQUET-Hamiltonians H_F (Gl. (2.51)) verschwinden. Die Rechenzeit zur Berechnung von Dynamischen MAS-Spektren ist proportional der 3. Potenz des Wertebereiches der Parameter n und m . Es hat sich gezeigt, daß die zeitaufwendigen Prozeduren die für jeden Zeitpunkt t notwendige hohe Anzahl von komplexen Multiplikationen in Gl. (2.52) sind und weniger die nur für jede Pulverorientierung einmal notwendige Diagonalisierung der H_F . Es ergibt sich nun das Problem, einen vernünftigen Kompromiß bzgl. des Wertebereiches der Parameter n, m zu finden. Dies läßt sich am besten am Beispiel von mit verschiedenen Wertebereichen der Parameter n, m berechneten Spektren erreichen. Abb. 40 zeigt solche Rechnungen für eine Reihe von Sprungraten k . Das Verhältnis $\Delta\sigma/v_R$ beträgt in diesem Beispiel etwa 5. Es wird deutlich, daß eine Konvergenz der Spektren von der Sprungrate abhängig ist und spätestens ab $n, m \approx -\Delta\sigma/v_R \dots +\Delta\sigma/v_R$ eintritt. Während im Fall $\tau_c < \omega_R^{-1}$ die fehlerhaften Spektren aus den fehlerhaften Linienlagen leicht erkennbar sind, ist die im Fall $\tau_c \approx \omega_R^{-1}$ nicht so einfach. Eine gewissenhafte Überprüfung der Parameter von solchen Rechnungen ist daher unerlässlich, da es sonst zu Fehlinterpretationen kommen kann. Ein Beispiel ist Fig. 4B aus Ref. [Schmidt87], wo für die Rate $k=1 \cdot 10^4 s^{-1}$ offensichtlich ein unzureichender Bereich der Parameter n, p gewählt wurde (vgl. mit Abb. 40 für $k=1 \cdot 10^4 s^{-1}$ und $n, m=-2 \dots +2$).

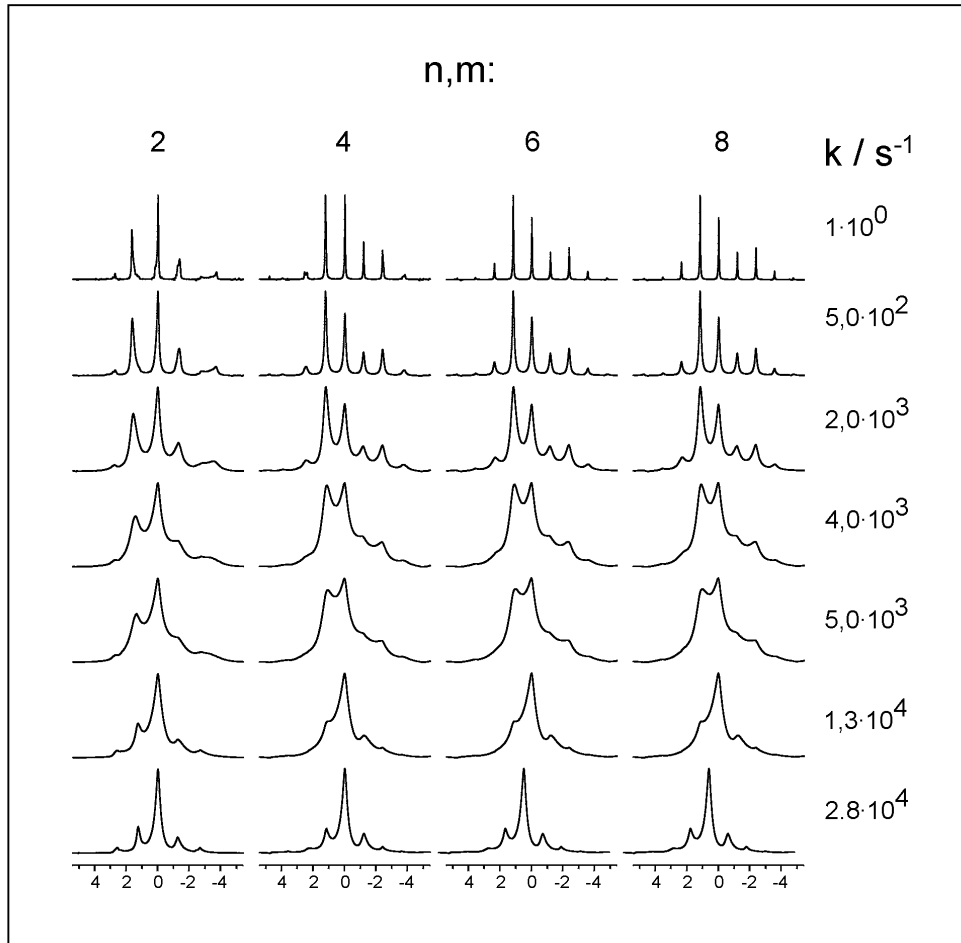


Abb. 40: Simulierte Dynamische MAS-Spektren von DMS für verschiedene Sprungraten, Rotationsfrequenzen und Wertebereiche der Parameter n und m

2.6 Spin Diffusion

NMR-Austauschexperimente detektieren die NMR-Frequenz eines Sondenkerns vor und nach der Mischzeit τ_m . Eine Änderung der Resonanzfrequenz kann sowohl durch molekulare dynamische Prozesse wie chemischen Austausch (Änderung der isotropen chemischen Verschiebung) oder molekulare Reorientierungen (Änderung der anisotropen chemischen Verschiebung) als auch durch Spindynamik erfolgen. Letztere wird auch als „Spin-Diffusion“ (SD) bezeichnet. Das Wesen besteht in einem Austausch von Spin-Polarisation zwischen benachbarten Spins über Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Austauschrate ist u.a. invers-proportional zur 6. Potenz des Abstandes der beiden wechselwirkenden Kerne und daher ist der Effekt für häufige Kerne wie ^1H am stärksten. Es hat sich im Laufe der Untersuchungen aber gezeigt, daß auch für seltene Kerne wie ^{13}C mit einem mittleren Abstand von 5-7 Å zwischen zwei Spins in organischen Festkörpern bei natürlicher Isotopenhäufigkeit Einflüsse der SD auf das Austauschexperiment bei Mischzeiten $\tau_m \geq 1\text{ s}$ auftreten. Bei isotopenangereicherten Substanzen tritt der Effekt schon bei $\tau_m \approx 50 \dots 100\text{ ms}$ auf. SD führt i.allg. sowohl zu Auto- als auch zu Hetero-Cross-Peaks (Abb. 10).

Die Spin-Diffusion kann über die Ausnutzung der Orientierungsabhängigkeit der NMR-Resonanzfrequenzen für Korrelationsexperimente (Richtungskorrelation der Tensoren der anisotropen chemischen Verschiebung) sowie der Abstandsabhängigkeit der SD-Rate zur Untersuchung der molekularen (Kristall-) Struktur von organischen Festkörpern ausgenutzt werden. Dazu werden meist bestimmte Atome gezielt isotopenangereichert und statische oder MAS-Austauschexperimente (1D oder 2D) durchgeführt [Szev83, Conn85, Heinr86, Limb88, Tycko92, Chall94, Lars95, Weli96, Bard97]. Andererseits ist der Spin-Austausch ein Konkurrenzprozess zum molekularen Austausch, da das Austauschexperiment nur die Frequenzen des Sondenpins detektiert und keine Aussagen über den Spinzustand während der Mischzeit erlaubt und daher zwischen verschiedenen dynamischen Prozessen a priori nicht unterscheiden kann. Damit werden Untersuchungen zur molekularen Dynamik auf den Zeitbereich $\tau_m \leq 1 \dots 10\text{ s}$ beschränkt. Es erhebt sich die Frage, ob experimentell Bedingungen gefunden werden können, die den Einfluß der SD zumindest minimieren, d.h. die SD-Rate verkleinern. Besonderes Augenmerk soll dabei auf Experimente unter MAS-Bedingungen gelegt werden. Die Theorie soll hier nur soweit dargestellt werden, wie sie für das Verständnis der Beispiele in Kap. 4 erforderlich ist.

Unter den Bedingungen der meisten in dieser Arbeit dargestellten Experimente kann der Mechanismus der SD als „Proton-driven“ beschrieben werden, d.h. die Energieniveaus der ^{13}C -Spins sind durch dipolare Wechselwirkung mit den benachbarten Protonen stark verbreitert. Die SD-Austauschrate zwischen zwei ^{13}C -Kernen i und j ist gegeben durch [Abrag61, Bronn83, Meier94]:

$$k_{ij} = \frac{\pi}{2} \cdot g_{ij}(0) \cdot \left(\omega_D^{ij} \right)^2 \quad (2.53)$$

mit der dipolaren Wechselwirkung

$$\omega_D^{ij} = \frac{\gamma_C^2 \cdot \hbar}{r_{ij}^3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij} \right) . \quad (2.54)$$

r_{ij}^3 ist der Abstand der ^{13}C -Kerne, wobei der Vektor \vec{r}_{ij} den Winkel θ_{ij} mit dem äußeren Magnetfeld B_0 einnimmt. Die Funktion $g^{ij}(0)$ ist die Intensität des ^1H -Nullquantenüberganges bei der Frequenzdifferenz der ^{13}C -Resonanzen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der zwei ^{13}C -Resonanzen bei derselben Resonanzfrequenz gefunden werden und kann in guter Näherung als das Überlappungsintegral der entsprechenden ^1H -gekoppelten normierten Linienformen berechnet werden:

$$g^{ij}(0) = \int g^i(\omega) g^j(\omega) d\omega , \quad (2.55)$$

welches von der Differenz der isotropen chemischen Verschiebungen $\delta = \omega_0^i - \omega_0^j$ und der Breite der Resonanzen Δ abhängt. Für zwei Linien mit gleicher Breite wird es maximal für $\delta = \Delta$.

Der Winkelanteil in Gl. (2.54) kann in polykristallinen organischen Substanzen durch den isotropen Mittelwert

$$\left(\omega_D^{ij}\right)^2 = \frac{\int \left[\frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right]^2 \sin \theta \, d\theta}{\int \sin \theta \, d\theta} = \frac{1}{5} \quad (2.56)$$

angenähert werden. Die SD-Rate Gl. (2.53) ergibt sich somit zu

$$k_{ij} = \frac{\pi}{10} \cdot \frac{\gamma_c^4 \cdot \hbar^2}{r_{ij}^6} \cdot g^{ij}(0) = \frac{a}{r_{ij}^6} \cdot g^{ij}(0) \quad (2.57)$$

mit $a = 7,1565 \cdot 10^8 \text{ \AA}^6 \text{ s}^{-2}$ für ^{13}C -Kerne (Kap. 4.4).

Obwohl Gln. (2.53)– (2.57) streng nur für den statischen Fall gelten (die Resonanzfrequenzen ergeben sie dabei aus der Orientierung der wechselwirkenden Spins), zeigt es sich, daß sie in guter Näherung sowohl für fast-MAS ($\omega_R \gg \Delta\sigma$) als auch für slow-MAS anwendbar sind. Die Begründung liegt in der Tatsache, daß sich die durch die MAS-Rotation zeitabhängigen Resonanzfrequenzen der wechselwirkenden Spins nur für kurze Zeit überlagern („level crossing“) und daß während dieser Zeit eine quasi-statische Approximation gilt.

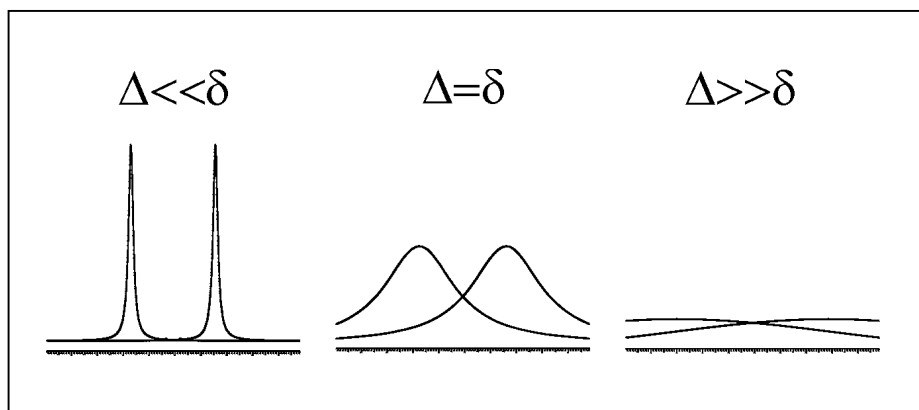


Abb. 41: Schematische Darstellung der Resonanzlinien zweier Spins bei unterschiedlichen Linienbreiten

Wie aus Gl. (2.57) ersichtlich wird, hängt die Austauschrate stark von dem gegenseitigen Abstand der Spins und von $g^{ij}(0)$ ab. Während ersterer für eine bestimmte Substanz und ^{13}C -Konzentration nicht beeinflussbar ist, kann letzteres über die ^1H -Entkopplung während der Mischzeit τ_m und damit über die Breite der Resonanzlinien Δ experimentell beeinflusst werden. Es bietet sich hier an, das Verhalten von $g^{ij}(0)$ für verschiedene Breiten der Resonanzlinien und Differenzen der isotropen chemischen Verschiebungen zu diskutieren (Abb. 41). Es ist zu beachten, daß die Breite der Linien den durch die ^1H -Dipolwechselwirkung verbreiterten Energieniveaus der ^{13}C -Spins entspricht. Die ^1H -Verbreiterung der Energieniveaus der ^{13}C -Spins macht eine endliche SD-Austauschrate überhaupt erst möglich („ ^1H -driven SD“); die vermittelnde Dipolwechselwirkung aber ist stets die direkt zwischen den ^{13}C -Kernen. Es ist klar, daß die Wahrscheinlichkeit, die beiden benachbarten Spins bei gleicher Resonanzfrequenz zu finden, für den Fall $\Delta \ll \delta$ gegen Null strebt und für wachsende Linienbreite Δ zunimmt. Für den Fall $\Delta \gg \delta$ ist zwar die Überlappung am größten, aber da sich die Resonanzfrequenzen der beiden Spins nun über einen weiten Bereich verteilen, geht die gesuchte Wahrscheinlichkeit wiederum gegen einen

kleinen Wert. Da die Breite der Resonanzen Δ durch die ^1H -Entkopplung während der Mischzeit reduziert werden kann, kann damit die SD-Rate experimentell beeinflusst werden.

Es ist nun noch der Unterschied zwischen dem Fall des chemischen Austausches ($\delta \neq 0$) und dem der molekularen Reorientierung ($\delta = 0$) zu diskutieren [Rei98.2]. Für ersteren gelten dabei die oben gemachten Aussagen: mit Beginn und Erhöhung der Stärke der ^1H -Entkopplung wird die SD-Rate größer, durchläuft ein Maximum und fällt wieder ab. Im Fall $\delta = 0$ aber wird das Maximum bei endlichen ^1H -Entkopplungen nicht erreicht, da dies bei etwa $\Delta \approx \delta$, d.h. bei verschwindender Linienbreite auftritt. Dies ist eine durchaus nicht selbstverständliche Erkenntnis: sehr oft wird angenommen, daß ^1H -Entkopplung während der Mischzeit zur Unterdrückung der dipolaren ^1H - ^{13}C -Wechselwirkung und damit zur Abschwächung der SD führt, während exakt die entgegengesetzte Tendenz eintritt.

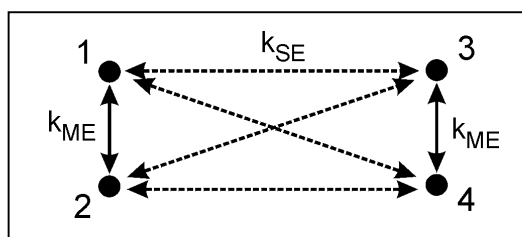


Abb. 42: Exchange Pathway für 2-seitige molekulare Dynamik und SD

Es soll nun noch gezeigt werden, wie die SD, evtl. gemeinsam mit molekularen Prozessen, im ODESSA-Abfall erscheint. Dieser kann mit den Gl. (2.13) und (2.36) berechnet werden. Als molekulares Modell kann z.B. folgender „Exchange Pathway“ angenommen werden: in einem 4-Platz-Modell kann sich der Sondenspin jeweils zwischen den Plätzen 1 und 2 sowie zwischen 3 und 4 durch einen molekularen Prozeß mit der Austauschrate k_{ME} bewegen. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um chemischen Austausch oder molekulare Reorientierung handelt. Die Gleichgewichtsbesetzung der Zustände 1-4 soll jeweils $\frac{1}{4}$ betragen. Die vier Zustände sind zusätzlich durch SD mit der Austauschrate k_{SE} miteinander verbunden (Abb. 42). Die zugehörige Austauschmatrix k_{ij} ergibt sich damit zu [Krus99]:

$$K = \begin{pmatrix} -2k_{\text{SE}} - k_{\text{ME}} - \frac{1}{T_1} & k_{\text{ME}} & k_{\text{SE}} & k_{\text{SE}} \\ k_{\text{ME}} & -2k_{\text{SE}} - k_{\text{ME}} - \frac{1}{T_1} & k_{\text{SE}} & k_{\text{SE}} \\ k_{\text{SE}} & k_{\text{SE}} & -2k_{\text{SE}} - k_{\text{ME}} - \frac{1}{T_1} & k_{\text{ME}} \\ k_{\text{SE}} & k_{\text{SE}} & k_{\text{ME}} & -2k_{\text{SE}} - k_{\text{ME}} - \frac{1}{T_1} \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

Daraus berechnet sich der normierte ODESSA-Abfall als:

$$\frac{I^N(\tau_m)}{I^N(0)} = \left[1 - A_N \left(1 - e^{-(k_{\text{ME}} + k_{\text{SE}})\tau_m} \right) - B_N \left(1 - e^{-(4k_{\text{SE}})\tau_m} \right) \right] \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}} \quad (2.59)$$

$$I^N(0) = I_{11}^N \quad A_N = \frac{I_{11}^N - I_{12}^N}{2I_{11}^N} \quad B_N = \frac{I_{11}^N + I_{12}^N - 2I_{13}^N}{4I_{11}^N}$$

Aus Abb. 42 und Gl. (2.59) wird klar, daß nur solche molekularen Prozesse detektiert werden können, deren Austauschrate k_{ME} größer als die der SD k_{SE} ist. Ist z.B. $k_{ME} < k_{SE}$, so wird auch im ersten exponentiellen Term von Gl. (2.59) k_{SE} dominieren und für einen ODESSA-Abfall sorgen. In Abb. 42 heißt das, daß obwohl der direkte Austausch $1 \rightarrow 2$ nicht möglich ist oder nur langsam stattfinden kann, ein alternativer Exchange Pathway $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ besteht, der für den Austausch sorgt. Die Parameter I_{ij}^K in Gl. (2.59) können meist aus Unkenntnis der exakten Tensorlagen nicht berechnet werden. Andererseits ergibt sich hier die Möglichkeit, diese Tensororientierungen experimentell zu bestimmen (Kap. 4.4).

Weiterhin muß in Betracht gezogen werden, daß die SD nicht nur zwischen zwei Spins wirkt, sondern Vielteilchencharakter besitzt. Die Austauschmatrix Gl. (2.58) würde demnach eine sehr große Dimension annehmen und analytisch nicht mehr lösbar sein. Auf jeden Fall wird sich als Lösung eine Summe von Exponentialfunktionen ergeben, deren Zeitkonstanten proportional τ_{ij}^{-6} sind (Kap. 4.4). In einem solchen Fall ist ein pragmatischer Zugang eine Beschreibung mittels einer Verteilung von Zeitkonstanten. Eine Möglichkeit dazu ist eine gestreckte Exponentialfunktion, die u.a. aus der Untersuchung der molekularen Dynamik in Polymeren gut bekannt ist [Will70, Garrow82, Teke92, Lahe98]. Der Parameter β kann Werte zwischen 1 (nur eine Zeitkonstante; keine Verteilung) und 0 (alle Zeitkonstanten sind gleich wahrscheinlich) annehmen. Typische Werte für β im Fall der SD in organischen Festkörpern sind 0.6 ... 0.7. Gl. (2.59) modifiziert sich in guter Näherung zu:

$$\frac{I^N(\tau_m)}{I^N(0)} = \left[1 - (1 - A_N) \cdot e^{-\frac{\tau_m}{\tau_c^{ME}}} - (1 - B_N) \cdot e^{-\left(\frac{\tau_m}{\tau_c^{SE}}\right)^\beta} \right] \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}} \quad (2.60)$$

Dabei wird der Tatsache Rechnung getragen, daß die Vorfaktoren der Exponenten in Gl. (2.59) von der Anzahl n der austauschenden Zustände abhängen und dies sowohl für die SD als auch in vielen Fällen für den molekularen Prozeß nicht bekannt ist (Gl. (2.16)). Außerdem wurde in Gl. (2.60) die Annahme $\tau_c^{ME} \ll \tau_c^{SE}$ gemacht.

Ein ODESSA-Abfall $I_N(\tau_m)$ wird i.allg. wie in Abb. 43 erscheinen: ein oder mehrere exponentielle Abfälle des molekularen Austauschs (falls in diesem Zeitregime präsent) bei Mischzeiten von etwa 1ms...1s, dem i.allg. nichtexponentiellen Teil der SD bei Mischzeiten von etwa 1s...10s für Substanzen in natürlicher Isotopenhäufigkeit (bei angereicherten Substanzen ca. eine Größenordnung schneller) und schließlich dem T_1 -Abfall mit Zeitkonstanten zwischen 100ms...1000s für ^{13}C . Die durchgezogene Linie in Abb. 43 entspricht hinsichtlich SD und T_1 einem typischen organischen Festkörper; die unterbrochenen Linien entsprechen der SD in ^{13}C -angereicherten Substanzen bzw. extremen T_1 -Werten.

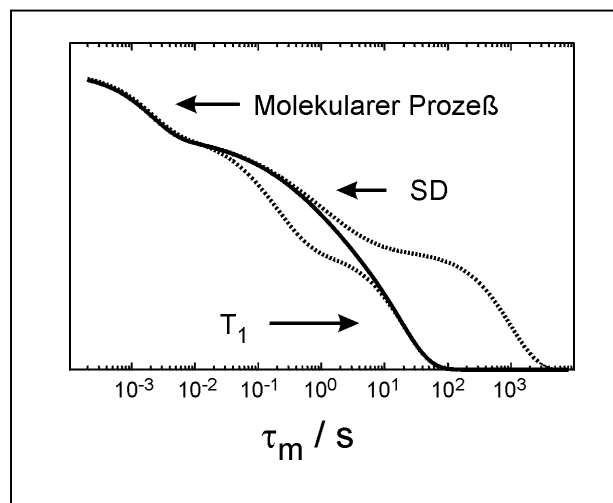


Abb. 43: Schematischer ODESSA-Abfall

3. Experimenteller Teil

3.1 Testsubstanz DMS

Die für die Arbeiten in Kap. 4 verwendeten Substanzen sind in den einzelnen Arbeiten beschrieben. Da Dimethylsulfon (DMS) eine ideale Testsubstanz für dynamische Experimente darstellt, sollen hier die relevanten Eigenschaften dieser Substanz kurz zusammengefaßt werden. Es handelt sich um einen preiswerten polykristallinen organischen Festkörper, der bei Raumtemperatur als weißes Pulver vorliegt und einen Schmelzpunkt von 105°C hat. Es ist nicht toxisch und leicht handhabbar. Abb. 44 zeigt die chemische Struktur sowie die Orientierung des ^{13}C -Tensors der chemischen Verschiebung. Im DMS-Molekül existieren zwei dynamische Prozesse: zum einen die schnelle Rotation der Methylgruppen, die aber für Austauschexperimente und dynamische Linienformuntersuchungen außerhalb des erfassbaren Bereiches liegt. Zum anderen findet eine langsame, zweizählige Sprungbewegung des Moleküls statt. Die Austauschrate beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 10^2s^{-1} und liegt damit genau im empfindlichen Bereich von Austauschmessungen. Bei Temperaturerhöhung wird der für dynamische Linienformen empfindliche Bereich durchlaufen (s. Abb. 38). Da DMS außerdem über ein relativ kurzes T_1 verfügt, welches aber immer noch größer als die inverse Austauschrate ist, lassen sich Testmessungen zur Methodenentwicklung und –Demonstration relativ zügig durchführen. Dies gilt sowohl für statische als auch für MAS-Experimente und sowohl für den ^{13}C - als auch den ^2H -Kern in natürlicher Häufigkeit oder in isotonenangereicherten Proben [Sol83, Gerar96, Schm86, Schm88, Brow96, Rei93].

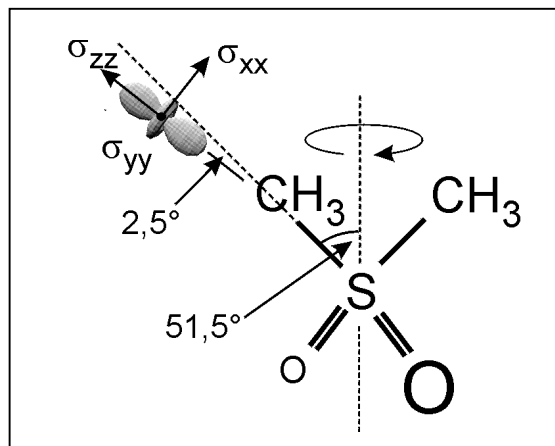


Abb. 44: DMS-Molekül, Tensor der chemischen Verschiebung und Topologie der Moleküldynamik

Für die quantitative Interpretation von Austauschexperimenten ist die Kenntnis der verschiedenen Orientierungen der Tensoren der anisotropen NMR-Wechselwirkungen wichtig. I.allg. geht man bei Methylgruppen davon aus, daß es sich um axialsymmetrische Tensoren handelt, deren Hauptachse parallel zur S-C-Bindung ist. Genauere Untersuchungen an einem ^{13}C -DMS-Einkristall haben aber eine leichte Asymmetrie des Tensors sowie eine Abweichung der Tensorhauptachse von der S-C-Bindung ergeben [Olen96]. Der Sprungprozeß um die 2-zählige Symmetrieachse des Moleküls kann nach Abb. 44 einfach als 108°-Drehung um die yy-Achse des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung charakterisiert werden. Die Tensorwerte selbst ergeben sich zu $\sigma_{xx} / yy / zz = 60,7 / 63,5 / 6,0$ ppm. Mit diesen Angaben lassen sich sowohl die Austauschsignale („Ridges“) in statischen Austauschexperimenten als auch die Intensitäten der ssb's in 2D- und 1D-MAS-Austauschexperimenten und letztendlich die Parameter A_N und B_N im ODESSA-Abfall numerisch berechnen (s. auch Fig. 3 & 8 in Kap. 4.1 und Chap. B in Kap. 4.6).

3.2 Experimentelle Realisierung der Rotorsynchronisation

Bei den in Kap. 2 vorgestellten MAS-Austauschexperimenten muß die Mischzeit τ_m mit der Periode der MAS-Rotation T_R synchronisiert sein, d.h. entweder ein ganzzahliges Vielfaches dieser sein oder definiert davon abweichen. Dies dient in erster Linie dazu, das Molekülsystem, in dem der dynamische Prozeß abläuft, nach Ende der Entwicklungsperiode und zu Beginn der Datenaufnahme in exakt die gleiche Orientierung zum äußeren Magnetfeld zu bringen und damit Austauschsignale zu vermeiden, die nicht durch den dynamischen Prozeß verursacht werden.

Grundsätzlich ist es nicht empfehlenswert, einfach aus $\tau_m = N \cdot T_R$ die Länge der Mischzeit auszurechnen und als Delay in die Pulssequenz einzubauen. Schon bei geringen Instabilitäten der MAS-Frequenz wird sich bei großen N (typisch 10^3) eine Abweichung ergeben, die das Experiment verdirbt. Ist z.B. der relative Fehler der MAS-Frequenz nur 10^{-4} (0,1Hz bei 1kHz), so ist nach einer Mischzeit von 1s ($N=10^3$) der relative Fehler der Rotorphase 10^{-1} , d.h. 36° !

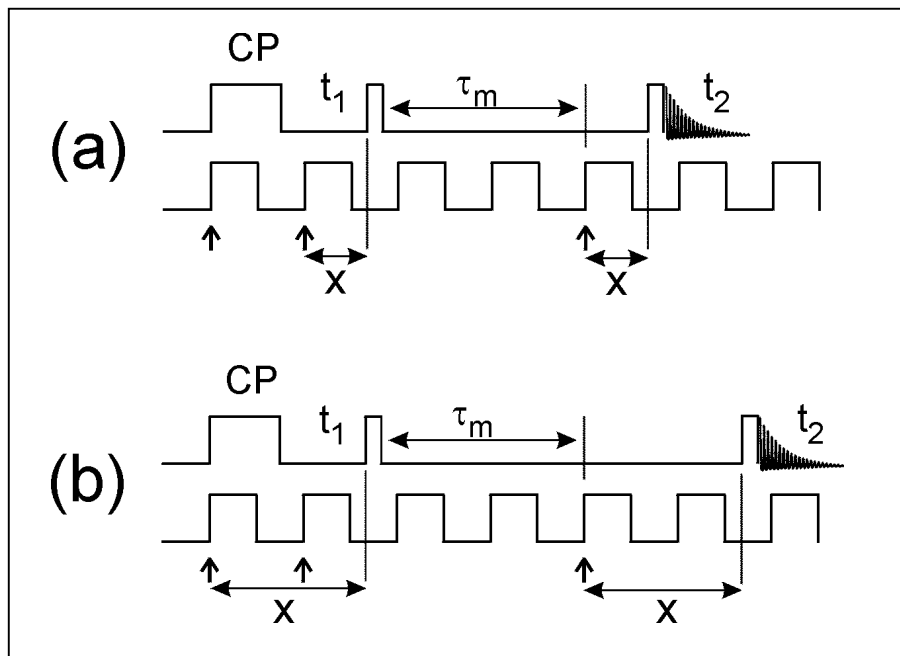


Abb. 45: Experimentelle Realisierung der Rotorsynchronisation

Die meisten kommerziellen NMR-Geräte bieten die Möglichkeit, die NMR-Pulssequenz in Abhängigkeit von einem externen Trigger zu steuern, d.h. z.B. die Sequenz zu stoppen, bis das Triggersignal in einen definierten Zustand übergeht. Das externe Signal ist in diesem Fall ein optisches oder triboelektrisches Signal vom MAS-Rotor, mit dem auch die MAS-Frequenz gemessen wird. Man könnte nun die Pulssequenz so modifizieren, daß der $\pi/2$ -Puls vor der Mischzeit erst dann ausgelöst wird, wenn das Triggersignal anliegt, d.h. der MAS-Rotor sich in einer zwar unbekannt, aber definierten Phasenlage befindet. Da die Mischzeit zu einem definierten Zeitpunkt in der Pulssequenz beginnen muß, ist das Verfahren aber nicht so einfach: Warten auf das Triggersignal nach Ablauf der Entwicklungszeit t_1 oder $T_R/2$ führt zu einer zusätzlichen Präzession der Magnetisierungen, welche die Präparation des Spinsystems bzw. die Inkrementierung in der indirekten Dimension verdirbt.

Es gibt zwei Auswege. Die erste wurde bereits in der Originalarbeit zum 2D-MAS-Austauschexperiment vorgeschlagen [DeJong84]. Dabei (s. Abb. 45a) läuft die Pulssequenz bis zum $\pi/2$ -Puls vor der Mischzeit normal ab. Der Trigger der MAS-Rotation versorgt im Puls-Programmer einen sehr genauen Zeitgeber (z.B. einen hochfrequenten Zähler), der zu Beginn jeder MAS-Periode (d.h. synchron mit dem MAS-Trigger) zurückgesetzt wird.

Zum Zeitpunkt des ersten $\pi/2$ -Pulses wird die Zeit zwischen diesem und dem letzten MAS-Trigger gemessen bzw. der Zähler gestoppt. Es folgt die eingestellte Mischzeit τ_m . Danach wird wieder bis zum nächsten MAS-Trigger und dann noch die vorher gemessene Zeit gewartet (oder der Zähler zurück auf 0 gezählt). Danach wird der $\pi/2$ -Puls ausgelöst, der nun exakt $N \cdot T_R$ nach dem ersten $\pi/2$ -Puls kommt. Diese Methode erfordert allerdings eine spezielle Spektrometer-Hardware, die nicht für alle kommerziellen Geräte erhältlich ist bzw. zusätzliche Kosten verursacht.

Die zweite Methode beruht einzig auf der Auswertung des MAS-Triggers und benötigt daher keine zusätzliche Hardware. (Abb. 45b). Die Pulssequenz startet bei einem Triggersignal und läuft bis zum Ende der eingestellten Mischzeit ab. Danach wird auf das nächste Triggersignal gewartet. Danach wird die Zeit vom Beginn der Pulssequenz bis zum ersten $\pi/2$ -Puls, also typischerweise die Länge der CP-Sequenz, der Entwicklungszeit einschließlich notwendiger Schaltzeiten für die NMR-Hardware (Phasen etc.) addiert und danach der zweite $\pi/2$ -Puls ausgelöst.

Beide Methoden funktionieren, solange die Schwankung der MAS-Frequenz kleiner als 1% ist. Sollte sich dies nicht realisieren lassen, ist von MAS-Experimenten ohnehin abzuraten. Beide Prozeduren verlängern die reale Mischzeit gegenüber der eingestellten Mischzeit. Bei der ersten Methode handelt es sich dabei um maximal eine MAS-Rotationsperiode; die minimal mögliche Mischzeit ist daher in der Größenordnung T_R (0,2 ... 1ms). Bei der zweiten Methode ist die Verlängerung auch durch die Länge der CP-Kontaktzeit bestimmt; die minimal mögliche Mischzeit kann daher einige ms betragen. Da aber die zweite Methode leichter zu realisieren ist., findet sie in vielen Fällen Anwendung (Kap. 4.5).

Bei der zweiten Methode tritt noch ein unerwünschter Nebeneffekt auf: da beim 2D-MAS-Experiment die Entwicklungszeit inkrementiert wird und dabei die Länge einer MAS-Periode um ein mehrfaches überschreiten kann, wird auch die Mischzeit im Zuge eines einzigen 2D-Experiments verlängert. Da bei der Prozedur auch auf den MAS-Trigger gewartet wird, geschieht dies aber nicht kontinuierlich, sondern in Stufen. Da außerdem für das time-reverse-Experiment von der Mischzeit die aktuelle Entwicklungszeit t_1 abgezogen werden muß, ist die Länge der Mischzeit in einem einzigen 2D-Experiment einer Verteilung unterworfen. Dieser Effekt ist in Kap. 4.5 dargestellt. Die realen Mischzeiten steigen für die Bedingungen $\tau_m = N \cdot T_R$ (RS) mit wachsendem t_1 stetig an während sie für die Bedingung $\tau_m = (N - 1/2) \cdot T_R$ innerhalb einer MAS-Periode oszillieren. Während für lange Mischzeiten der Effekt verschwindet, kann es bei kurzen Mischzeiten zu Artefakten im 2D-MAS-Spektrum kommen: es entstehen Cross-Peaks, die nicht zu Absorptionslinien phasierbar sind und von der fehlerhaften Kompensation der vier realen Experimente (Abb. 11 & 12) herrühren.

3.3 Phasenzyklen

3.3.1 Beseitigung von Empfänger-Artefakten (CYCLOPS)

In den dargestellten NMR-Pulssequenzen haben die Pulse und die Datenaufnahme relativ zueinander feste Phasenlagen. Die absoluten Phasen sind aber frei wählbar. Dies eröffnet die Möglichkeit, Experimente mit verschiedenen absoluten Phasenlagen aufzuaddieren, um z.B. Artefakte zu unterdrücken (Phasenzklus). Auch können verschiedene reelle Experimente kombiniert werden, um die für die Verfahren notwendigen hyperkomplexen Signale zu erzeugen (Abb. 5 & 11). Dabei ist zu beachten, daß die Pulsphasen wirkliche Phasen im Sinne der HF-Technik sind, während die sog. Empfängerphase nur eine Speicheroperationen der Daten ist: sie gibt an, wie Real- (RE) und Imaginärteil (IM) des detektierten Signals im Real- bzw. Imaginärteil des Datenspeichers abgelegt werden. Daher werden die Puls-Phasen mit x,y,-x,-y, die Empfängerphase dagegen oft mit 0,1,2,3 bezeichnet. Für letztere gilt die Konvention:

Phase=0:	RE → RE	IM → IM
Phase=1:	RE → -IM	IM → RE
Phase=2:	RE → -RE	IM → -IM
Phase=3:	RE → IM	IM → -RE

Die Empfängerphasen produzieren somit „künstlich“ phasenverschobene Signale durch Multiplikation mit $e^{-iN\pi/2}$ ($N=0,1,2,3$) = 1,-i,-1,i. In einigen NMR-Spektrometern besteht zusätzlich die Möglichkeit, die Phase der zur Gleichrichtung benutzten Referenzfrequenz zu verändern und somit die Phase des NMR-Signals um einen konstanten Betrag zu verschieben.

Artefakte im Spektrum treten z.B. dadurch auf, daß Real- und Imaginärteil des komplexen Audio-Signals im phasempfindlichen Empfänger aus dem mit dem Audio-Signal modulierten Hochfrequenzsignal gewonnen, getrennt analog aufbereitet und schließlich digitalisiert werden. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß das Audio-Signal von DC-Offsets überlagert, Real- bzw. Imaginärteil nicht exakt gleichmäßig verstärkt oder nicht exakt 90° Phasendifferenz zwischen ihnen besteht. Die Effekte dieser Einflüsse lassen sich relativ leicht erkennen.

Ein ideales Signal nach einem Anregungsimpuls (FID) präzediert mit der Resonanzfrequenz ω_0 und zerfällt mit der Relaxationszeit T_2 :

$$f(t) = \left[\cos(\omega_0 t) + i \cdot \sin(\omega_0 t) \right] \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} = e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.1)$$

Die FOURIER-Transformation liefert eine komplexe LORENTZ-Linie bei ω_0 , $LL(\omega_0)$:

$$s(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = \int_0^{\infty} e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{T_2}} \equiv LL(\omega_0) \quad (3.2)$$

Ein DC-Offset, d.h. ein konstanter Summand, der für die beiden Kanäle auch unterschiedlich sein kann, liefert zusätzlich zum Signal einen komplexen, d.h. phasenverschobenen Artefakt bei $\omega=0$ („Transmitter-Spike“):

$$f(t) = \left(\left[\cos(\omega_0 t) + C1 \right] + i \cdot \left[\sin(\omega_0 t) + S1 \right] \right) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} = \left[e^{i\omega_0 t} + C1 + iS1 \right] \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$s(\omega) = LL(\omega_0) + \frac{C1+iS1}{i\omega + \frac{1}{T_2}} = LL(\omega_0) + [C1+iS1] \cdot LL(0) . \quad (3.3)$$

Ungleiche Intensitäten der beiden Kanäle, d.h. konstante Faktoren, die wiederum unterschiedlich sein können, liefern phasenrichtige Spiegellinien („Mirror-Image“) bei $-\omega_0$:

$$f(t) = (C2 \cdot \cos(\omega_0 t) + iS2 \cdot \sin(\omega_0 t)) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} = \left[\left(\frac{C2+S2}{2} \right) \cdot e^{i(\omega_0 t)} + \left(\frac{C2-S2}{2} \right) \cdot e^{i(-\omega_0 t)} \right] \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$s(\omega) = \left[\frac{C2+S2}{2} \right] \cdot LL(\omega_0) + \left[\frac{C2-S2}{2} \right] \cdot LL(-\omega_0) . \quad (3.4)$$

Eine Phasenverschiebung $\neq 90^\circ$ zwischen Real- und Imaginärteil des Signals führt zu einem zusätzlichen Signal bei $-\omega_0$ und zu unterschiedlichen Phasenverschiebungen beider Linien:

$$f(t) = (\cos(\omega_0 t) + i \cdot \sin(\omega_0 t + \phi)) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$= \left[\frac{e^{i(\omega_0 t)}}{2} + \frac{\cos \phi + i \sin \phi}{2} \cdot e^{i\omega_0 t} + \frac{1 - \cos \phi + i \sin \phi}{2} \cdot e^{-i\omega_0 t} \right] \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.5)$$

$$s(\omega) = \frac{1}{2} [1 + e^{i\phi}] \cdot LL(\omega_0) + \frac{1}{2} [1 - e^{-i\phi}] \cdot LL(-\omega_0) .$$

Diese Artefakte lassen sich durch einen vierzähligen Phasenzyklus unterdrücken, der die Phase des NMR-Pulses und die Empfängerphase synchron um jeweils 90° dreht und die Signale aufaddiert („CYCLOPS“, *Cyclically Ordered Pulse Sequence* [Stejs74.1, Stejs74.2]). Der Pulszyklus x,y,-x,-y liefert am Ausgang des Empfängers die Audiosignale (DC-Offset C1, S1; Signalintensitäten C2, S2):

$$f_x(t) = [C2 \cdot \cos(\omega_0 t) + C1] + i \cdot [S2 \cdot \sin(\omega_0 t) + S1]$$

$$f_y(t) = [-C2 \cdot \sin(\omega_0 t) + C1] + i \cdot [S2 \cdot \cos(\omega_0 t) + S1]$$

$$f_{-x}(t) = [-C2 \cdot \cos(\omega_0 t) + C1] + i \cdot [-S2 \cdot \sin(\omega_0 t) + S1]$$

$$f_{-y}(t) = [C2 \cdot \sin(\omega_0 t) + C1] + i \cdot [-S2 \cdot \cos(\omega_0 t) + S1] . \quad (3.6)$$

Der T_2 -Abfall des NMR-Signals wurde hier weggelassen. Der Effekt der Empfängerphase, d.h. die Zuordnung der Real- bzw. Imaginärteile der Audiosignals Gl. (3.6) auf Real- bzw. Imaginärteil des Datenspeichers liefert:

$$f_x(t) \rightarrow f_x(t) \cdot 1 = [C2 \cdot \cos(\omega_0 t) + C1] + i \cdot [S2 \cdot \sin(\omega_0 t) + S1]$$

$$f_y(t) \rightarrow f_y(t) \cdot (-i) = [S2 \cdot \cos(\omega_0 t) + S1] + i \cdot [C2 \cdot \sin(\omega_0 t) - C1]$$

$$f_{-x}(t) \rightarrow f_{-x}(t) \cdot (-1) = [C2 \cdot \cos(\omega_0 t) - C1] + i \cdot [S2 \cdot \sin(\omega_0 t) - S1]$$

$$f_{-y}(t) \rightarrow f_{-y}(t) \cdot i = [S2 \cdot \cos(\omega_0 t) - S1] + i \cdot [C2 \cdot \sin(\omega_0 t) + C1] . \quad (3.7)$$

Die Addition der Signale Gl. (3.7) ergibt:

$$f_{\Sigma}(t) = 2(C2 + S2) \cdot e^{i\omega_0 t} , \quad (3.8)$$

d.h. die Artefakte wurden ohne Einbuße an Signalintensität entfernt.

Für den Fall der nicht exakt 90° Phasenverschiebung zwischen den beiden Kanälen genügt es, den Effekt auf einen x- und einen y-Puls zu betrachten. Die entsprechenden Audiosignale für einen um den Phasenwinkel ϕ fehljustierten Quadraturkanal sind

$$\begin{aligned} f_x(t) &= \cos(\omega_0 t) + i(\cos(\omega_0 t) \cdot \sin \phi + \sin(\omega_0 t) \cdot \cos \phi) = \cos(\omega_0 t) + i \sin(\omega_0 t + \phi) \\ f_y(t) &= -\sin(\omega_0 t) + i(\cos(\omega_0 t) \cdot \cos \phi - \sin(\omega_0 t) \cdot \sin \phi) = -\sin(\omega_0 t) + i \cos(\omega_0 t + \phi) . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Anwendung des Data-Routing liefert:

$$\begin{aligned} f_x(t) &\rightarrow f_x(t) \cdot 1 = \cos(\omega_0 t) + i \sin(\omega_0 t + \phi) \\ f_y(t) &\rightarrow f_y(t) \cdot (-i) = \cos(\omega_0 t + \phi) + i \sin(\omega_0 t) . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die Addition der beiden Signale ergibt:

$$\begin{aligned} &[\cos(\omega_0 t) + \cos(\omega_0 t + \phi)] + i[\sin(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t + \phi)] \\ &= 2 \cos\left(\frac{2\omega_0 t + \phi}{2}\right) \cos\frac{\phi}{2} + i 2 \sin\left(\frac{2\omega_0 t + \phi}{2}\right) \cos\frac{\phi}{2} \\ &= 2 \cdot \cos\frac{\phi}{2} \cdot e^{i\frac{\phi}{2}} \cdot e^{i\omega_0 t} , \end{aligned} \quad (3.11)$$

d.h., es tritt lediglich eine (für kleine ϕ vernachlässigbare) Reduktion um $\cos(\phi/2)$ sowie eine leicht zu korrigierende Phasenverschiebung von $e^{i\phi/2}$ auf.

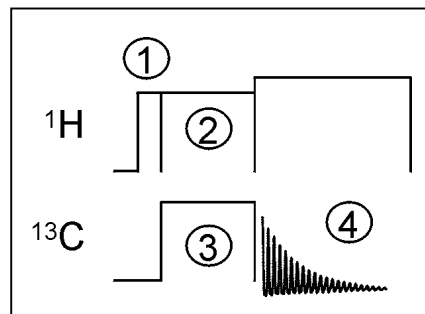


Abb. 46: Phasenzyklus (CYCLOPS) für CPMAS

CYCLOPS für CPMAS läßt sich realisieren als (Abb. 46):

- 1: $(+y - y)^2$
- 2: $(+x)^4$
- 3: $(-y)^2 (+x)^2$
- 4: 1 3 2 0

Die Inversion des ^1H - $\pi/2$ -Pulses realisiert die Anregungsphasen x und $-x$ und kompensiert außerdem die direkte ^{13}C -Anregung durch den Puls 3; die 90° -Verschiebung des ^{13}C -CP-Feldes die Phasen y und $-y$. Die Phase der ^1H -Entkopplung ist irrelevant.

3.3.2 Axial-Peak-Suppression

Zur unabhängigen Bestimmung wird das T_1 -CP-Experiment nach [Torch78] verwendet. Dieses ersetzt den π -Puls des bekannten Inversion-Recovery-Experiments [Vold78, Frye89] durch eine CP-Sequenz + $\pi/2$ -Puls. Damit wird die bessere Signalintensität und die kürzere Pulswiederholzeit der ($^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$)-CP gegenüber einem einzelnen ^{13}C - $\pi/2$ -Puls ausgenutzt. Zusätzlich zum CYCLOPS des zweiten ^{13}C - $\pi/2$ -Pulses wird der ^1H - $\pi/2$ -Puls invertiert. Damit wird erreicht, daß sich die Wirkung des CP und des ersten $\pi/2$ -Pulses einmal addiert und einmal subtrahiert, d.h. einmal die durch CP erzeugte Magnetisierung M^{CP} in $-I_z$ und einmal $+I_z$ gespeichert wird. Durch die zu messende T_1 -Relaxation relaxiert die Magnetisierung gegen den Gleichgewichtswert M_0 und wird nach der Wartezeit τ_m durch den zweiten $\pi/2$ -Puls nachgewiesen. Dieser Wert, der für die Bestimmung der Relaxationszeit aus dem Verlauf $M(\tau_m)$ notwendig ist, müßte durch Experimente bei langen Wartezeiten $\tau_m \geq 5 \cdot T_1$ bestimmt werden. Invertiert man allerdings den Empfänger synchron mit dem ^1H - $\pi/2$ -Puls, so mißt man die Differenz, die gegen 0 geht und daher die zeitaufwendige Bestimmung von M_0 überflüssig macht:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad M_0 - (M_0 + M^{\text{CP}}) \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}} \\
 (2) \quad M_0 - (M_0 - M^{\text{CP}}) \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}} \\
 (2) - (1) \quad 2M^{\text{CP}} \cdot e^{-\frac{\tau_m}{T_1}}
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Abb. 47 zeigt den kompletten Phasenzyklus einschließlich CYCLOPS des zweiten ^{13}C - $\pi/2$ -Pulses. Die Darstellung der Phasen lautet:

- 1: $(+y - y)^4$
- 2: $(+x)^8$
- 3: $(+y)^8$
- 4: $(-x)^8$
- 5: $(+x)^2 (-x)^2 (+y)^2 (-y)^2$
- 6: 0 2 2 0 1 3 3 1

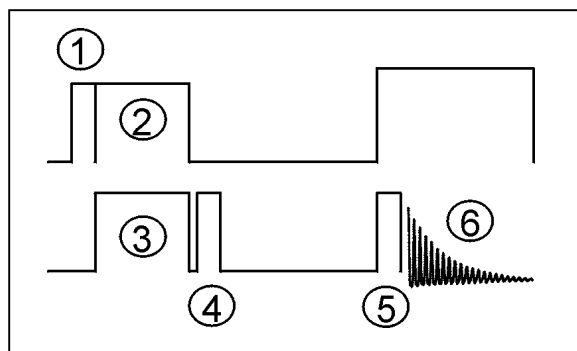


Abb. 47: Phasenzyklus TORCHIA- T_1

In der 2D-NMR ist dieses Verfahren als „Axial-Peak-Suppression“ bekannt, da die gegen M_0 relaxierenden Signale unabhängig von der Entwicklungszeit t_1 sind und 2D-Linien ohne Informationsgehalt (Artefakte) bei $\omega_1=0$ geben. In der 1D-Austausch-NMR ist seine korrekte Durchführung noch wichtiger, da die „Axial-Signale“ nicht – wie in der 2D-NMR – an einer definierten Position im Spektrum auftreten und damit von den interessierenden Signalen spektral getrennt werden können. Vielmehr überlagern sie sich mit den ssb 's, deren Intensität für die dynamische Information ausgewertet werden muß. Abb. 48 verdeutlicht dies am Beispiel des *COS*-Datensatzes eines EIS-Experiments: mit korrekter Axial-Peak-Suppression geht das Signal für $\tau_m \rightarrow \infty$ gegen 0, ohne Axial-Peak-Suppression relaxiert die Magnetisierung während τ_m gegen den Gleichgewichtswert M_0 . Außerdem verändert sich das Verhältnis der Intensitäten der ssb 's zueinander.

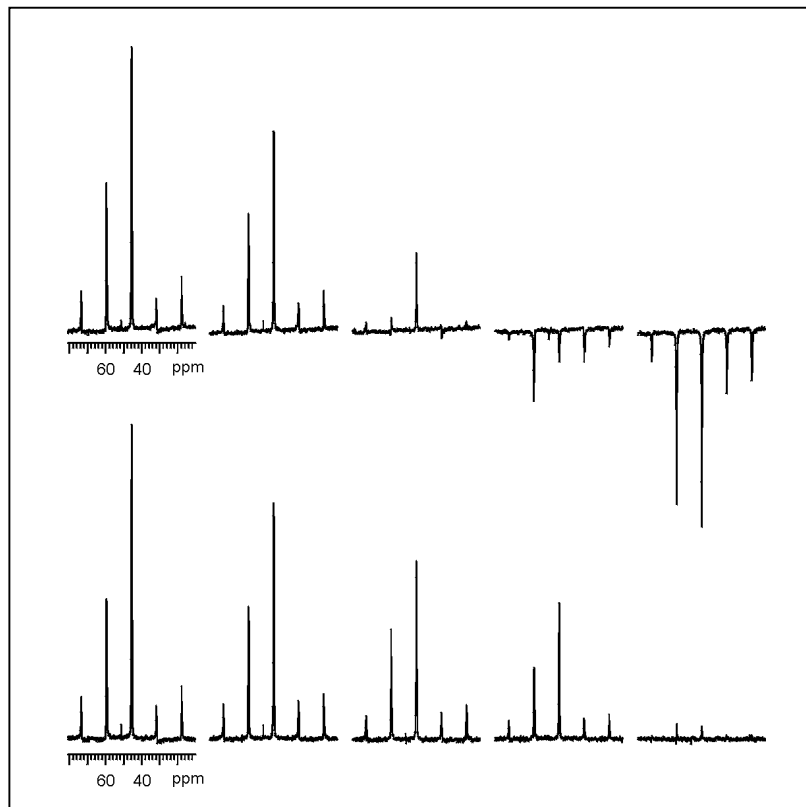


Abb. 48: Effekt der Axial-Peak-Suppression, dargestellt am *COS*-Datensatz eines EIS-Experiments für verschiedene τ_m .

Oben: ohne Axial-Peak-Suppression,
Unten: mit Axial-Peak-Suppression

3.3.3 2D-und 1D-MAS-Austauschexperimente

Für die Austauschexperimente kommt zum CYCLOPS und der Axial-Peak-Suppression noch die Kombination der beiden in t_1 reellen Signale zu einem hyperkomplexen Signal gemäß *COS+iSIN* für das rotorsynchronisierte 2D-MAS- und das ODESSA-Experiment oder *COS-iSIN* für das time-reverse 2D-MAS-Experiment und das trODESSA hinzu. Dazu muß sowohl die Phase des ersten $^{13}\text{C}-\pi/2$ -Pulses um 90° gedreht werden, um die *SIN*-Komponente der Magnetisierung auszuwählen, als auch die Empfängerphase entsprechend eingerichtet werden, um das Signal mit i oder $-i$ zu multiplizieren. Der CYCLOPS des zweiten $^{13}\text{C}-\pi/2$ -Pulses dient jetzt außerdem dazu, Signalanteile, die vom ersten $^{13}\text{C}-\pi/2$ -Puls nicht beeinflusst werden, daher während der Mischzeit weiter präzedieren und bei kurzen Mischzeiten ($\tau_m \leq T_2$) zur Zeit der Datenaufnahme noch als Signal vorhanden sind, zu eliminieren. Abb. 49 zeigt den kompletten Phasenzzyklus. 4a entspricht dem *COS*-Experiment (Phase des $\pi/2$ -Pulses 90° zur Phase der ^{13}C -CP und damit der ^{13}C -Magnetisierung am Ende der CP), 4b dem *SIN*-Experiment

(Phase des $\pi/2$ -Pulses 0° zur Phase der ^{13}C -CP). 6a ist die Empfängerphase für die Multiplikation des Signals mit 1, 6b mit i und 6c mit $(-i)$.

1:	$(+y -y)^4$
2:	$(+x)^8$
3:	$(+y)^8$
4a:	$(-x)^8$
4b:	$(+y)^8$
5:	$(+x)^2 (-x)^2 (+y)^2 (-y)^2$
6a:	0 2 2 0 1 3 3 1
6b:	1 3 3 1 2 0 0 2
6c:	3 1 1 3 0 2 2 0

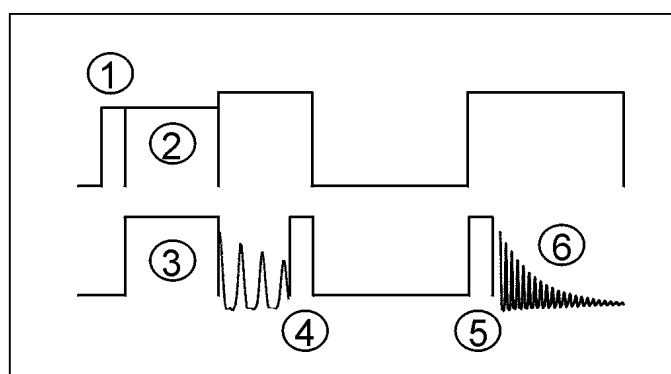


Abb. 49: Phasenzklus eines MAS-Austauschexperiments

Die Zyklen 4a/b und 6a/b/c sind hier deshalb getrennt aufgeführt, da im 2D-MAS-Experiment die in t_1 reellen Signale COS und $\pm i\text{SIN}$ getrennt gespeichert und gemäß Gl. (2.27) und Abb. 11 & 12 getrennt FOURIER-transformiert und kombiniert werden müssen. Für ODESSA bzw. trODESSA kann die Kombination sofort während des Phasenzykus erfolgen, da für diese 1D-Experimente keine Probleme mit 2D-Phasen-Twist existieren.

3.3.4 Sequenzen mit π -Pulsen

TOSS- und PASS-Sequenzen sind durch die Verwendung von π -Pulsen sehr anfällig auf experimentelle Artefakte durch Resonanz-Offsets und ein inhomogenes B_1 -Feld. Die Verwendung von „Composite Pulses“ [Free80] bringt praktisch keine Verbesserung, da diese für statische Bedingungen kreiert wurden und außerdem damit das Verhältnis Pulslänge/(Gesamtlänge der TOSS-Sequenz) („Duty-Cycle“) noch ungünstiger wird. Ein empirischer Phasenzklus wurde von [SR94, Abb 3.15] vorgeschlagen (Abb. 50):

1:	$(+y -y)^4$
2:	$(+x)^8$
3:	$(+y)^2 (-x)^2 (-y)^2 (+x)^2$
4:	$(+y)^2 (-x)^2 (-y)^2 (+x)^2$
5:	$(-y)^2 (+x)^2 (+y)^2 (-x)^2$
6:	$(-y)^2 (+x)^2 (+y)^2 (-x)^2$
7:	$(+x)^2 (-y)^2 (-x)^2 (+y)^2$
8:	3 1 0 2 1 3 2 0

Das PASS-Experiment ist in Abb. 51 dargestellt. Im Gegensatz zum TOSS werden 5 π -Pulse benötigt. In der Originalarbeit [Antz95] wurde ein Zyklus vorgeschlagen, bei dem jeder π -Puls unabhängig in 120° -Schritten zyklisiert wird. Damit ergibt sich ein Gesamtlänge von $3^5=243$ Elementen. Dies kann sich u.U. als unzuweckmäßig langer Zyklus erweisen, vor allem in Hinsicht auf Kopplung mit z.B. einem Austauschexperiment. Außerdem ist die Möglichkeit, Pulsphasen in Schritten $\neq 90^\circ$ zu schalten, vor allem bei älteren Spektrometern stark eingeschränkt. Hier wird deshalb ein reduzierter Zyklus vorgeschlagen, der die π -Pulse jeweils nur um 180° zyklisiert und damit eine Länge von $2^5=32$ ergibt. Ein zusätzlicher $\frac{1}{2}$ CYCLOPS zur Unterdrückung der Effekte von DC-Offsets ergibt eine Gesamtlänge von 64:

- 1: $(+y)^{32} (-y)^{32}$
- 2: $(+x)^{64}$
- 3: $(+x)^{64}$
- 4: $((-y)^{16} (+y)^{16})^2$
- 5: $((-y)^8 (+y)^8)^4$
- 6: $((-y)^4 (+y)^4)^8$
- 7: $((-y)^2 (+y)^2)^{16}$
- 8: $(-y + y)^{32}$
- 9: $(2)^{32} (0)^{32}$

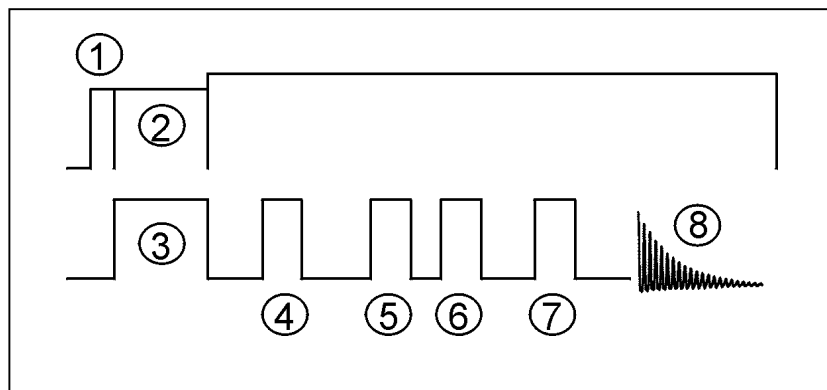


Abb. 50: Phasenzyklus eines TOSS-Experimentes

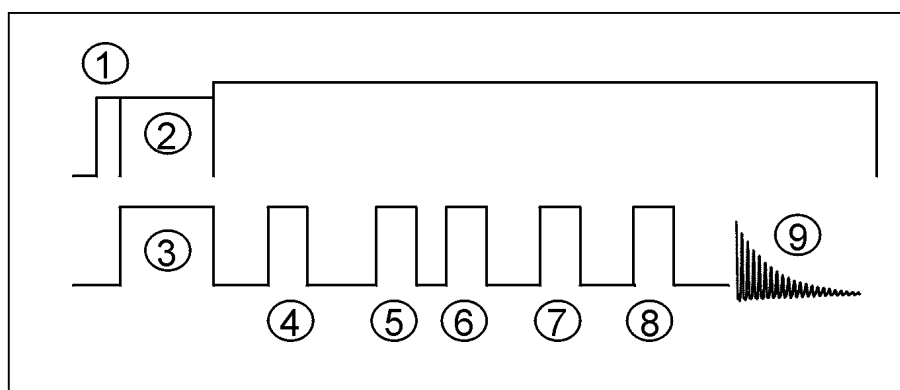


Abb. 51: Phasenzyklus eines PASS-Experimentes

Es werden zuerst, vom letzten Puls beginnend, die π -Pulse zyklisiert und anschließend der $\frac{1}{2}$ CYCLOPS durch Zyklisierung des ^1H - $\pi/2$ -Pulses und des Receivers realisiert.

3.3.5 Austauschexperimente mit π -Pulsen

Für EIS muß der in Abb. 50 dargestellte Zyklus mit der Kombination der beiden reellen Experimente gemäß $COS+iSIN$ sowie der Axial-Peak-Suppression kombiniert werden, was einen Gesamtzyklus der Länge $8 \cdot 4 = 32$ ergibt.

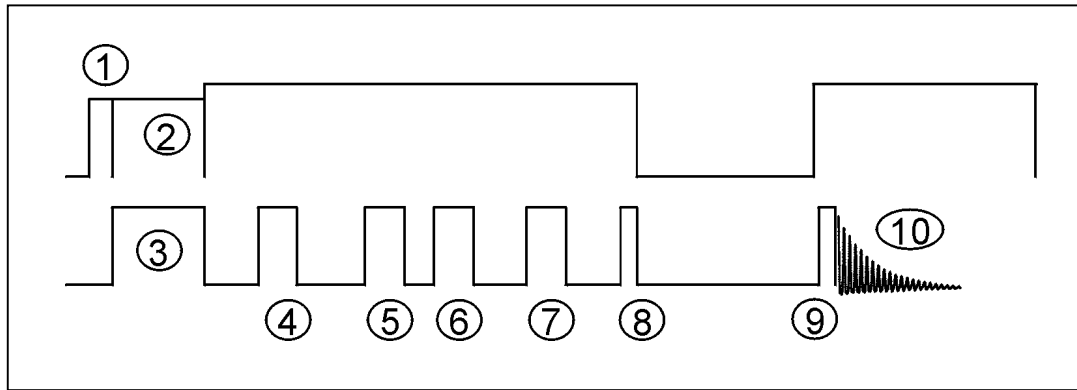


Abb. 52: Phasenzyklus eines EIS-Experimentes

Die Kombination der beiden reellen Experimente $COS+i \cdot SIN$ wird hier durch Zyklisierung des ersten $\pi/2$ -Pulses (Auswahl COS/SIN) und durch die Zyklisierung des zweiten $\pi/2$ -Pulses relativ zur Receiver-Phase (Multiplikation mit 1 bzw. i) realisiert:

- 1: $(+y -y)^{16}$
- 2: $(+x)^{32}$
- 3: $((+y)^2 (-x)^2 (-y)^2 (+x)^2)^2$
- 4: $((+y)^2 (-x)^2 (-y)^2 (+x)^2)^2$
- 5: $((-y)^2 (+x)^2 (+y)^2 (-x)^2)^2$
- 6: $((-y)^2 (+x)^2 (+y)^2 (-x)^2)^2$
- 7: $((+x)^2 (-y)^2 (-x)^2 (+y)^2)^2$
- 8: $(-x +x -y +y +x -x +y -y)^2 (-y +y +x -x +y -y -x +x)^2$
- 9: $(-x +x -y +y +x -x +y -y)^2 (-y +y +x -x +y -y -x +x)^2$
- 10: $(3 1 0 2 (1 3 2 0)^2 3 1 0 2)^2$

Für das PATROS-Experiment muß des Phasenzyklus des PASS-Experimentes mit der Kombination $COS-i \cdot SIN$ und der Axial-Peak-Suppression verbunden werden. Mit dem in der Originalarbeit vorgeschlagenem Zyklus von $3^5=243$ würde sich eine Gesamtlänge des Zyklus von $243 \cdot 4=972$ Schritten ergeben, was insbesondere bei Substanzen mit langem T_1 und/oder gutem SRV, wo nur eine Mindestzahl von Experimenten durchgeführt wird, extrem problematisch ist. Mit der Reduktion auf 180° -Zyklisierung der π -Pulse ergibt sich eine akzeptable Zykluslänge von lediglich 128. Die Spektren in Abb. 36 sind mit diesen Phasenzyklen gemessen. Die Artefakte betragen max. 3% des größten Signals, was unter den gegebenen Bedingungen akzeptabel ist. Insbesondere ist zu beachten, daß noch kein CYCLOPS angewendet wurde.

Im ersten Schritt wird die Kombination der beiden reellen Experimente als $COS-i \cdot SIN$ realisiert (Puls 4 und Receiver-Phase), danach die Axial-Peak-Suppression (Puls 1 und Receiver-Phase). Anschließend werden, beginnend vom letzten Puls, die π -Pulse zweifach ($0^\circ/180^\circ$) zyklisiert. Der Phasenzyklus des PATROS-Experimentes ergibt sich damit als:

- 1: $((+y)^2 (-y)^2)^{32}$
- 2: $(+x)^{128}$
- 3: $(-x)^{128}$
- 4: $(-y +x)^{64}$
- 5: $(+y)^{128}$
- 6: $(+y)^{64} (-y)^{64}$
- 7: $((+y)^{32} (-y)^{32})^2$
- 8: $((+y)^{16} (-y)^{16})^4$
- 9: $((+y)^8 (-y)^8)^8$
- 10: $((+y)^4 (-y)^4)^{16}$
- 11: $(0\ 1\ 2\ 3)^{32}$

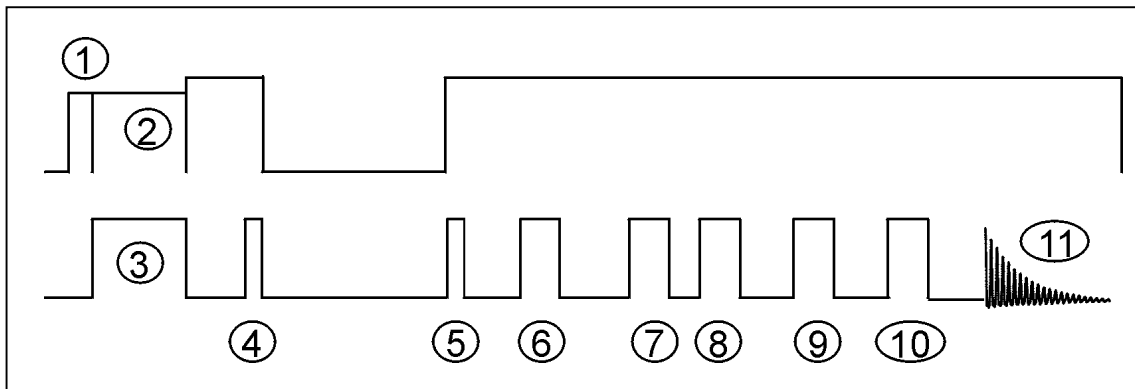


Abb. 53: Phasenzyklus eines PATROS-Experimentes

4. Resultate & Diskussion

In diesem Kapitel werden methodische Entwicklungen zur 2D- und 1D-MAS-Austauschspektroskopie sowie deren Anwendung auf die Untersuchung der molekularen und Spin-Dynamik anhand von bereits erschienenen Veröffentlichungen in referierten Journalen vorgestellt. Die Arbeiten wurden in den Jahren 1992 – 1999 in Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern vom

Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel,
Max-Planck Institut für medizinische Forschung, Heidelberg,
Université Henri Poincaré, Nancy 1, Frankreich,
University of California Santa Barbara, USA und
Kyoto University, Japan

durchgeführt. Jeder Arbeit ist eine kurze Zusammenfassung vorangestellt, die ihre Bedeutung und Aussage zusammenfaßt.

Der Autor der vorliegenden Arbeit hat für die Arbeiten 4.1, 4.5, 4.6, 4.7, 4.9 und 4.10 die wesentlichen Experimente und Berechnungen selbst durchgeführt. Die Arbeiten 4.3 und 4.8 sind unter Anleitung des Autors entstanden. Arbeit 4.2 basiert auf einer Idee aus 4.1. Für Arbeit 4.4 hat der Autor der vorliegenden Arbeit die Experimente und Berechnungen zum Kapitel „Dynamics of Spin Diffusion“ selbst durchgeführt.

4.1 D.Reichert, Z.Olender, R.Poupko, H.Zimmermann, Z.Luz:

Deuterium two-dimensional exchange nuclear magnetic resonance by rotor-synchronized magic angle spinning

J. Chem. Phys. 98(10), 7699-7710 (1993)

In dieser Veröffentlichung wurde die aus der ^{13}C -Festkörper-NMR bekannte Methode des 2D-MAS-Austauschexperimentes [DeJong84, Luz92] erstmals auf den Deuteriumkern (^2H) angewendet. Der wesentliche Unterschied besteht in der Tatsache, daß das ^2H im Gegensatz zum ^{13}C ein $I=1$ -Kern ist und daher die dominierende NMR-Wechselwirkung die anisotrope quadrupolare Wechselwirkung ist, im Gegensatz zur anisotropen chemischen Verschiebung beim ^{13}C -Kern. Damit muß die Zeitentwicklung des Spinsystems in einem anderen Basisset berechnet werden [Vega87]. Experimentell ergeben sich unterschiedliche Pulswinkel und Phasenzyklen im 2D-MAS-Experiment sowie eine unterschiedliche Behandlung der realen Experimente.

Im Kap. II wird die Theorie des Experiments bis hin zur Frage der phasensensitiven Aufnahme von 2D-MAS-Spektren ausführlich dargestellt. In Kap. IV wird die Methode auf die Untersuchung der molekularen Dynamik in verschiedenen Systemen demonstriert. Dimethylmalonsäure- d_6 zeigt keine molekulare Dynamik im relevanten Zeitregime und eignet sich daher zur Überprüfung der Hard- und Software des Spektrometers: nur bei korrekter Durchführung der Phasenzyklen und der Synchronisation der Mischzeit mit dem MAS erhält man das korrekte 2D-MAS-Spektrum ohne Cross-Peaks. Anhand des Dimethylsulfons- d_6 (DMS) sowie der Thioharnstoff-Zyklohexan- d_{12} -Einschlußverbindung werden statische und MAS-2D-Austauschspektren verglichen. Während die molekulare Dynamik in DMS ein typisches Beispiel für eine molekulare Reorientierung ist, ändert der molekulare Prozeß in letzterer Substanz die Tensorwerte des Tensors der Quadrupolwechselwirkung und ist daher vergleichbar mit chemischem Austausch. Es wird darauf verwiesen, daß beim MAS-Experiment kein solid-echo [Sol58, Dav76, HWS81] zur Detektion notwendig ist, da durch die Periodizität des MAS-FID's sowie wegen des Fehlens von Effekten der chemischen Verschiebung der Beginn der Aufnahme des FID auf das erste Rotationsecho verlegt werden kann, ohne lineare Phasenstörungen in Kauf nehmen zu müssen. Ebenfalls aus den ge-

nannten Gründen ist es möglich, die Datenaufnahme in der indirekten Dimension auf eine MAS-Rotationsperiode zu beschränken [Blü92].

4.2 R.Poupko, Z.Olender, D.Reichert, Z.Luz
Deuterium MAS NMR in Natural Abundance
J.Magn.Reson., A 106, 113-115 (1994)

Die Möglichkeit der Aufnahme von ^2H -Festkörperspektren von Substanzen mit natürlicher Isotopenhäufigkeit durch MAS-Experimente konnte in dieser Veröffentlichung erstmals gezeigt werden. Damit werden das Studium von ^1H - ^2H -Wechselwirkungen, Effekten der ^2H -chemischen Verschiebung durch verringerte ^2H -dipolare Wechselwirkung sowie die Durchführung von dynamischen ^2H -Untersuchungen in natürlicher Isotopenhäufigkeit prinzipiell möglich.

4.3 W.Domberger, D.Reichert, F.Garwe, H.Schneider, E.Donth
Relaxation behaviour in the $\alpha\beta$ splitting region of the glass transition in PnBMA by means of ^{13}C 2D-MAS exchange NMR
J. Phys.: Condens. Matter 7, 7419-7426 (1995)

In dieser Arbeit wurde erstmals versucht, die ^{13}C -2D-MAS-Austauschspektroskopie auf die komplizierten Prozesse am Glasübergang von Polymeren anzuwenden. Die Experimente wurden auf das Carboxyl-C-Atom des zu untersuchenden Polyakrylats optimiert, da dies im MAS-Spektrum gut separiert ist und eine für MAS-Austauschexperimente hinreichend große Anisotropie aufweist. Außerdem ist bei diesem Atom das molekulare elektrische Dipolmoment lokalisiert, welches die Sonde für Untersuchungen mittels dielektrischer Relaxation (DK) ist und daher den Vergleich der Ergebnisse beider Methoden erlauben sollte.

Da die MAS-Methode nur bedingt in der Lage ist, Aussagen zur Topologie des dynamischen Prozesses zu machen, wurde auf Ergebnisse mittels statischer 2D-Austauschspektroskopie [SR94.3, Kueb97] zurückgegriffen. Diese Untersuchungen hatten eine bimodale Dynamik detektiert und die Topologie des β -Prozesses exakt bestimmt..

Ziel der Arbeiten war es, die Zeitkonstanten der beiden Prozesse genauer zu bestimmen. Es wurden im Experiment ein nicht-exponentielles Anwachsen der Cross-Peaks über der Mischzeit gefunden. Diese wurden optimistisch mit einer bimodalen Dynamik gefittet und die Ergebnisse mit denen der DK verglichen [Bein93, Garw96].

Obwohl mit der Annahme der Veröffentlichung offensichtlich unser Zugang anerkannt und die positiv-optimistische Datenauswertung honoriert wurde, bleibt doch insgesamt eine große Unsicherheit. Diese kann nur dadurch verringert werden, daß in einer kürzeren Zeit ein besseres SRV sowie Experimente an mehr Mischzeiten gemessen werden.

4.4 Z.Olender, D.Reichert, A.Mueller, H.Zimmermann, R.Poupko, Z.Luz
Carbon-13 Chemical-Shift Correlation, Spin- Diffusion and Self
Diffusion in Isotopically Enriched Tropolone
J.Magn.Reson. A, 120, 31-45 (1996)

In dieser Arbeit wurde die ^{13}C -2D-MAS-Austauschspektroskopie zur Bestimmung von gegenseitigen Orientierungen von Tensoren der anisotropen chemischen Verschiebung sowie der Dynamik der Spin-Diffusion benutzt. Als Testsubstanz dient ein in zwei C-Atomen selektiv ^{13}C -angereichertes Tropolon. Dieses Molekül zeigt interessante molekular-dynamische Prozesse, die aber zumindest in der verwendeten stark angereicherten Probe komplett von der SD überdeckt werden.

Zuerst stellte sich die Frage der gegenseitigen Orientierung der beiden ^{13}C -Tensoren. Dies wurde durch numerische Berechnung der 2D-MAS-Linienintensitäten für eine Serie von Orientierungen, unterstützt durch Symmetriebetrachtungen sowie den Vergleich mit dem Experiment gelöst.

Ferner stand die Frage, wie die genaue Form $I(\tau_m)$ des Anstieges der Cross-Peak-Intensität für die SD aussieht. Da die SD im Prinzip zwischen allen Atomen im Kristallgitter wirkt und die Austauschrate vom gegenseitigen Abstand abhängt, wird ein hochgradig nicht-exponentielles $I(\tau_m)$ erwartet.

Mittels einer Monto-Carlo-Simulation auf Grundlage der exakten Lokalisierung der Atome wurden für verschiedene Grade der ^{13}C -Anreicherung die Abfälle $I(\tau_m)$ berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Daraus konnte experimentell der Wert $g_{ij}(0)$ bestimmt werden.

Obwohl hier mit einer angereicherten Substanz mit exzellentem SRV gearbeitet wurde, waren die 2D-Experimente durch das lange T_1 sehr zeitaufwendig, und es konnten nur wenige Mischzeiten gemessen werden. Auch hier stellte sich daher die Frage nach einem schnelleren Experiment.

4.5 D.Reichert, G.Hempel, H.Schneider
Experimental artefacts in 2D-MAS exchange experiments: non-uniform mixing
time within a single 2D run
Solid State NMR 11, 259-265 (1998)

Diese Arbeit befaßt sich mit der experimentellen Realisierung der Synchronisation der Mischzeit im 2D-MAS-Experiment mit der mechanischen Rotation des MAS-Rotors.

Es wird dargestellt, daß sich im 2D-MAS-Experiment leicht unterschiedliche Mischzeiten mit der Inkrementierung von t_1 sowie Unterschiede zwischen dem rotor-synchronisiertem Experiment ($\tau_m=N\cdot T_R$) und dem time-reverse Experiment ($\tau_m=N\cdot T_R-t_1$) ergeben. Diese Differenzen sind bei langen Mischzeiten $\tau_m>100\text{ms}$ bedeutungslos, führen aber bei kurzen Mischzeiten $\tau_m\approx\text{ms}$ zu Artefakt-Peaks im 2D-MAS-Spektrum.

4.6 D.Reichert, H.Zimmermann, P.Tekely, R.Poupko, Z.Luz

Time-reverse Odessa. A 1D Exchange experiment for rotating solids with several groups of equivalent nuclei

J.Magn.Reson. 125, 245-258 (1997)

In dieser Arbeit wurde, aufbauend auf das ODESSA-Experiment, das trODESSA entwickelt und demonstriert. ODESSA ist ein 1D-MAS-Austauschexperiment zur Detektion von Prozessen, welche zur Änderung der anisotropen chemischen Verschiebung führen. Das ODESSA-Spektrum ist die Projektion des 2D-MAS-Spektrums entlang der indirekten Dimension, wobei alle ungeraden ssb's invertiert sind. Die Zeitkonstante des Prozesses wird aus dem Abfall der Linienintensität über der Mischzeit bestimmt; in den Intensitätsanteilen dieses Abfalls ist die Information über die Topologie des Prozesses enthalten.

ODESSA hat den entscheidenden Nachteil, daß bei Substanzen mit mehreren chemisch verschiedenen Atomen starke Phasenfehler das Spektrum fast unauswertbar machen. trODESSA beseitigt diese Phasenfehler, falls sich durch den Prozeß die isotrope chemische Verschiebung nicht ändert. Die Theorie und experimentelle Realisierung ist ausführlich dargestellt und an DMS und ¹³C-Tropolone demonstriert.

Weiterhin wurde das Verfahren auf die Dynamik der aromatischen Ringe in 1,4-Diphenoxybenzen (DPB) angewendet. Dabei ist die Besonderheit, daß die Dynamik des inneren Ringes nur die anisotrope chemische Verschiebung ändert, die der äußeren Ringe aber auch die isotrope chemische Verschiebung. Letzterer Prozeß führt zum Entstehen eines Phasenfehlers im trODESSA-Spektrum, der einerseits die Auswertung leicht behindert, andererseits aber eine zusätzliche Information beinhaltet: da der Phasenfehler proportional zur Differenz der isotropen chemischen Verschiebungen der beiden am Prozeß beteiligten Atome ist, kann man diese damit identifizieren. Diese Information ist z.B. im EIS-Experiment nicht enthalten.

4.7 D.Reichert, G.Hempel, H.Zimmermann, P.Tekely, R.Poupko, Z.Luz, D.E.Favre, B.F.Chmelka

The Dynamics of Aromatic Ring Flipping in Solid 4,4'-Diphenoxydiphenylether as Studied by Carbon-13 trODESSA NMR

Appl. Magn. Reson., 17, 315-327 (1999)

Diese Arbeit ist eine Ergänzung der bereits in 4.6 beschriebenen Untersuchungen am DPB. 4,4'-Diphenoxydiphenylether (DPDPE) ist der nächste Vertreter in der homologen Reihe nach dem DPB. Es sollte untersucht werden, ob das dynamische Verhalten der inneren und äußeren Phenylringe dem im DPB gleicht oder gravierende Abweichungen auftreten.

Im Vergleich zum DPB fällt zuerst das extrem lange ¹³C-T₁ von ca. 6000s (DPB:10..40s) auf. Damit sind 2D-Experimente von vornherein ausgeschlossen. Die trODESSA-Abfälle zeigten eine bimodale Struktur für die äußeren Ringe; eine monomodale, aber nicht-exponentielle Struktur für die inneren Ringe und die para-C-Atome. Durch trODESSA-Experimente bei verschiedenen Temperaturen konnte die schnelle Dynamik der äußeren Ringe der molekularen Dynamik (π-Flips) zugeordnet werden; die für alle betrachteten C-Atome beobachtete nicht-exponentielle Dynamik ist durch SD verursacht. Im Vergleich zum DPB ist die Dynamik der inneren Ringe mindestens 10⁴-mal langsamer als die der äußeren (DPB:10¹).

Die trODESSA-Untersuchungen wurden zu hohen Temperaturen durch dynamische MAS-Experimente ergänzt. Zeitkonstanten für den Flip der äußeren Ringe wurde aus Simulation und Vergleich mit den experimentellen Spektren gewonnen.

4.8 A.Krushelnitsky, D.Reichert, G.Hempel, V.Fetodov, H.Schneider, L.Yagodina, A.Shulga
Superslow Backbone Protein Dynamics as Studied by 1D Solid-State MAS exchange NMR Spectroscopy
J.Magn.Reson., 138, 244-255 (1999)

Diese Arbeit beinhaltet die erste Anwendung von MAS-Austauschmethoden (trODESSA) auf die Untersuchung der langsamen molekularen Dynamik in festen Proteinen. Solche dynamischen Prozesse werden als bedeutsam für die biologische Funktionalität der Proteine und damit für die Korrelation Struktur → Dynamik → biologische Funktion angesehen. Ihre Detektion ist mit den Relaxationsmethoden der Flüssigkeits-NMR prinzipiell nicht möglich, da die isotrope BROWNSCHE Bewegung die Korrelationsfunktion aller langsameren dynamischen Prozesse abschneidet. Der Ausweg besteht in Untersuchungen im festen Zustand; allerdings sind hier Relaxationsmethoden wenig empfindlich auf dynamische Prozesse mit Zeitkonstanten $\tau_c \approx 10\text{ms} \dots 1\text{s}$. Das ideale Experiment für solche Untersuchungen ist trODESSA.

Als Substanz stand komplett ^{15}N -markiertes Barstar zur Verfügung. Da es in dieser Arbeit vorerst um die prinzipielle Darstellung der Möglichkeiten der Methode ging, spielten biochemische Fragestellungen noch keine Rolle. Ebenso wurde die durch die komplette Markierung und die im Vergleich zur Flüssigkeits-NMR sehr breiten Linien fehlende spektrale Auflösung vorerst nicht als entscheidender Nachteil angesehen.

Es wurden temperaturabhängige trODESSA-Experimente durchgeführt und – wie schon beim DPDPE, Kap. 4.7 – molekulare Prozesse und SD gefunden. In dieser Arbeit wurde ein Modell zur gleichzeitigen Beschreibung beider Prozesse im trODESSA-Abfall aufgestellt.

4.9 D.Reichert, G.Hempel, R.Poupko, Z.Luz, Z.Olejniczak, P.Tekely
Carbon-13 Spin Exchange in Durene as Studied by MAS Spectroscopy
Solid State NMR, 13, 137-148 (1998)

Da sich bei verschiedenen vorhergegangenen Untersuchungen der störende Einfluß der SD einschränkend auf die Untersuchungen zur molekularen Dynamik ausgewirkt hat, sollten mit dieser Arbeit systematische Untersuchungen zur experimentellen Beeinflussung der Wirkung der SD durchgeführt werden. Als Testsubstanz wurde Duren gewählt, welches keinerlei molekulare Dynamik im relevanten Zeitbereich aufweist, weshalb keine Überlagerung verschiedener dynamischer Prozesse zu erwarten ist.

Als experimentelle Parameter kommen die Stärke der ^1H -Entkopplung während der Mischzeit sowie die MAS-Frequenz in Frage. Außerdem mußte der Spin-Autausch zwischen chemisch äquivalenten („Auto-SD“) und nicht-äquivalenten C-Atomen („Hetero-SD“) getrennt betrachtet werden. Die Auto-SD ist der Konkurrenzprozeß zur molekularen Reorientierung.

Mittels eines 2D-MAS-Austauschexperimentes bei langer Mischzeit ($\tau_m=10s$) wurde ein globaler Überblick über die durch SD wechselwirkenden Atome gewonnen. Zur Gewinnung von Zeitkonstanten wurden trODESSA (Auto-SD) sowie DANTE-Magnetizationtransfer (Hetero-SD) benutzt.

Es stellte sich heraus, daß die MAS-Frequenz nur geringen Einfluß auf die SD unter den gegebenen Bedingungen hat. Verstärkung der 1H -Entkopplung läßt die Rate der Hetero-SD erst ansteigen und danach wieder absinken, während die Rate der Auto-SD stetig ansteigt. Diese Ergebnisse wurden theoretisch interpretiert.

Obwohl ein Erkenntnisgewinn bzgl. des Wesens der ^{13}C -SD durchaus vorhanden ist, konnte leider kein Weg zur Unterdrückung der Auto-SD gefunden werden.

4.10 D.Reichert, Takashi Mizuno, K.Takegoshi, Takehiko Terao

Narrowband Excitation of 2H Powder Pattern and Its Application to 2H 1D Exchange Sample-Turning NMR

J.Magn.Reson., 139, 308-313 (1999)

Diese Arbeit bildet insofern einen singulären Punkt, als daß hier statische Untersuchungen und nicht MAS-Experimente durchgeführt wurden. Da aber hier ein 1D-Austauschexperiment aus einem 2D-Experiment abgeleitet wurde und damit gewisse Parallelen zum ODESSA bestehen und außerdem Fragen der SD eine Rolle spielen, soll sie hier mit aufgeführt werden.

Ausgangspunkt bildet die Untersuchung der gegenseitigen Orientierung von 2H -Tensoren unter Ausnutzung der 2H -SD. Diese ist aber selbst in komplett 2H -angereicherten Substanzen so ineffektiv, daß kein meßbarer Spin-Austausch stattfinden kann. Daher wurde eine mechanische Stimulation durch Drehung der Probe während der Mischzeit angewendet. Dies hat Relevanz zur Wirkung der SD unter MAS-Bedingungen.

Das damit erhaltene 2D-SD-Austauschspektrum ist so mit Artefakten überlagert, daß die Extraktion der topologischen Parameter nur bedingt möglich ist. Es wurde daher mittels schmalbandiger Anregung des 2H -Pulverspektrums ein 1D-Austauschexperiment realisiert, das einen wesentlichen geringeren Artefakt-Niveau hat und die Strukturen des Austauschspektrums exakt und mit hoher spektraler Auflösung wiedergibt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In vorliegender Arbeit werden MAS-Austauschexperimente sowohl methodisch weiterentwickelt als auch auf verschiedene Probleme zur Untersuchung der molekularen und Spin-Dynamik in organischen Festkörpern angewendet. Insbesondere die Weiterentwicklung des 2D-MAS-Austauschexperimentes zum 1D-trODESSA-Experiment, wobei die Dimensionalität des Experimentes und damit die notwendige Aufnahmezeit ohne wesentlichen Verlust an Information reduziert wurde, nimmt dabei einen wichtigen Platz ein. Es können nun Experimente durchgeführt werden, die mit dem bisher zur Verfügung stehenden Repertoire an Methoden und Substanzen (natürliche Isotopenhäufigkeit) nicht möglich waren. Dabei sind vor allem komplizierte dynamische Prozesse mit Verteilungen von Zeitkonstanten oder Prozesse, die aus mehreren Elementarprozessen mit verschiedenen Zeitkonstanten zusammengesetzt sind, zu nennen. Das Verfahren ist auf alle NMR-aktiven Kerne, deren NMR-Frequenz von der anisotropen chemischen Verschiebung oder der quadrupolaren Wechselwirkung 1. Ordnung dominiert wird, anwendbar. Damit sind Experimente mit wichtigen Kernen wie ^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ^{31}P , ^{129}Sn , ... möglich und es eröffnen sich weite Anwendungsfelder sowohl im Bereich der organischen als auch der anorganischen Festkörper.

Folgende aktuelle Probleme befinden sich z.Z. in Bearbeitung:

- Weiterführung der in Kap. 4.8. beschriebenen Arbeiten zur Untersuchung der langsamen molekularen Dynamik in festen Proteinen. Durch Experimente an einem selektiv isotoopenmarkierten Protein sollen die spektrale Auflösung erhöht, damit detaillierte Aussagen über die Dynamik verschiedener molekularer Einheiten und letztendlich die Korrelation der molekularen Struktur und Dynamik mit der Biologischen Funktionalität möglich werden.
- Untersuchung der molekularen Dynamik in amorphen Polymeren. Dabei wird zunächst die Beweglichkeit der COO-Gruppe untersucht und mit Ergebnissen der DK, MR und WKS verglichen. Dann wird mittels PATROS-Experimenten nach dynamischen Inhomogenitäten im Molekül gesucht werden. Die Untersuchungen werden auf flüssigkristalline Polymere ausgedehnt.
- Da die molekulare Beweglichkeit großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hat, soll diese in Konstruktionspolymeren gezielt untersucht werden. Dabei wird der Schwerpunkt auf die Bestimmung der Zeitkonstanten der molekularen Dynamik und weniger auf deren Typ gelegt. Diese Experimente können mit solchen zur Bestimmung der molekularen Ordnung und werkstofftechnischen Experimenten zur Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften kombiniert werden.
- Die beim trODESSA-Experiment auftretende Dephasierung des Spektrums bei Hetero-Austausch (z.B. Hetero-SD) enthält zwar eine wichtige Information, stört aber die exakte Bestimmung der Linienintensitäten. Durch die Kombination SELDOM-ODESSA kann dies unterdrückt werden. Diese Anwendung für die Untersuchung der SD in isotoopenangereicherten Substanzen von Bedeutung.

Anhang

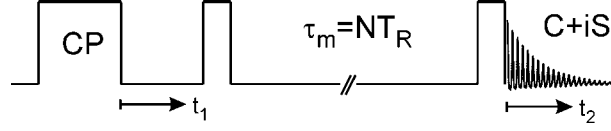
In diesem Anhang sind die ausführlichen Ableitungen der NMR-Signale der in Kap. 2 vorgestellten MAS-Methoden dargestellt. Sie basieren auf Gl. 2.16-2.19; die Anwendung der Eigenschaften der f-Funktionen Gl. 2.18/2.19 wurde in Gl. 2.20 am Beispiel des einfachen MAS-Experimentes gezeigt. Die 2D- bzw. reduzierten 2D-Experimente basieren außerdem auf den Gl. 2.1-2.4. Es wird die Entwicklung von sowohl der isotropen als auch der anisotropen chemischen Verschiebung und die T_2 -Relaxation berücksichtigt. In den schematischen Sequenzen ist jeweils nur der Senderkanal gezeigt; auf dem Entkoppler-Kanal wird eine CP-Sequenz [Pines72, Pines73] und anschließend die ^1H -Entkopplung eingestrahlt. Während der Mischzeiten τ_m sowie der Entwicklungszeit t_1 beim TOSS²-Experiment kann die Entkopplung abgeschaltet werden.

Für die 2D- (2D-MAS, TOSS/invers-TOSS, TOSS²) und reduzierten 2D-Experimente (EIS, ODESSA) wurde die Ausgangsgleichung so geschrieben, daß die f-Funktionen für die Evolutions – und die Detektionsperiode (d.h., in den Zeiten t_1 und t_2) durch „ \times “ getrennt sind und das Prinzip des Experimentes klar erkannt werden kann. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Beschreibungen mit Hilfe der f-Funktionen muß, um das NMR-Signal eines polykristallinen Festkörpers zu erhalten, noch die α - und β -Integration ausgeführt werden (s. Abb. 7). Für die Erklärung der Wirkungsweise der Sequenzen spielt dies keine Rolle, jedoch für numerische Berechnung der ssb-Intensität.

Der Faktor 2π , der bei der Einführung der δ -Funktion entsteht (s. Gl.2.19), wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ebenso wurde $T_2^* = T_2$ angenommen.

A1: 2D-MAS, „Rotor-synchronisiertes“-Experiment [DeJong84]

Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Anti-Echo $COS+i.SIN$, wobei die STATES-HABERKORN-Prozedur (Gl. 2.7) angewendet werden muß.



$$M^{2D/RS,ij}(t_1, t_2)$$

$$= e^{-\frac{t_1}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\omega_R t_1 + \gamma) \times e^{-\frac{t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \omega_R t_2 + \gamma)$$

Der erste Teil der Gleichung entspricht dem komplexen Signal unmittelbar vor der Mischzeit, der zweite Teil dem detektiertem FID. Einführung der rotor-synchronisierten Mischzeit $\tau_m = N \cdot T_R$ und von δ -Funktionen (s. Gl. 2.19) sowie deren Entwicklung in eine FOURIER-Reihe (s. Gl. 2.19) führt zu:

$$\xrightarrow{RS: \omega_R \cdot \tau_m = 2\pi N}$$

$$= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\omega_R t_1 + \gamma) \times e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma)$$

$$= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \omega_R t_1 - \gamma) f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot f^i(\vartheta + \omega_R t_2)$$

$$= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \omega_R t_1 - \gamma) f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \omega_R t_2) f^i(\phi)$$

$$= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{iM\gamma} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot f^i(\phi)$$

Durchführung der γ -Integration der Pulvermittelung und Zusammenfassung:

$$\xrightarrow{\int d\gamma}$$

$$= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_{M,N} e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2}$$

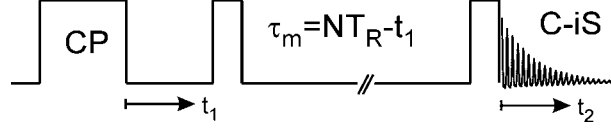
$$\cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f^i(\phi)$$

$$\equiv e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_{M,N} e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot F_M^j \cdot F_{M-N}^{ij} \cdot F_N^{*i}$$

Die Diskussion des NMR-Signals ist in Kap. 2.3.1 und Gl. 2.24 beschrieben.

A2: 2D-MAS, “time reverse” Experiment [Hagem89]

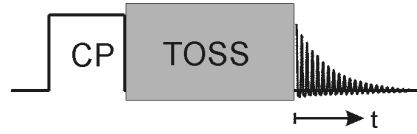
Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Echo *COS-i-SIN*, wodurch das Signal in der Evolutionsperiode komplex konjugiert wird. Die Mischzeit muß gemäß der Bedingung $\tau_m = N \cdot T_R - t_1$ mit der MAS-Rotation synchronisiert werden.



$$\begin{aligned}
 & M^{2D/TR,ij}(t_1, t_2) \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\omega_R t_1 + \gamma) \times e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R \tau_m + \omega_R t_2 + \gamma) \\
 &\xrightarrow{TR: \omega_R \tau_m = 2\pi \cdot N - \omega_R t_1} \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\gamma + \omega_R t_1) \times e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot f^i(\omega_R t_2 + \gamma) \\
 &\xrightarrow{\gamma' = \gamma + \omega_R t_1} \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot f^j(\gamma' - \omega_R t_1) \cdot f^{*j}(\gamma') \times e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*i}(\gamma' - \omega_R t_1) \cdot f^i(\omega_R t_2 + \gamma' - \omega_R t_1) \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta + \omega_R t_1 - \gamma') f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot f^i(\vartheta + \omega_R t_2) \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta + \omega_R t_1 - \gamma') f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \omega_R t_2) f^i(\phi) \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^{*j}(\gamma') \\
 &\quad \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{-iM\omega_R t_1} \cdot e^{iM\gamma'} f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot f^i(\phi) \\
 &\xrightarrow{\int d\gamma'} \\
 &= e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_{M,N} e^{-iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \\
 &\quad \cdot \int d\gamma' e^{iM\gamma'} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f^i(\phi) \\
 &\equiv e^{-\frac{t_1+t_2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot \sum_{M,N} e^{-iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot F_M^j \cdot F_{M-N}^{ij} \cdot F_N^{i*} .
 \end{aligned}$$

Das NMR-Signal entspricht exakt dem eines Rotor-synchronisierten 2D-MAS-Experimentes, aber mit negativer Entwicklungszeit t_1 („time-reversal“). Die Diskussion des NMR-Signals ist in Kap. 2.3.1 beschrieben.

A3: Total suppression of Spinning Side-bands (TOSS) [Dix82.1]



Die TOSS-Sequenz besteht aus mindestens vier π -Pulsen, wobei verschiedene Puls-Timing möglich sind. Ihr Effekt besteht darin, daß am Beginn der Datenaufnahme ($t=0$) alle Magnetisierungsvektoren, unabhängig von den EULER-Winkeln α , β , γ , eine einheitliche Phase (z.B. 0) haben. Daraus folgt sofort $f^*(\gamma)=1$. Außerdem wird ein HAHN-Echo-Delay nach dem letzten π -Puls eingeschoben, was zu einer Refokussierung der isotropen chemischen Verschiebung bei $t=0$ und damit zu phasierbaren Spektren führt. Die Länge der TOSS-Sequenz beträgt typischerweise $2 \cdot T_R$, es sind aber auch eine Reihe alternativer Timings möglich.

$$\begin{aligned}
 & M^{TOSS}(t) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS} + t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot 1 \cdot f(\omega_R t + \gamma) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS} + t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \int d\theta \delta(\theta - \omega_R t - \gamma) \cdot f(\theta) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS} + t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \int d\theta \sum_M e^{-iM\theta} \cdot e^{iM\omega_R t} \cdot e^{iM\gamma} \cdot f(\theta) \\
 &\xrightarrow{\int d\gamma} \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS} + t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot \int d\theta e^{-iM\theta} \cdot f(\theta)
 \end{aligned}$$

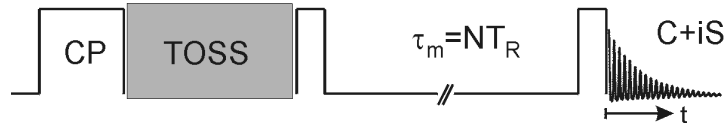
Die Einführung des KRONECKER-Symbols liefert:

$$\begin{aligned}
 &\xrightarrow{\int d\gamma e^{iM\gamma} = \delta_{M0}} \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS} + t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot \delta_{M0} \cdot F_M^* \\
 &\equiv \underline{\underline{e^{-\frac{T^{TOSS} + t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot I_0^{TOSS}}}
 \end{aligned}$$

Die Diskussion des NMR-Signals findet sich in Kap. 2.3.2.

A4: Exchange Induced Spinning Side-bands (EIS) [Yang87]

Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Anti-Echo $COS+i \cdot SIN$. Die Mischzeit muß gemäß der Bedingung $\tau_m = N \cdot T_R$ mit der MAS-Rotation synchronisiert werden.

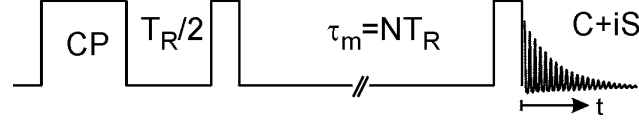


$$\begin{aligned}
 & M^{EIS,ij}(t) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS}+0}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \cdot 0} \cdot 1 \cdot f^j(\omega_R \cdot 0 + \gamma) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i \cdot t} \cdot f^{*i}(\omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma) \\
 &\xrightarrow{RS: \omega_R \cdot \tau = 2\pi N} \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i \cdot t} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot f^i(\omega_R t + \gamma) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i \cdot t} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \omega_R t - \gamma) \cdot f^i(\vartheta) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i \cdot t} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\omega_R t} \cdot e^{iM\gamma} \cdot f^i(\vartheta) \\
 &\xrightarrow{\int d\gamma} \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i \cdot t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot \int d\vartheta e^{-iM\vartheta} \cdot f^i(\vartheta) \\
 &= e^{-\frac{T^{TOSS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i \cdot t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot F_{0-M}^{ij} \cdot F_M^{i*} .
 \end{aligned}$$

Die Diskussion des NMR-Signals ist im Kap. 2.3.2 (Gl. 2.32) dargestellt.

A5: One-Dimensional Exchange Spectroscopy by Side-band Alternation (ODESSA) [Gerar96]

Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Anti-Echo $COS+i \cdot SIN$. Die Mischzeit muß gemäß der Bedingung $\tau_m = N \cdot T_R$ mit der MAS-Rotation synchronisiert werden.



Das ODESSA-Experiment entspricht einem Rotor-synchronisierten 2D-MAS-Experiment mit konstanter Entwicklungszeit $t_1 = T_R/2$.

$$t_1 = \frac{T_R}{2} \longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi$$

$$M^{ODESSA,ij}(t)$$

$$= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\pi + \gamma) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\pi + \omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma)$$

$$\xrightarrow{RS: \omega_R \cdot \tau = 2\pi N}$$

$$= e^{-\frac{(T_R/2)+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot f^j(\pi + \gamma) \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \gamma) \cdot f^i(\pi + \omega_R t + \gamma)$$

$$= e^{-\frac{(T_R/2)+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \pi - \gamma) \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \omega_R t) f^i(\phi)$$

$$= e^{-\frac{(T_R/2)+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*j}(\gamma)$$

$$\cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\pi} \cdot e^{iM\gamma} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\omega_R t} \cdot f^i(\phi)$$

$$\xrightarrow{\int d\gamma} e^{iM\pi} = (-1)^M$$

$$= e^{-\frac{(T_R/2)+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot \sum_{M,N} (-1)^M \cdot e^{iN\omega_R t}$$

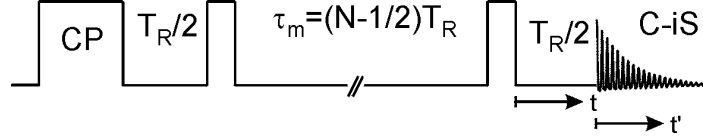
$$\cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f^i(\phi)$$

$$\equiv e^{-\frac{(T_R/2)+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t} \cdot \sum_M (-1)^M \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij}$$

Die Diskussion des NMR-Signals ist in Kap. 2.3.3 dargestellt.

A6: „time-reverse“ ODESSA (trODESSA) [Rei97]

Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Echo *COS-i-SIN*. Die Mischzeit muß gemäß der Bedingung $\tau_m = N \cdot T_R \cdot t_1$ mit der MAS-Rotation synchronisiert werden.

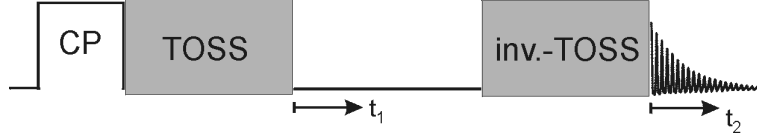


$$\begin{aligned}
 t_1 &= T_R / 2 \rightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi \\
 M^{trODESSA,ij}(t) &= e^{-\frac{(T_R/2)}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R \tau_m + \gamma) \cdot f^i(\pi + \omega_R \tau_m + \omega_R t + \gamma) \\
 &\xrightarrow{TR: \omega_R \tau = 2\pi(N - \frac{1}{2})} \\
 &= e^{-\frac{(T_R/2)}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi - \pi + \gamma) \cdot f^i(\pi - \pi + \omega_R t + \gamma) \\
 t = \frac{T_R}{2} + t' &\longrightarrow \omega_R \cdot t = \pi + \omega_R \cdot t' \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot f^i(\pi + \omega_R t' + \gamma) \\
 &\xrightarrow{\gamma = \gamma' - \pi} \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot f^j(\gamma' - \pi) \cdot f^{*i}(\gamma' - \pi) \cdot f^i(\omega_R t' + \gamma') \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta + \pi - \gamma') f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot f^i(\vartheta + \omega_R t' + \pi) \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot f^{*j}(\gamma') \\
 &\quad \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta + \pi - \gamma') f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \omega_R t' - \pi) f^i(\phi) \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot f^{*j}(\gamma') \\
 &\quad \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{-iM\pi} \cdot e^{iM\gamma'} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\omega_R t'} \cdot e^{iN\pi} \cdot f^i(\phi) \\
 &\xrightarrow{\int d\gamma'} \xrightarrow{e^{-i(M-N)\pi} = (-1)^{(M-N)}} \\
 &= e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot \sum_{M,N} (-1)^{(M-N)} \cdot e^{iN\omega_R t'} \\
 &\quad \cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^{*j}(\gamma) \cdot \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f^i(\phi) \\
 &\equiv e^{-\frac{T_R+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t'} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij} .
 \end{aligned}$$

Die Diskussion des NMR-Signals ist in Kap. 2.3.4 dargestellt.

A7: TOSS/invers-TOSS- isotrop/anisotrop 2D-Korrelation [Kolb90]

Diese Pulssequenz dient der Separation von ssb-Spektren von individuellen Resonanzen, also einer Korrelation der anisotropen chemischen Verschiebung (in Form eines MAS-Spektrums) mit der isotropen chemischen Verschiebung des jeweiligen Sondenkerns und damit einer Verbesserung der Spektrenauflösung und Signaluordnung.



Eine invers-TOSS-Sequenz ist die zeitliche Inversion einer TOSS-Sequenz [Kolb90, Geen92]. Sie hebt den Effekt der TOSS-Sequenz wieder auf, d.h. für $t_1=0$ muß nach der Sequenz TOSS/invers-TOSS ein MAS-Signal entstehen. Mit dieser Überlegung läßt sich die invers-TOSS-Sequenz in Form von f-Funktionen darstellen:

$$M^{TOSS}(0) \cdot M^{invers-TOSS}(t + T^{invers-TOSS}) = M^{MAS}(t + T^{invers-TOSS})$$

$$e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} f(\gamma + 0) \cdot M^{invers-TOSS}(t + T^{invers-TOSS}) = f^*(\gamma + \gamma_0) f(\omega_R t + \gamma + \gamma_0) e^{i\omega_0\sigma_{iso}t}$$

$$\rightarrow M^{invers-TOSS}(t + T^{invers-TOSS}) = f^*(\gamma) f^*(\gamma + \gamma_0) f(\omega_R t + \gamma + \gamma_0) e^{i\omega_0\sigma_{iso}t}$$

Die MAS-Rotorphase, die während der Dauer der TOSS-Sequenz erreicht wird, spielt bei isotroper Verteilung des Winkels γ keine Rolle. Die zusätzliche Rotorphase durch die invers-TOSS-Folge $\gamma_0 = \omega_R \cdot T^{invers-TOSS}$ dagegen wird in der Ableitung explizit berücksichtigt.

$$M^{TOSS/inv.TOSS}(t_1, t_2)$$

$$= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{-\frac{T^{TOSS} + t_1}{T_2}} \cdot f(\omega_R t_1 + \gamma)$$

$$\times e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{T^{inv-TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot f^*(\omega_R t_1 + \gamma) \cdot f^*(\omega_R t_1 + \gamma + \gamma_0) \cdot f(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma + \gamma_0)$$

$$= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2 \cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot f^*(\omega_R t_1 + \gamma + \gamma_0) \cdot f(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma + \gamma_0)$$

In der von [Kolb90] vorgeschlagenen Form ist ein rein absorptives 2D-Spektrum nicht möglich. Es ist jedoch zu bemerken, daß für $t_2=0$ das Zeitsignal ausschließlich von der isotropen chemischen Verschiebung bestimmt wird, da der anisotrope Beitrag (die f-Funktionen) herausfallen. Damit entfallen einerseits die Probleme eines TOSS-Spektrums bei geringen Rotationsfrequenzen (s. Abb. 14), andererseits eröffnen sich Möglichkeiten der rein absorptiven Darstellung eines 2D-TOSS/invers-TOSS-Spektrums [Geen92].

$$= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2 \cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \gamma - \gamma_0 - \omega_R t_1) \cdot f^*(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \omega_R t_2) \cdot f(\phi)$$

$$= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2 \cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\gamma} \cdot e^{iM\gamma_0} \cdot e^{iM\omega_R t_1} \cdot f(\vartheta) \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot f(\phi)$$

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{\int d\gamma} \\
& = e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2\cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \\
& \quad \cdot \sum_{M,N} e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t_2} \cdot e^{iM\gamma_0} \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^*(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f(\phi) \cdot \int d\gamma e^{iM\gamma}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \xrightarrow{\int d\gamma e^{iM\gamma} = \delta_{M0}} \\
& = e^{-\frac{2\cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t_2} \int d\vartheta e^{iN\vartheta} \cdot f^*(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f(\phi)
\end{aligned}$$

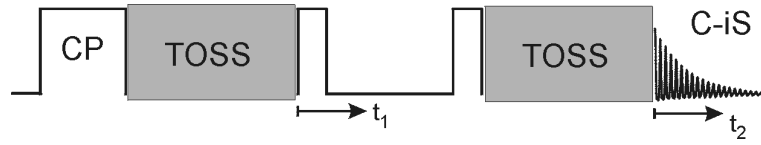
Das Verschwinden des Terms $e^{iM\gamma_0}$ bedeutet, daß beliebige Timings und damit Längen $T^{\text{inv. TOSS}}$ der invers-TOSS-Sequenz benutzt werden können.

$$= e^{-\frac{2\cdot T^{TOSS} + t_1 + t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_1} \cdot \sum_N e^{i(N\omega_R + \omega_0\sigma_{iso})t_2} \cdot I_N^{MAS} .$$

Die Diskussion des NMR-Signals findet sich in Kap. 2.4.

A8: TOSS² -Isotrop/Anisotrop Correlation [DeLac92]

Mit dieser Pulssequenz wird erreicht, daß die indirekte Dimension des 2D-Korrelationspektrums nur von der anisotropen chemischen Verschiebung bestimmt wird und damit periodisch mit ω_R ist. Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Echo *COS-i-SIN*. Diese Experiment funktioniert nur, wenn die Länge der zweiten TOSS-Sequenz exakt $N \cdot T_R$ beträgt und damit als Argument in der zweiten f-Funktion nicht auftaucht.

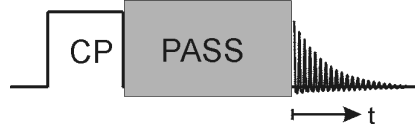


$$\begin{aligned}
 & M^{TOSS^2}(t_1, t_2) \\
 &= e^{i\omega_0\sigma_{iso} \cdot 0} \cdot e^{-\frac{T^{TOSS} + 0}{T_2}} \cdot 1 \cdot f^*(\omega_R \cdot 0 + \gamma) \times e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot 1 \cdot f(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma) \\
 &= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot f^*(\gamma) \cdot f(\omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma) \\
 &= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot f^*(\gamma) \cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \gamma - \omega_R t_1 - \omega_R t_2) \cdot f(\vartheta) \\
 &= e^{i\omega_0\sigma_{iso}t_2} \cdot e^{-\frac{2T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot f^*(\gamma) \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\gamma} \cdot e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{iM\omega_R t_2} \cdot f(\vartheta) \\
 &\xrightarrow{\int d\gamma} \\
 &= e^{-\frac{2T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{i(M\omega_R + \omega_0\sigma_{iso})t_2} \cdot \int d\gamma e^{iM\gamma} \cdot f^*(\gamma) \cdot \int d\vartheta e^{-iM\vartheta} \cdot f(\vartheta) \\
 &= \underline{\underline{e^{-\frac{2T^{TOSS} + t_2}{T_2}} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t_1} \cdot e^{i(M\omega_R + \omega_0\sigma_{iso})t_2} \cdot I_M^{MAS}}}}
 \end{aligned}$$

Die ausführliche Diskussion des NMR-Signals und der Eigenschaften des 2D-Korrelationspektrums findet sich Kap. 2.4 (s. Abb. 31).

A9: Phase adjusted spinning side-bands (PASS) [Antz94]

Ähnlich dem TOSS²-Experiment, wird eine Separation der ssb's in der indirekten Dimension erreicht. Hier geschieht es durch Aufprägung einer zusätzlichen, von der Ordnung des jeweiligen ssb abhängigen Phase (Θ ="Pitch"). Dies wird durch Veränderung des Puls-Timings der fünf π -Pulse der PASS-Sequenz während der Inkrementierung erreicht. Es existiert keine Entwicklungszeit t_1 , die Länge der Sequenz ist für alle Inkremente exakt gleich einer MAS-Rotationsperiode. Inkrementiert wird die Phase Θ (s. Abb. 33).

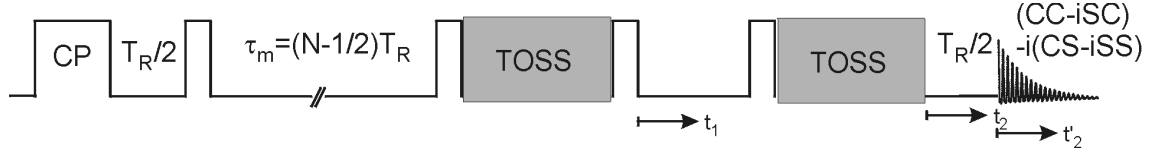


$$\begin{aligned}
 & M^{PASS}(t) \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma+\Theta) \cdot f(\omega_R t + \gamma) \\
 &\xrightarrow{\gamma+\Theta=\gamma'} \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma') \cdot f(\omega_R t + \gamma' - \Theta) \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma') \cdot \int d\theta \delta(\theta - \omega_R t - \gamma' + \Theta) \cdot f(\theta) \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot f^*(\gamma') \cdot \int d\theta \sum_M e^{-iM\theta} \cdot e^{iM\omega_R t} \cdot e^{-iM\Theta} \cdot e^{iM\gamma'} \cdot f(\theta) \\
 &\xrightarrow{\int d\gamma'} \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot e^{-iM\Theta} \cdot \int d\gamma' e^{iM\gamma'} \cdot f^*(\gamma') \cdot \int d\theta e^{-iM\theta} \cdot f(\theta) \\
 &= e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot e^{-iM\Theta} \cdot F_M \cdot F_M^* \\
 &\equiv \underline{\underline{e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}t} \cdot \sum_M e^{iM\omega_R t} \cdot e^{-iM\Theta} \cdot I_M^{MAS}}}}.
 \end{aligned}$$

Die Diskussion des NMR-Signals findet sich in Kap. 2.4.

A10: Kombination von trODESSA und TOSS²

Zweck dieses hypothetischen Experimentes ist die Durchführung von trODESSA-Experimenten bei gleichzeitiger Ordnung der ssb-Spektren in der indirekten Dimension, um so die spektrale Auflösung zu verbessern. Da die Signale sowohl des trODESSA als auch des TOSS² aus jeweils zwei reellen Experimenten gebildet werden müssen, müssen für die Kombination der beiden vier Experimente gemessen und beide als Echo kombiniert werden. Die Mischzeit muß der Bedingung $\tau_m=(N-1/2)\cdot T_R$ genügen. Die Länge der TOSS-Sequenzen muß exakt $N\cdot T_R$ betragen, andernfalls muß die Differenz durch Anpassung der Länge der Mischzeit kompensiert werden.



$$t_1 = T_R / 2 \longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi$$

$$M^{\text{trODESSA/TOSS}^2, ij}(t)$$

$$= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \times e^{-\frac{T^{\text{TOSS}}+0}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i 0} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R\tau_m + \gamma) \\ \times e^{\frac{T^{\text{TOSS}}+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^i(\pi + \omega_R\tau_m + \omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma)$$

$$\xrightarrow{\text{TR: } \omega_R \cdot \tau = 2\pi(N - \frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^j \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \times e^{-\frac{T^{\text{TOSS}}}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i 0} \cdot f^{*i}(\pi - \pi + \gamma) \\ \times e^{\frac{T^{\text{TOSS}}+t_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2} \cdot f^i(\pi - \pi + \omega_R t_1 + \omega_R t_2 + \gamma)$$

$$t_2 = \frac{T_R}{2} + t_2' \longrightarrow \omega_R \cdot t_2 = \pi + \omega_R \cdot t_2'$$

$$= e^{-\frac{T_R+2t^{\text{TOSS}}+t_2'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2'} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R t_2' + \pi + \gamma)$$

$$\xrightarrow{\gamma' = \gamma + \pi; \gamma = \gamma' - \pi}$$

$$= e^{-\frac{T_R+2t^{\text{TOSS}}+t_2'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^j t_2'} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot f^j(\gamma' - \pi) \cdot f^{*i}(\gamma' - \pi) \cdot f^i(\omega_R t_1 + \omega_R t_2' + \gamma')$$

$$= e^{-\frac{T_R+2T^{\text{TOSS}}+t_2'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2'} \cdot f^{*j}(\gamma')$$

$$\cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \gamma' + \pi) \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot f^i(\vartheta + \omega_R t_1 + \omega_R t_2' + \pi)$$

$$= e^{-\frac{T_R+2T^{\text{TOSS}}+t_2'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t_2'} \cdot f^{*j}(\gamma')$$

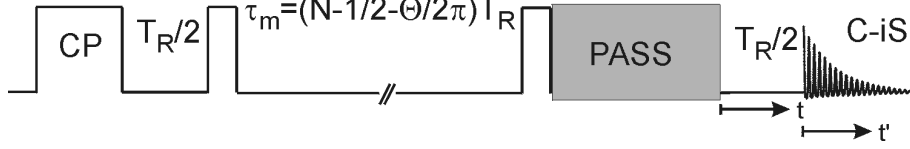
$$\cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \gamma' + \pi) \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \omega_R t_1 - \omega_R t_2' - \pi) f^i(\phi)$$

$$\begin{aligned}
&= e^{-\frac{T_R+2T^{TOSS}+t'_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j)\frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t'_2} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\gamma'} \cdot e^{-iM\pi} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \\
&\quad \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\omega_R t_1} \cdot e^{iN\omega_R t'_2} \cdot e^{iN\pi} \cdot f^i(\phi) \\
&\xrightarrow{\int d\gamma'} \xrightarrow{e^{-i(M-N)} = (-1)^{(M-N)}} \\
&= e^{-\frac{T_R+2T^{TOSS}+t'_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j)\frac{T_R}{2}} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t_1} \cdot e^{i(N\omega_R + \omega_0\sigma_{iso}^i)t'_2} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \\
&\quad \cdot \int d\gamma' e^{iM\gamma'} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot \int d\vartheta e^{-i(M-N)\vartheta} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi e^{-iN\phi} \cdot f^i(\phi) \\
&= e^{-\frac{T_R+2T^{TOSS}+t'_2}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j)\frac{T_R}{2}} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t_1} \cdot e^{i(N\omega_R + \omega_0\sigma_{iso}^i)t'_2} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij} .
\end{aligned}$$

Die Diskussion des NMR-Signals findet sich in Kap. 2.4.

A11: Kombination PASS mit trODESSA (PATROS)

Dieses Experiment dient ebenfalls zur Separation den ssb bei trODESSA-Experimenten. Die Kombination der beiden reellen Experimente erfolgt als Echo COS -i- SIN ; die Mischzeit muß der Bedingung $\tau_m=(N-1/2-\Theta/2\pi)\cdot T_R$ genügen.



$$t_1 = T_R / 2 \longrightarrow \omega_R \cdot t_1 = \pi$$

$$M^{PATROS,ij}(t)$$

$$= e^{-\frac{T_R/2}{T_2}} \cdot e^{-i\omega_0\sigma_{iso}^i \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \\ \times e^{-\frac{T^{PASS}+t}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R\tau_m + \gamma + \Theta) \cdot f^i(\pi + \omega_R\tau_m + \omega_R t + \gamma)$$

$$t = \frac{T_R}{2} + t' \longrightarrow \omega_R \cdot t = \pi + \omega_R \cdot t'$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \\ \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*i}(\pi + \omega_R\tau_m + \gamma + \Theta) \cdot f^i(\pi + \omega_R\tau_m + \omega_R t' + \gamma + \pi)$$

$$\tau_m = T_R \left(N - \frac{1}{2} - \frac{\Theta}{2\pi} \right) \longrightarrow \omega_R \tau_m = 2\pi N - \pi - \Theta$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^j(\gamma) \cdot f^{*j}(\pi + \gamma) \cdot f^{*i}(\gamma) \cdot f^i(\gamma - \Theta + \omega_R t' + \pi)$$

$$\xrightarrow{\gamma' = \gamma + \pi}$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*j}(\gamma') \cdot f^j(\gamma' - \pi) \cdot f^{*i}(\gamma' - \pi) \cdot f^i(\gamma' - \Theta + \omega_R t')$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*j}(\gamma')$$

$$\cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \gamma' + \pi) \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot f^i(\vartheta + \pi - \Theta + \omega_R t')$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*j}(\gamma')$$

$$\cdot \int d\vartheta \delta(\vartheta - \gamma' + \pi) \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \delta(\phi - \vartheta - \pi + \Theta - \omega_R t') \cdot f^i(\phi)$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot f^{*j}(\gamma')$$

$$\cdot \int d\vartheta \sum_M e^{-iM\vartheta} \cdot e^{iM\gamma'} \cdot e^{-iM\pi} \cdot f^j(\vartheta) \cdot f^{*i}(\vartheta) \cdot \int d\phi \sum_N e^{-iN\phi} \cdot e^{iN\vartheta} \cdot e^{iN\pi} \cdot e^{-iN\Theta} \cdot e^{iN\omega_R t'} \cdot f^i(\phi)$$

$$\xrightarrow{\int d\gamma'} \xrightarrow{e^{-i\pi(M-N)} = (-1)^{(M-N)}}$$

$$= e^{-\frac{T_R+T^{PASS}+t'}{T_2}} \cdot e^{i\omega_0(\sigma_{iso}^i - \sigma_{iso}^j) \frac{T_R}{2}} \cdot e^{i\omega_0\sigma_{iso}^i t} \cdot \sum_N e^{iN\omega_R t'} \cdot e^{-iN\Theta} \cdot \sum_M (-1)^{(M-N)} \cdot I_{MN}^{2D-MAS,ij}$$

Die Diskussion des NMR-Signals findet sich in Kap. 2.4.

Abbildungsverzeichnis

- 1 Dynamischer Bereich verschiedener NMR-Methoden
- 2 2D-MAS-Austauschspektrum von Poly-n-Butylmethakrylat (PnBMA)
- 3 Intensität eines Carboxyl-Cross-Peaks im 2D-MAS- Austauschspektrum von PnBMA
- 4 Prinzip eines 2D-Austauschexperimentes
- 5 Data-Routing für STATES-HABERKORN-Prozedur
- 6 P_{ij} für einen symmetrischen 2-Platz-Prozeß
- 7 Relation zwischen äußerem Magnetfeld, MAS-Rotor und Tensor der anisotropen chemischen Verschiebung
- 8 Schematischer MAS-FID und MAS-Spektrum
- 9 Schema eines 2D-MAS-Experimentes.
- 10 Schematische Darstellung von Auto- und Hetero-Cross-Peaks zwischen zwei Familien von ssb's
- 11 Routing der 2D-MAS-Daten für modifizierte STATES-HABERKORN-Prozedur
- 12 Simulierte 2D-Spektren eines MAS-Austauschexperimentes für $\tau_m \ll \tau_c$
- 13 Schema des TOSS-Experimentes
- 14 Abhängigkeit der Linienintensität von der MAS-Frequenz für TOSS und MAS ($N_R=0$)
- 15 MAS- und TOSS-Spektren für DMS und PnBMA
- 16 Schema des EIS-Experiments
- 17 Simulierte und experimentelles EIS-Experiment
- 18 MAS-Spektren von DMS und PnBMA, aufgenommen ohne und mit Delay von $T_R/2$.
- 19 Schema eines ODESSA-Experimentes
- 20 Prinzip des ODESSA-Spektrums als Projektion eines 2D-MAS-Spektrum
- 21 Simulierte off-MAS-Spektren ($\theta=60^\circ$) für verschiedene MAS-Frequenzen
- 22 Abhängigkeit des Verhältnisses B_0/A_0 im ODESSA-Abfall von der MAS-Frequenz und dem Sprungwinkel β für einen axialsymmetrischen Tensor
- 23 MAS-, ODESSA- und SELDOM-ODESSA-Spektren von PnBMA. Die Pfeile markieren ssb's des quarternären C-Atoms.
- 24 Prinzip time-reverse ODESSA (trODESSA)
- 25 Prinzip des trODESSA-Spektrums als Projektion eines 2D-MAS-Spektrum
- 26 ODESSA und trODESSA-Spektren von DMS
- 27 Abhängigkeit der ssb-Intensität für das $N=1$ und $N=0$ ssb für ODESSA, trODESSA und T_1 -Experimenten an DMS
- 28 MAS-Spektren von PnBMA für verschiedene MAS-Rotationsfrequenzen
- 29 Prinzip des TOSS/invers-TOSS-Experimentes
- 30 Prinzip des TOSS²-Experimentes
- 31 Schematischer Vergleich der 2D-Spektren von TOSS/invers-TOSS und TOSS² für drei Familien von ssb's
- 32 Prinzip des PASS-Experimentes
- 33 Prinzip des PASS-Experimentes: PASS-Spektren nach 1D-FT und 2D-Spektrum

- 34 Prinzip der Kombination trODESSA/TOSS²
- 35 Prinzip der Kombination PASS/trODESSA (PATROS)
- 36 Experimentelle MAS-, PASS- und PATROS-Spektren
- 37 Schematische Darstellung eines 2D-MAS- und eines PATROS- Experiments für den Fall $|\sigma_{\text{iso}}^1 - \sigma_{\text{iso}}^2| \approx \omega_{\text{R}}$
- 38 Simulierte und experimentelle Dynamische MAS-Spektren von DMS
- 39 Simulierte Dynamische MAS-Spektren von DMS für verschiedene Sprungraten und MAS-Rotationsfrequenzen
- 40 Simulierte Dynamische MAS-Spektren von DMS für verschiedene Sprungraten und Parameter n und p
- 41 Schematische Darstellung der Resonanzlinien zweier Spins bei unterschiedlichen Linienbreiten
- 42 Exchange Pathway für 2-seitige molekulare Dynamik und SD
- 43 Schematischer ODESSA-Abfall
- 44 DMS-Molekül, Tensor der chemischen Verschiebung und Topologie der Moleküldynamik
- 45 Experimentelle Realisierung der Rotorsynchronisation
- 46 Phasenzyklus (CYCLOPS) für CPMAS
- 47 Phasenzyklus TORCHIA-T₁
- 48 Effekt der Axial-Peak-Suppression, dargestellt am COS-Datensatz eines EIS-Experimentes.
- 49 Phasenzyklus eines MAS-Austauschexperimentes
- 50 Phasenzyklus eines TOSS-Experimentes
- 51 Phasenzyklus eines PASS-Experimentes
- 52 Phasenzyklus eines EIS-Experimentes
- 53 Phasenzyklus eines PATROS-Experimentes

Verzeichnis der verwendeten NMR-Parameter

In diesem Kapitel sind alle experimentellen oder numerischen Parameter der gezeigten NMR-Daten angegeben. Alle im Text gezeigten Experimente wurden an einem NMR-Spektrometer UNITY400 ($\nu_{\text{O}}^{\text{H}}=399.9\text{MHz}$, $\nu_{\text{O}}^{13\text{C}}=100.5\text{MHz}$) unter Verwendung eines 7mm VARIAN-VT-CPMAS-Probenkopfes (JAKOBSEN-Design) als CP-Experimente [Pines72, Pines73] mit konstanter Amplitude und unter CW- ^1H -Entkopplung (typisches $\omega_2/2\pi=70\text{kHz}$) durchgeführt

Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

pw:	Pulsbreite der HF-Pulse
p2:	Länge der CP-Mischzeit
τ_{m} :	Mischzeit in Austausch- bzw. T_1 -Experimenten
d1:	Wiederholzeit
nt:	Anzahl der Akkumulation pro FID
ni:	Anzahl der Inkremente für ein 2D-Experiment
fn/fn1:	Anzahl der Spektrenpunkte (FOURIER-Number) in der direkten/indirekten Dimension
ν_{R} :	MAS-Rotationsfrequenz
$\Delta\sigma$:	Breite des anisotropen Spektrums in Frequenzeinheiten
η :	Asymmetrie des anisotropen Spektrums
σ_{ij} :	Elemente des Tensors der anisotropen chemischen Verschiebung in ppm
Ω :	EULER-Winkel

- Abb. 2 2D-MAS-Austauschspektrum von PnBMA
 $\nu_{\text{R}}=4200\text{Hz}$, $nt=48$, $ni=32$, $p2=1.5\text{ms}$, $pw=4,3\mu\text{s}$, $fn=fn1=1k$, $\tau_{\text{m}}=0.95\text{s}$, $T=20^\circ\text{C}$, $d1=2\text{s}$
- Abb. 3 Intensität eines Carboxyl-Cross-Peaks im 2D-Austauschspektrum von PnBMA
11 Mischzeiten von 1ms ... 10s, sonstige Parameter wie Abb. 2
- Abb. 14 Abhängigkeit der Linienintensität von der MAS-Frequenz für TOSS und MAS ($N=0$)
 $\Delta\sigma=5.6\text{kHz}$, $\eta=0$
- Abb. 15 MAS- und TOSS-Spektren für DMS und PnBMA
DMS: $\nu_{\text{R}}=1.8\text{kHz}$, $p2=2.5\text{ms}$, $pw=3.7\mu\text{s}$, $nt=8$, $d1=1.2\text{s}$
PBMA: $\nu_{\text{R}}=3.3\text{kHz}$, $p2=1.5\text{ms}$, $pw=3.7\mu\text{s}$, $nt=64$, $d1=2\text{s}$
- Abb. 17 Simulierte und experimentelles EIS-Experiment
Simulation: $\sigma_{xx/yy/zz}=60,7 / 63,5 / 6,0\text{ppm}$, $\Omega=(0, \pm 54^\circ, 0)$
Experiment: wie Abb. 15, DMS
- Abb. 18 MAS-Spektren von DMS und PnBMA, aufgenommen ohne und mit Delay von $T_{\text{R}}/2$
DMS: $nt=4$, $\nu_{\text{R}}=1.8\text{kHz}$
PnBMA: $nt=64$, $\nu_{\text{R}}=3.3\text{kHz}$
- Abb. 21 Simulierte off-MAS-Spektren ($\beta=60^\circ$) für verschiedene MAS-Frequenzen
 $\sigma_{zz/yy/xx}=0 / 75 / 150\text{ppm}$

- Abb. 23 MAS-, ODESSA- und SELDOM-ODESSA-Spektren von PnBMA. Die Pfeile markieren $ssb's$ des quarternären C-Atoms
 $v_R=2.7\text{kHz}$, $nt=128$
 ODESSA: $\tau_m=1\text{ms}$
 SELDOM-ODESSA: $nt=2688$, 16 SELDOM-Zyklen,
 $\tau_1=370\mu\text{s}$, $\tau_2=2\text{ms}$
- Abb. 26 ODESSA und trODESSA-Spektrum von DMS
 $v_R=2\text{kHz}$, $nt=128$,
 ODESSA: $\tau_m=2.5, 5.5, 16.5, 201.5\text{ms}$
 trODESSA: $\tau_m=2.3, 5.3, 16.3, 201.3\text{ms}$
- Abb. 27 Abhängigkeit der ssb -Intensität für das $N=1$ und $N=0$ - ssb für ODESSA, trODESSA und T_1 .
 Experimentelle Parameter wie in Abb. 26
- Abb. 28 MAS-Spektren von PnBMA für verschiedene MAS-Rotationsfrequenzen
 $nt=128$, $d1=1.5\text{s}$, $p2=2\text{ms}$, $T=25^\circ\text{C}$
- Abb. 36 Experimentelle MAS, PASS und PATROS-Spektren
 $v_R=1\text{kHz}$, $nt=256$
 PASS: $ni=16$
 PATROS: $\tau_m=1\text{ms}$
- Abb. 38 Simulierte und experimentelle dynamische MAS-Spektren
 DMS, $v_R=1.2\text{ kHz}$
 Simulation: $\sigma_{xx/yy/zz}= 63,5 / 60,7 / 6,0\text{ppm}$,
 $\Omega=(0, \pm 54^\circ, 0)$,
 $\pi T_2^{-1}=50\text{Hz}$,
 $n,p=-6\dots+6$
 Experiment: $T=22^\circ\text{C}$: $nt=128$, CP
 sonst: $nt=512$, Single-Pulse excitation
- Abb. 39 Simulierte dynamische MAS-Spektren von DMS für verschiedene Sprungraten und MAS-Rotationsfrequenzen,
 Parameter wie in Abb. 38
- Abb. 40 Simulierte dynamische MAS-Spektren von DMS für verschiedene Sprungraten, Rotationsfrequenzen und Parameter n und m ,
 Parameter wie in Abb. 38
- Abb. 48 Effekt der Axial-Peak-Suppression, dargestellt am COS-Datensatz eines EIS-Experimentes.
 Oben: ohne Axial-Peak-Suppression
 Unten: mit Axial-Peak-Suppression
 $v_R=1.4\text{kHz}$, $nt=16$, $\tau_m=1, 10, 50, 100, 500\text{ms}$

Abkürzungsverzeichnis

CP	<i>Cross polarization</i>
CYCLOPS	<i>Cyclically ordered pulse sequence</i>
DANTE	<i>Delays alternating with nutations for tailored excitation</i>
DR	<i>Dielektrische Relaxation</i>
EIS	<i>Exchange-induced spinning side bands</i>
FID	<i>Free-Induction Decay</i>
FT	<i>FOURIER-Transformation</i>
HF	<i>Hochfrequenz</i>
MAS	<i>Magic-angle spinning</i>
MR	<i>Mechanische Relaxation</i>
ODESSA	<i>One-dimensional exchange spectroscopy by sideband alternation</i>
PASS	<i>Phase-addjusted spinning sidebands</i>
PATROS	<i>PASS/trODESSA</i>
RS	<i>Rotorsynchronisiert</i>
SELDOM	<i>Selective excitation by destruction of magnetization</i>
SRV	<i>Signal-Rausch-Verhältnis</i>
ssb	<i>Spinning Sideband</i>
TOSS	<i>Total suppression of spinning sidebands</i>
TPPI	<i>Time-Proportional Phase Icrementation</i>
TR	<i>Time-Reverse</i>
trODESSA	<i>Time-reverse ODESSA</i>
SD	<i>Spin-Diffusion</i>
WKS	<i>Wärmekapazitätsspektroskopie</i>

Literaturverzeichnis

Hier sind nur die Zitate aufgeführt, die unmittelbare Relevanz zum Text haben. Umfangreichere Listen finden sich in den Arbeiten in Kap. 4.

- [Abrag61] Abragam A., The principles of nuclear magnetism, Chap. 5, Oxford Univ. Press, Oxford, 1961
- [Ando98] Ando I., Asakura T. (Eds.), Solid state NMR of polymers, Elsevier (1998)
- [Andr58] Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G.: Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed, Nature 4650, 1659-1659 (1958)
- [Andr62] Andrew E.R., Eades R.G.: Possibilities for high-resolution nuclear magnetic resonance spectra of crystals, Disc.Farad.Soc., 34, 38-51 (1962)
- [Andro98] Andronis V., Zografi G., The molecular mobility of supercooled amorphous indomethacin as a function of temperature and relative humidity, Pharm. Res. 15, 835-842 (1998)
- [Antz94] Anzutkin O.N., Song Z., Feng X., Levitt M.H., Suppression of sidebands in magic-angle spinning nuclear magnetic resonance: General principles and analytical solutions, J.Chem.Phys., 100, 130-140 (1994)
- [Antz95] Antzutkin O.N., Shekar S.C., Levitt M.H., Two-dimensional sideband separation in magic-angle spinning NMR, J.Magn.Reson., A115, 7-19 (1995)
- [Bard97] Bardet M., Emsley L., Vincendon M., Two-dimensional spin-exchange solid-state NMR studies of ^{13}C -enriched wood, Solid State NMR, 8, 25-32 (1997)
- [Bein93] Beiner M., Garwe F., Hempel E., Schawe J., Schröter K., Schönhals A., Donth E., Onset of the dynamic glass transition in poly(n butyl methacrylate), Physica A201, 72-78 (1993)
- [Blü92] Blümich B. Blümmler P., Jansen J., Presentation of sideband envelopes by two-dimensional one-pulse (TOP) spectroscopy, Solid State NMR, 1, 111-113 (1992)
- [Boden76] Bodenhausen G., Freeman R., Morris G., A simple pulse sequence for selective excitation in Fourier transform NMR, J.Magn.Reson., 23, 171-175 (1976)
- [Boend98] Boender G.J., Vega S., Phase sensitive detection of 2D homonuclear correlation spectra in MAS NMR, J.Magn.Reson., 133, 281-285 (1998)
- [Bronn83] Bronniman C.E., Szeverenyi N.M., Maciel G.E., ^{13}C spin diffusion of adamantane, J.Chem.Phys., 79, 3694-3700 (1983)
- [Brow96] Brown M.J., Vold R.L., Hoatson G.L., Selective inversion investigations of slow molecular motion in deuterium solid state NMR spectroscopy, Solid State NMR, 6, 167-185 (1996)
- [Cara83] Carvatti P., Bodenhausen G., Ernst R.R., Selective pulse experiments in high-resolution solid-state NMR, J.Magn.Reson., 55, 88-103 (1983)
- [Chall94] Challoner R., Kümmerlen J., Mc Dowell C.A., Spectral spin diffusion under $\neq 0$ rotational resonance, Molecular Physics, 84, 687-700 (1994)
- [Clayd90] Clayden N.J., Williams D., O'Mahoney C.A., Phenylene ring dynamics in 1,4-diphenoxybenzene, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 729-733, (1990)

- [Conn64] Connor T.M., Read B. E., Williams G., Dielec., dynamic mech., and nuclear resonance properties of poly(ethylene oxide) as a function of mol. wt., *J.Appl.Chem.*, 14, 74-81 (1964)
- [Conn85] Connor C., Naito A., Tekogoshi K., McDowell C.A., Intermolecular spin diffusion between ¹³P nuclei in a single crystal of dipotassium α -D-glucose-1-phosphate dihydrate: a 1D analogue of the 2D-exchange experiment, *Chem.Phys.Lett.*, 113, 123-128 (1985)
- [Dav76] Davis J.H., Jeffry K.R., Bloom M., Valic M.I., Higgs T.P., Quadrupolar echo deuteron magnetic resonance spectroscopy in ordered hydrocarbon chains, *Chem.Phys.Lett.*, 42, 390-394 (1976)
- [DeLac92] DeLacroix S.F., Titmann J.J., Hagemeyer A., Spiess H.W., Increased resolution in MAS NMR spectra by two-dimensional separation of sidebands by order, *J.Magn.Reson.*, 97, 435-443 (1992)
- [deJong84] deJong, A.F., Kentgens A.P.M, Veeman W.S.: Two-dimensional exchange NMR in rotating solids. A technique to study very slow molecular reorientation's, *Chem.Phys.Lett.*, 104, 337-342 (1984)
- [Dix81] Dixon W.T., Spinning-sideband-free NMR spectra, *J.Magn.Reson.*, 44, 220-223 (1981)
- [Dix82.1] Dixon W.T., Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples, *J.Chem.Phys.*, 77, 1800-1809 (1982)
- [Dix82.2] Dixon W.T., Schaefer J, Sefcik M.D., Stejskal E.O., McKay R.A., Total suppression of side bands in CPMAS C-13 NMR, *J.Magn.Reson.*, 49, 341-345 (1982)
- [Domb95] Domberger W, Reichert D., Garwe F., Schneider H., Donth E., Relaxation behavior in the α splitting region of the glass transition in PnBMA by means of ¹³C 2D-MAS exchange NMR, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, 7419-7426 (1995)
- [Duer92] Duer M.J., Levitt M.H., Time-domain calculation of chemical exchange effects in the NMR of rotating solids, *Solid State NMR*, 1, 211-215 (1992)
- [Ernst87] Ernst R.R, Bodenhausen G., Wokaun A.: Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Chap. 2.4.2, Oxford University Press: Oxford 1987
- [Ernst87.1] Ernst R.R, Bodenhausen G., Wokaun A.: Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Chap. 6.8.4, Oxford University Press: Oxford 1987
- [Ernst99] Ernst M., Kentgens A.P.M., Meier B.H., 2D exchange NMR spectra under slow MAS: A simplified schema to obtain pure-phase spectra without unwanted cross-peaks, *J.Magn.Reson.*, 138, 66-74 (1999)
- [Favr98] Favre D.E., Schaefer D.J., Chmelka B.F., Direct determination of motional correlation times by 1D MAS and 2D exchange NMR techniques, *J.Magn.Reson.*, 134, 261-279 (1998)
- [Favr98.1] Favre, D.E., Schaefer, D.J., Auerbach, S.M., Chmelka, B. F., Direct Measurement of Inter-cage Hopping in Strongly Adsorbing Guest-Zeolite Systems, *Phys.Rev.Lett.*, 81, 5852-5855, (1998)
- [Ferry80] Ferry D.J., Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition, Wiley, New York, 1980
- [Free80] Freeman R., Kempell S.P., Levitt M.H., Radiofrequency pulse sequences which compensate their own imperfections, *J.Magn.Reson.*, 38, 453-479 (1980)
- [Frye89] Frye J.S., Comparison of inversion recovery methods for measuring longitudinal relaxation rates, *Concepts Magn.Reson.*, 1, 27-33 (1989)

- [Gare78] Gareth A.M., Freeman R., Selective excitation in fourier transform NMR, *J.Magn.Reson.*, 29, 433-462 (1978)
- [Garw96] Garwe F., Schönhals A., Lockwenz H., Beiner M., Schröter K., Donth E., Influence of cooperative α dynamics on local β relaxation during the development of the dynamic glass transition in poly(n-alkyl methacrylate)s, *Macromolecules* 29, 247-253 (1996)
- [Gede99] Gedeon A., Favre D.E., Reichert D., MacNeil J., Chmelka B.F., Distribution of Site-Hopping Geometry's and Rates for Benzene Adsorbed on Ag-Y Zeolite, *J.Phys.Chem. A*, 103, 6691-6703 (1999)
- [Geen92] Geen H., Bodenhausen G., Pure absorption-mode chemical exchange nuclear magnetic resonance spectroscopy with suppression of spinning sidebands in a slowly rotating solid, *J.Chem.Phys.*, 97, 2928-2937 (1992)
- [Gerar96] Gèrardy-Montouillout V., Malveau C., Tekely P., Olender Z., Luz Z., ODESSA- a new 1D-exchange experiment for chemically equivalent nuclei in rotating solids, *J.Magn.Reson.*, A123, 7-15 (1996)
- [Garrow82] Garroway A.N., Ritchey W.M., Moniz W.B., Some Molecular Motions in Epoxy Polymers: A ^{13}C Solid-State NMR Study, *Macromolecules*, 15, 1051-1063 (1982)
- [Hagem89] Hagemeyer A., Schmidt-Rohr K., Spiess H.W., Two-dimensional magnetic resonance experiments für studying molecular order and dynamics in static and rotating solids, *Adv.Magn.Reson.*, 13, 85-130 (1989)
- [Heinr86] Heinrichs P.M., Lindner M., Hewitt J.M., Dynamics of the ^{13}C -spin exchange process in solids: A theoretical and experimental study, *J.Chem.Phys.*, 85, 7077-7086 (1986)
- [Herz80] Herzfeld J., Berger A.E., Sideband intensities in NMR spectra of sample spinning at the magic angle, *J. Chem. Phys.*, 73, 6021-6030, (1980)
- [Hoffb99] Hoffbauer W., Wefing S., Klöstere G., Frick F., Jansen M., Dynamic properties of $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}$ and P_4O_7 : ^{31}P spin-echo and ^{31}P MAS-NMR investigations, *Solid State NMR* 14, 211-224 (1999)
- [Jeen79] Jeener, J., Meier, B.H.; Bachmann, P. Ernst, R.R., Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 71, 4546-4553, (1979)
- [Jonsch83] Jonscher A.K., Dielectric relaxation in solids, Chelsea dielectrics press, London, 1983
- [Kentg85] Kentgens A.P.M., de Jong A.F., Veeman W.S.: A 2D-exchange NMR study of very slow molecular motions in crystalline poly(oxymethylene), *Macromolecules*, 18, 1045-1048 (1985)
- [Kentg87] Kentgens A.P.M., de Boer E., Veeman W.S.: Ultraslow molecular motions in crystalline polyoxymethylene. A complete elucidation using two-dimensional solid state NMR, *J.Chem.Phys.*, 87, 6859-6866 (1987)
- [Kolb90] Kolbert A.C., Griffin R.G., Two-dimensional resolution of isotropic and anisotropic chemical shift in magic angle spinning NMR, *J.Chem.Phys.*, 166, 87-91 (1990)
- [Krist92] Kristensen J.H., Bildoe H., Jakobsen H.J., Nielsen N.C., Theory and simulations of molecular dynamics in ^2H MAS-NMR, *J.Magn.Reson.*, 100, 437-443 (1992)
- [Krus99] Krushelnitsky A., Reichert D., Hempel G., Fetodov V., Schneider H., Yagodina L., Shulga A., Superslow Backbone Protein Dynamics as Studied by 1D solid-state MAS exchange NMR Spectroscopy, *J.Magn.Reson.* 138, 244-255 (1999)

- [Kueb97] Kuebler S.C., Schaefer D.J., Boeffel C., Pawelzik U., Speiss H.W., 2D exchange NMR investigations of the α -relaxation in poly(ethyl methacrylate) as compared to poly(methyl methacrylate), *Macromol.*, 30, 6597-6609 (1997)
- [Lars95] Larsen R.G., Lee Y.K., He B., Yang J.O., Luz Z., Zimmermann H., Pines A., Carbon-13 chemical shift tensor correlation via spin diffusion in solid tropolone using switched spinning angle spectroscopy, *J.Chem.Phys.* 103, 9844-9854 (1995)
- [Lahe98] Laherrère J., Sornette D., Stretched exponential distributions in nature and economy: "fat tails" with characteristic scales, *Eur.Phys.J.*, B2, 525-539 (1998)
- [Limb88] Limbach H.H. Wehrle B., Schlabach M., Kendrick R., Yannoni C.S., CPMAS polarization transfer methods for superposed chemical exchange and spin diffusion inorganic solids, *J.Magn.Reson.*, 77, 84-100 (1988)
- [Luz92] Luz Z., Spiess H.W., and Titman J.J., Rotor synchronized MAS two-dimensional exchange NMR in solids. Principles and applications, *Isr.J.Chem.* 32, 145-160 (1992)
- [Luz93] Luz Z., Poupko R., Alexander S., The theory of dynamic magic angle spinning nuclear magnetic resonance and its application to bullvalene, *J.Chem.Phys.*, 99, 7544-7553 (1993)
- [McCr67] McCrum N.G., Read B.E., Williams G., *Anelastic and dielectric effects in polymer solids*, Wiley, London 1967
- [McKenn95] McKenna G.B., Dynamics and mechanics below the glass transition: The non-equilibrium state, *Comput. Mater. Sci.*, Volume Date 1995, 4, 349-360, (1995)
- [Mehr76] Mehring M., *High-Resolution NMR in Solids*, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Vol. 11, Springer, Berlin, 1976
- [Meier94] Meier B.H., *Adv.Magn.Opt.Reson.*, Polarization transfer and spin diffusion in solid-state NMR, 18, 1-116 (1994)
- [Olen95] Olender Z., Reichert D., Mueller A., Zimmermann H., Poupko R., Luz Z., Carbon-13 Chemical-Shift Correlation, Spin-Diffusion and Self Diffusion in Isotopically Enriched Tropolone, *J.Magn.Reson. A*, 120, 31-45 (1996)
- [Olen96] Olender Z., *NMR studies of dynamic processes in solids*, Ph.D. Thesis, Rehovot, Israel, 1996
- [Palm96] Palmer A.G., Williams J., McDermott A., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Biopolymer Dynamics, *J. Phys. Chem.*, 100, 13293-13310, (1996)
- [Pines72] Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., Proton-enhanced nuclear induction spectroscopy: A method for high-resolution NMR of dilute spins in solids, *J.Chem.Phys.*, 56, 1776-1777 (1972)
- [Pines73] Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids, *J.Chem.Phys.*, 59, 569-590, (1973)
- [Ralei88] Raleigh D.P., Olejniczak E.T. Griffin R.G., Multi-pulse NMR in inhomogeneously broadened rotating solids: Theory of sideband suppression experiments, *J.Chem.Phys.* 89, 1333-1350 (1988)
- [Ralei87] Raleigh D.P., Olejniczak E.T. Vega S., Griffin R.G., A analysis of sideband suppression techniques in magic-angle sample spinning NMR, *J.Magn.Reson.*, 72, 238-250 (1987)
- [Ralei94] Raleigh D.P., Kolbert A.C., Griffin R.G., The effect of experimental imperfections on TOSS spectra, *J.Magn.Reson.*, 89, 1-9 (1990)

- [Redf75] Redfield A.G., Kunz S.D., Quadrature FT NMR: Multiplex for Dual Detection, *J.Magn.Reson.*, 19, 250-254 (1975)
- [Rei93] Reichert D., Olender Z., Poupko R., Zimmermann H., Luz Z., Deuterium two-dimensional exchange nuclear magnetic resonance by rotor-synchronized magic angle spinning, *J. Chem. Phys.* 98(10), 7699-7710 (1993)
- [Rei97] Reichert D., Zimmermann H., Tekely P., Poupko R., Luz Z., Time-reverse Odessa. A 1D Exchange experiment for rotating solids with several groups of equivalent nuclei, *J.Magn.Reson.* 125, 245 (1997)
- [Rei98.1] Reichert D., Hempel G., Schneider H., Experimental artifacts in 2D-MAS exchange experiments: non-uniform mixing time within a single 2D run, *Solid State NMR* 11, 259-265 (1998)
- [Rei98.2] Reichert D., Hempel G., Poupko R., Luz Z., Olejniczak Z., Tekely P., Carbon-13 Spin Exchange in Durene as Studied by MAS Spectroscopy, *Solid State NMR*, 13,137-148 (1998)
- [Rei99] Reichert D., Hempel G., Zimmermann H., Tekely P., Poupko R., Luz Z., D.E. Favre, B.F. Chmelka, The Dynamics of Diphenoxydiphenylether as Studied by Carbon-13 trODESSA NMR, *Appl. Magn. Reson.*, 17, 315-327 (1999)
- [Rien96] Rienstra C.M., Vega S., Griffin R.G., Centerband intensity of sideband-suppressed magic-angle spinning spectra, *J.Magn.Reson.*, A119, 256-259 (1996)
- [Roth81] Rothwell W.P., Waugh J.S., Transverse relaxation of dipolar coupled spin systems under rf irradiation: Detecting motions in solids, *J.Chem.Phys.*, 74, 2721-2732 (1981)
- [Schm86] Schmidt C., Wefing S., Blümich B., Spiess H.W., Dynamics of molecular reorientation: Direct determination of reorientational angles from two-dimensional NMR of powders, *Chem.Phys.Lett.*, 130, 84-90 (1986)
- [Schm88] Schmidt C., Blümich B., Spiess H.W., Deuteron two-dimensional exchange NMR in solids, *J.Magn.Reson.*, 79, 269-290 (1988)
- [Schmidt86] Schmidt A., Smith S.O., Raleigh D.P., Roberts J.E., Griffin R.G., Vega S., Chemical exchange effects in the NMR spectra of rotating solids, *J.Chem.Phys.* 85, 4248-4253 (1986)
- [Schmidt87] Schmidt A., Vega S., NMR line shape analysis for two-site exchange in rotating solids, *J.Chem.Phys.*, 87, 6895-6907 (1987)
- [Sol58] Solomon I., Multiple echoes in solids, *Phys.Rev.*, 110, 6165 (1958)
- [Sol83] Solum M.S., Zilm K.W., Michl J., Grant D.M., Carbon-13 line shape study of two-site exchange in solid dimethyl sulfone, *J.Chem.Phys.*, 87, 2940-2945 (1983)
- [Spiess81] Spiess H.W., Sillescu H., Solid echos in the slow-motion regime, *J.Magn.Reson.*, 42, 381-389 (1981)
- [SR94] Schmidt-Rohr K., Spiess H.W., "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", Academic Press, London (1994)
- [SR94.1] Schmidt-Rohr K., Kulik A.S., Beckham H.W., Ohlemacher A., Pawelzik U., Boeffel C., Spiess H.W., Molecular Nature of the β Relaxation in Poly(methylmethacrylate) Investigated by Multidimensional NMR, *Macromolecules* 27, 4733-4745 (1994)
- [State82] States D.J., Haberkorn R.A., Ruben D.J., A two-dimensional nuclear Overhauser experiment with pure absorption phase in four quadrants, *J.Magn.Reson.*, 48, 286-292 (1982)

- [Stejs74.1] Stejskal E.O., Schaefer J., Data routing in quadrature FT NMR, *J.Magn.Reson.*, 13, 249-251 (1974)
- [Stejs74.2] Stejskal E.O., Schaefer J., Comparisons of quadrature and single-phase fourier transform NMR, *J.Magn.Reson.*, 14, 160-169 (1974)
- [Suwe80] Suwelack D., Rothwell W.P., Waugh J.S., Slow molecular motion detected in the NMR spectra of rotating solids, *J.Chem.Phys.*, 73, 2559-2569 (1980)
- [Szev83] Szeverenyi N.M., Bax, A., Maciel G.E., Proton-exchange rates in solid tropolone as measured via ^{13}C -CP/MAS NMR, *J.Amer.Chem.Soc.*, 105, 2579-2582 (1983)
- [Take91] Takegoshi K., Hikichi K., Effects of blending on local chain dynamics and glass transition: Polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends as studied by high-resolution solids-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J.Chem.Phys.*, 94, 3200-3206 (1991)
- [Teke88] Tekely P., Brondeau J., Elbayed K., Retournant A., Canet D., A simple pulse train, using 90° hard pulses, for selective excitation in high-resolution solid-state NMR, *J.Magn.Reson.*, 80, 509-516 (1988)
- [Teke92] Tekely P., Inhomogeneous distribution of correlation times in two-site exchange of phenyl groups and premelting of 4-ethoxyphenyl 4-ethoxybenzoate as revealed by high-resolution ^{13}C and ^1H solid-state NMR spectroscopy, *Molec. Phys.*, 75, 747-761 (1992)
- [Teke99] Tekely P., To what extent does the centerband and each spinning side band contains contributions from different crystallites of the powder sample, *Solid State NMR*, 14, 33-43 (1999)
- [Titm92] Titman J.J., Luz Z., Spiess H.W., Solid-state reactions studied by carbon-13 rotor synchronized magic-angle spinning two-dimensional exchange NMR.1. Self diffusion and tautomeric hydrogen shift in tropolone, *J.Am.Chem.Soc.*, 114, 3756-3765 (1992)
- [Torch78] Torchia D.A., The measurement of proton-enhanced carbon-13 T_1 values by a method which suppresses artifacts, *J.Magn.Reson.*, 30, 613-616 (1978)
- [Torch82] Torchia D.A., Szabo A., Spin-lattice relaxation in solids, *J.Magn.Reson.*, 49, 107-121 (1982)
- [Tycko92] Tycko R., Dabbagh G., A simple theory of ^{13}C nuclear spin diffusion in organic solids, *Isr.J.Chem.*, 32, 179-184 (1992)
- [Tycko93] Tycko R., Dabbagh G., Vaughan G.B.M., Heiney P.A., Stongin R.M., Cichy M.A., Smith A.B., Molecular orientational dynamics in C70: Investigation by one and two-dimensional magic angle spinning nuclear magnetic resonance, *J.Chem.Phys.*, 99, 7554-7564 (1993)
- [Var] VARIAN System Operation Manual, Chap. 9: 2D and 3D NMR
- [Vega87] Vega A.J., Luz Z., Quadrupole echo distortions as a tool for dynamic NMR: Application to molecular reorientation in solid Trimethylamin, *J.Chem.Phys.*, 86, 1803-1813 (1987)
- [Vold78] Vold R.L., Waugh J.S., Klein M.P., Phelps D.E., Measurement of spin relaxation in complex systems, *J.Chem.Phys.*, 48, 3831-3832 (1968)
- [Weli96] Weliky D.P., Tycko R., Determination of peptide conformation by two-dimensional magic-angle spinning spectroscopy with rotor-synchronization, *J.Am.Chem.Soc.*, 118, 8487-8488 (1996)
- [Will70] Williams G., Watts D.C., Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans.Faraday.Soc.*, 66 (80-85 (1970)

[Yang87] Yang Y., Schuster M., Blümich B., Spiess H.W., Dynamic magic-angle spinning NMR spectroscopy: Exchange induced spinning sidebands, *Chem.Phys.Lett.*, 139, 239-243 (1987)

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name, Vorname: Reichert, Detlef
Akad. Grad: Dr. rer. nat.
Geburtsdatum: 13.5.1960
Geburtsort: Schkopau
Nationalität: Deutsch
Wohnort: 06188 Peissen, Birkenweg 6
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder (geb. 1983, 1985)

Schulischer Bildungsgang

1966-1974 Polytechnische Oberschule Braunsbedra
1974-1978 Erweiterte Oberschule Mücheln
1978 Abitur

Wehrdienst

1.9.1978 - 30.4.1980 Grundwehrdienst

Universitärer Bildungsgang

1980-1985 Physikstudium, Technische Hochschule Leuna-Merseburg (THLM)
1985 Diplomarbeit im Wissenschaftsbereich Angewandte Physik, Prof. H. Schneider, zum Thema:
Untersuchungen zur Verträglichkeit von PMMA/PVAc-Polymerblends mit Methoden der kernmagnetischen Relaxation
1985-1989 Wissenschaftlicher Assistent (befristet), THLM, FB Physik, Wissenschaftsbereich Angewandte Physik, H. Schneider
1990 Promotion im Wissenschaftsbereich Angewandte Physik, Prof. H. Schneider, zum Thema:
Aussagemöglichkeiten der ²H-Festkörper-NMR für polymere Mehrphasensysteme
1990-1992 Wissenschaftlicher Assistent (unbefristet), THLM, FB Physik, Wissenschaftsbereich Angewandte Physik, Prof. H. Schneider
1992 Post-doc Aufenthalt Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
Seit 1993 Funktionsstelle Hochfrequenzspektroskopie, FB Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ergebnisse aus anderen wissenschaftlichen Arbeiten wurden als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Prüfungsverfahren vorgelegt.

Halle, im Dezember 1999

(Dr. Detlef Reichert)

Danksagung

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle einer Reihe von Kollegen zu danken, die beträchtlichen Anteil am Zustandekommen der vorliegenden Arbeit haben:

- An erster Stelle möchte ich meinem langjährigen Lehrer Herrn Prof. Dr. HORST SCHNEIDER für das stetige Interesse an meiner wissenschaftlichen Entwicklung, die vielen nützlichen Anregungen und die guten Arbeitsbedingungen und unschätzbaren Freiräume danken.
- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. ZEEV LUZ (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel) für die langjährige, angenehme und erfolgreiche Arbeit, seine Gastfreundschaft sowohl im Institut als auch privat sowie für sein unermüdliches Interesse an meiner persönlichen Entwicklung.
- Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. ERNST DONTH für sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeiten, seine Ideen und Ermutigungen und die gute langjährige Zusammenarbeit.
- Weiterhin gilt mein Dank den Herren Prof. Dr. SHIMON VEGA und Dr. RAPHAEL POUPKO (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel), Herrn HERBERT ZIMMERMANN (Max-Planck-Institut für medizinische Forschungen, Heidelberg), Herrn Dr. PIOTR TEKELY (University Nancy 1, Frankreich), Herrn Prof. Dr. BRADLEY F. CHMELKA und Herrn Dr. DIETER SCHAEFER (University of California in Santa Barbara, USA), Herrn Dr. ALEXEY KRUSJHELNITSKY (Biologisches Institut Kazan, Rußland), Herrn Dr. ANTOINE GEDEON (Université Pierre et Marie Curie, Paris, Frankreich) sowie den Herren Prof. Dr. TAKEHIKO TERAOKA und Prof. Dr. KIONORI TAKEGOSHI (Kyoto University, Japan) für die z.T. langjährige Zusammenarbeit, den Spaß bei der gemeinsamen Arbeit und die sehr guten wissenschaftlichen und persönlichen Beziehungen.
- Der Arbeitsgruppe NMR, allen voran Herrn Dr. GÜNTER HEMPEL gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, die vielen nützlichen Tips und das gute Arbeitsklima.
- Ich danke ferner Frau Dr. TZVIYA OLENDER (Israel), Herrn Dr. DANIEL F. FAVRE (USA), Herrn Dr. WOLFGANG DOMBERGER, Herrn Dr. ZHANJUN FANG, Herrn Dipl.-Phys. JÖRG TRÖMEL, Frau Dipl.-Phys. MARIA ADADUROVA sowie Herrn TAKASHI MIZUNO (Japan), deren Untersuchungen und Ergebnisse mit zu der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.
- Allen Mitarbeitern des Fachbereiches Physik, die am Gelingen meiner Arbeit mitgewirkt haben, möchte ich danken und dabei die Kollegen der mechanischen und Elektronikwerkstätten besonders hervorheben.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten gilt mein herzlicher Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG, der MINERVA-Stiftung, der NATO, der Israel-USA Binational Science Foundation, dem Auswärtigen Amt der Bundesrepublik Deutschland, dem Kultesministerium des Landes Sachsen-Anhalt sowie der Firma VARIAN (Darmstadt).

Last but not least gilt mein Dank meiner lieben Frau Veronika und meinen beiden Jungs dafür, daß sie für mich soviel Verständnis und Geduld aufgebracht haben.