

## Modelowanie widm NMR kwadrupolowych jąder

M. Olszewski, P. Stępień

*Institut Fizyki, Wydział Matematyczno-Fizyczny, Uniwersytet Szczeciński  
Wielkopolska str.-15, 70-451 Szczecin  
email: [naz@o2.pl](mailto:naz@o2.pl); [molsz@univ.szczecin.pl](mailto:molsz@univ.szczecin.pl)*

Opracowano nowy program modelowania widm NMR kwadrupolowych jąder w próbkach statycznych oraz w próbkach wirujących pod magicznym kątem w stosunku do zewnętrznego stałego pola magnetycznego. Program został zastosowany do analizy doświadczalnych widm MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  w kryształach boranu galu  $\text{GaBO}_3$ . W wyniku symulacji doświadczalnych widm MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  otrzymano parametry kwadrupolowego oddziaływania i chemicznego przesunięcia jąder  $^{11}\text{B}$ , które zgadzają się z tym, że lokalna symetria położenia jąder  $^{11}\text{B}$  jest zbliżona do  $\text{C}_3$ . Otrzymane za pomocą naszego programu widma MAS NMR zostały porównane z wynikami otrzymanymi za pomocą innych wiadomych z literatury program. Z porównania doświadczalnych i symulowanych widm MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  wynika, że w strukturze  $\text{GaBO}_3$  istnieje lokalny nieporządek w rozmieszczeniu atomów tlenu otaczających atomy boru.

**Słowa kluczowe:** modelowanie widm; MAS NMR kwadrupolowych jąder; lokalne struktura i nieporządek

### I. WSTĘP

Kwadrupolowe jądra atomowe są to jądra, które posiadają niezerowe elektryczne momenty kwadrupolowe [1]. Spośród wszystkich jąder istniejących w przyrodzie większość ma momenty kwadrupolowe [1,2]. Spin takich jąder jest większy lub równy jeden ( $I \geq 1$ ), co powoduje, że „odczuwają” one w badanej próbce, oprócz pola magnetycznego w miejscu gdzie znajduje się jądro, również niejednorodne pole elektryczne [1,2]. Zatem, w odróżnieniu od jąder ze spinem  $I = 1/2$ , widma magnetycznego rezonansu jądrowego (w jęz. angielskim - Nuclear Magnetic Resonance - NMR) jąder kwadrupolowych zawierają ważną informację o mikroskopowej strukturze badanej próbki. Znaczny postęp w rozwoju spektroskopii NMR kwadrupolowych jąder skorelowany jest z rozwojem metod zawężania widm w ciałach stałych, a w szczególności z opanowaniem umiejętności wirowania badanej próbki z dużą częstością dookoła osi tworzącej tak zwany kąt magiczny z zewnętrznym stałym polem magnetycznym (MAS – ang. Magic Angle Spinning) [1,2]. Spektroskopia MAS NMR pozwoliła otrzymywać dość wąskie widma NMR, analiza których daje znacznie więcej informacji o parametrach kwadrupolowego oddziaływania jąder niż w przypadku badania szerokiego widm NMR statycznej próbki (bez rotacji).

Obecnie w literaturze można znaleźć kilka programów modelowania (symulacji) widm NMR kwadrupolowych jąder: GAMMA, SIMPSON, Winfit, STARS, Wsolids, QUASAR, DMFit i inne [3-13]. Niestety większość z tych programów zawiera zamknięty kod i nie pozwala na symulację widm NMR kwadrupolowych jąder z uwzględnieniem możliwego rozrzutu parametrów kwadrupolowego oddziaływania albo rozważa te rozrzuty w postaci prostych funkcji Lorentza albo Gaussa obliczając spłot tych funkcji z widmem NMR wyliczonym bez uwzględnienia rozrzutu parametrów kwadrupolowego oddziaływania jąder. W niniejszej pracy jest przedstawiony własny program modelowania widm NMR kwadrupolowych jąder. Program jest zastosowany do symulacji widma MAS NMR kwadrupolowych jąder  $^{11}\text{B}$  w boranie galu  $\text{GaBO}_3$ .

### II. DOŚWIADCZENIE

Widma MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  w proszkowej próbce  $\text{GaBO}_3$  zarejestrowane były na częstotliwości 128.384 MHz w polu magnetycznym 9.4 T za pomocą impulsowego spektrometru

NMR Bruker Avance III 400WB. Próbką znajdowała się w rotorze z materiału  $\text{ZrO}_2$  o średnicy 4 mm i wirowała pod kątem magicznym z częstotliwością 10 kHz. Dla rejestracji widm NMR jąder  $^{11}\text{B}$  stosowaliśmy impulsową sekwencję echa Hahna  $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - t$ , gdzie  $\tau$  – odległość pomiędzy dwoma impulsami radiowymi [14-17]. Jądra  $^{11}\text{B}$  są jądrami kwadrupolowymi i posiadają spin  $I = 3/2$ , a zatem dla selektywnego wzbudzenia impulsami radiowymi przejścia centralnego  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  długość nieselektywnego impulsu  $\pi/2$  musi być podzielona przez  $I + 1/2 = 2$  [18, 19]. W naszych eksperymentach szerokość pierwszego impulsu radiowego wynosiła  $t_\tau = 1.75 \mu\text{s}$ . Odstęp czasowy pomiędzy powtarzającymi się impulsowymi sekwencjami Hahna wynosił 0.5 s, a 1024 powtórzeń rejestracji sygnałów echa Hahna było wystarczających, żeby zarejestrować wszystkie osobliwości widma MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  w polikrystalicznej próbce  $\text{GaBO}_3$ . Szczegóły syntezy kryształu  $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_3$ , są przedstawione w artykule [13].

Przy modelowaniu widm MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  NMR w  $\text{GaBO}_3$  wykorzystaliśmy własny program obliczenia widm MAS NMR kwadrupolowych jąder. Otrzymane za pomocą naszego programu widma NMR zostały porównane z wynikami otrzymanymi za pomocą innych programów (program DMFit [12] i opracowany program we Francji (LOMA, UMR 5798 Université de Bordeaux-CNRS, France) [13].

### III. WYNIKI

Ze względu na brak analitycznej postaci wynikający z sumowania po wszystkich orientacjach kryształitów symulacja prozkowych widm NMR kwadrupolowych jąder wymaga użycia narzędzi informatycznych. Nasz program służący do tego celu został napisany w języku programowania Ada. Do optymalizacji parametrów dopasowania wykorzystaliśmy w nim znaną metodę Nelder-Meada [20] zwaną popularnie metodą simpleksu.

Obliczenie widma MAS NMR kwadrupolowego jądra przebiega w kilku etapach. Przesunięcie częstotliwości rezonansowa przejścia centralnego w drugim rzędzie teorii zaburzeń określa wzór [18,19]:

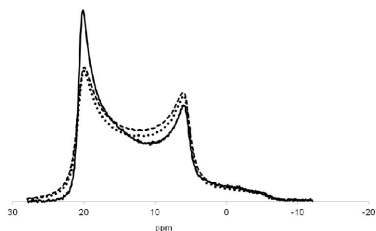
$$\nu_r = \nu_L (1 - \delta_{iso})$$

$$- \frac{\nu_0^2}{6\nu_L} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[ A(\eta, \varphi) \cos^4 \vartheta + B(\eta, \varphi) \cos^2 \vartheta + C(\eta, \varphi) \right]$$

gdzie  $\nu_L$  jest częstotliwością Larmora,  $\delta_{iso}$  – przesunięciem

chemicznym,  $\nu_Q = 3C_Q/2I(2I-1)$ , w którym  $C_Q$  jest stałą sprzężenia kwadrupolowego,  $\eta$  – parametrem asymetrii, a kąty  $\theta$  i  $\phi$  określają orientację krystalitu. Funkcje kąta  $\phi$  i parametru asymetrii  $\eta$ : A, B oraz C są zdefiniowane w pracach [18] i [19]. Każde z takich przejść jest następnie reprezentowane przez znormalizowany kształt linii: Lorentza, Gaussa lub inny. Widmo proszkowe powstaje w wyniku sumowania pojedynczych, tak poszerzonych linii po wszystkich możliwych orientacjach. Optymalizacji, przy spełnieniu kryterium najmniejszych kwadratów, podlegają w naszych symulacjach parametry:  $\delta_{iso}$ ,  $C_Q$ ,  $\eta$ . Większość dostępnych programów wymienionych we wstępie pozwala uzyskać taką informację, chociaż niektóre wymagają ustalenia (odgadnięcia) pewnej liczby parametrów.

Tak przeprowadzone symulacje dają zadowalające wyniki tylko przypadku próbek proszkowych. Ich aplikacja do szkieł, ze względu na występujące zawsze w materiałach amorficznych lokalne rozprządkowanie, powinna zawierać modyfikacje uwzględniające takie zjawiska. W naszych symulacjach postanowiliśmy uwzględnić „rozmycie” stałej sprzężenia kwadrupolowego  $C_Q$ , co było możliwe dzięki pełnej dostępności kodu źródłowego. Dopasowaniu, zatem podlegał jeszcze parametr odchylenia standardowego  $\sigma_C$ , określający gaussowski rozrzut stałej sprzężenia kwadrupolowego wokół wartości  $C_Q$ . Wyniki symulacji widm MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  w szklach boranu galu przedstawia rysunek.



Rys. Widma MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  w  $\text{GaBO}_3$ : linia ciągła reprezentuje dane doświadczalne, linia przerywana – dopasowanie bez rozrzutu stałej sprzężenia kwadrupolowego  $C_Q$ , linia kropkowa z rozrzutem  $\sigma_C$ .

Z rysunku widać, że symulowane widma MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  dość dobrze opisują doświadczalne widma w  $\text{GaBO}_3$ .

Otrzymane wskutek symulacji widm MAS NMR parametry oddziaływania jąder  $^{11}\text{B}$  w  $\text{GaBO}_3$  są przedstawione w tabeli, w której dla porównania umieszczono także parametry uzyskane przy pomocy programu DMFit [12].

Tabela. Parametry oddziaływań jąder  $^{11}\text{B}$  w  $\text{GaBO}_3$

	DMFit	bez rozrzutu $C_Q$	z rozrzutem $C_Q$
$\delta_{iso}$ , ppm	$24.5 \pm 0.1$	$25.0 \pm 0.2$	$25.0 \pm 0.2$
$C_Q$ , MHz	$2.84 \pm 0.02$	$2.86 \pm 0.02$	$2.86 \pm 0.02$
$\sigma_C$ , kHz	----	----	0.025
$\eta$	0	$0.030 \pm 0.005$	$0.035 \pm 0.005$

#### IV. DYSKUSJA

W polu magnetycznym spektrometru ( $B_0 = 9.4\text{ T}$ ) oddziaływanie kwadrupolowe jądra  $^{11}\text{B}$  z gradientem pola elektrycznego w miejscu, gdzie znajduje się jądro jest znacznie mniejsze niż oddziaływanie Zeemana jądra ze stałym polem magnetycznym  $B_0$ . W takim przypadku oddziaływania kwadrupolowe możemy rozważać stosując teorię zaburzeń [18, 19]. W pierwszym przybliżeniu teorii zaburzeń kwadrupolowe oddziaływania nie wpływają na częstość centralnego przejścia

NMR  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ , natomiast zmieniają częstości kwadrupolowych satelitów (przejścia spektroskopowe  $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ ). Kwadrupolowe oddziaływania zmieniają częstość centralnego przejścia NMR tylko w drugim przybliżeniu teorii zaburzeń. W przypadku badania próbki w postaci proszku zwykle obserwuje się tylko centralną część widma NMR [18, 19]. W eksperymentach MAS rotacja próbki zawęży centralną część widma NMR i uśrednia inne oddziaływania jąder, takie jak na przykład oddziaływanie dipolowe jąder. Kształt widma MAS NMR ma charakterystyczny kształt „namiotu” i właśnie osobliwości struktury tego widma pozwalają otrzymać parametry kwadrupolowego oddziaływania jądra.

W strukturze kalcytu  $\text{M}^3\text{BO}_3$ , grupy  $\text{BO}_3$  są lokalizowane w płaszczyznach prostopadłych do osi symetrii kryształu  $C_3$  i lokalna symetria otoczenia atomu boru jest  $C_3$  [20]. Nasze symulacje widm MAS NMR jąder boru w  $\text{GaBO}_3$  potwierdzają to.

Jak widać na rysunku standardowe modelowanie typu „proszkowego” daje przyzwoite dopasowanie i spodziewane poprawne wartości parametrów przesunięcia chemicznego o oddziaływania kwadrupolowe. Jednak zwiększenie szerokości widma NMR jąder  $^{11}\text{B}$  w szkłe  $\text{GaBO}_3$  może być związane z lokalną deformacją (nieuporządkowaniem) w rozmieszczeniu jonów tlenu otaczających atom boru. To nieuporządkowanie, powodowało rozrzut NMR parametrów jąder  $^{11}\text{B}$ , skutkiem czego byłoby poszerzenie widma MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$ . Uwzględnienie rozrzutu jedynie stałej  $C_Q$  opisującej wielkość oddziaływania kwadrupolowego, daje wizualną poprawę dopasowania z podobnymi wartościami optymalizowanych parametrów. Należy jednak podkreślić, że wraz z deformacją struktur  $\text{BO}_3$  rozrutowi powinna podlegać nie tylko sama wielkość oddziaływania, ale także parametr asymetrii, co potwierdzono w pracy [13].

#### V. PODSUMOWANIE

Symulacje widm MAS NMR jąder boru potwierdzają, że lokalna symetria otoczenia atomu boru w  $\text{GaBO}_3$  jest  $C_3$ . Z przeprowadzonego modelowania widm MAS NMR jąder  $^{11}\text{B}$  wynika, że lokalna deformacja grup  $\text{BO}_3$  w szklach boranu galu prowadzi do rozrzutu stałych określających oddziaływania kwadrupolowego momentu jądra  $^{11}\text{B}$  z gradientem wewnętrznego pola elektrycznego.

- [1] J.W. Hennel, *Wstęp do magnetycznego rezonansu jądrowego*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1966.
- [2] M. Siergiejew, *Wstęp do kwantowej teorii magnetycznego rezonansu jądrowego*. Wydawnictwo WSP, Szlusk, 1996.
- [3] S.A. Smith, T.O. Levante, B.H. Meier, R.R. Ernst, *J. Magn. Res. Ser. A* **106** (1994) 75.
- [4] M. Bak, T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Res.* **147** (2000) 296.
- [5] D. Massiot, H. Thiele, A. Germanus, *WinFit*, Bruker Report, **140** (1994) 43.
- [6] H.K. Jakobsen, *STARS Package*, Aarhus University, Denmark, Varian: PaloAlto, CA.
- [7] K. Eichele, R.E. Wasylshen, *Wsolids NMR Simulation Package* (2001), URL. <http://ramsey.chem.ualberta.ca/software/software.html>.
- [8] J.P. Amoureux, C. Fernandez, P. Granger, *NATO ASI Series C322* (1990) 409.
- [9] J.P. Amoureux, C. Fernandez, *QUASAR Solid-State NMR Simulation for Quadrupolar Nuclei*, Université de Lille, France.
- [10] T.F. Kemp, M. E. Smith, *Solid State NMR* **35** (2009) 243.
- [11] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Res. Chem.* **40** (2002) 70.

- [12] D. L.A.G. Grimminck, B. J.W. Polman, A. P.M. Kentgens, W. Meerts, *J. Magn. Res.* **211** (2011) 114.
- [13] K. Seleznyova, N.A. Sergeev, M. Olszewski, P. Stępień, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, *Solid State NMR* (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2015.06.001>
- [14] B.V. Padlyak, N.A. Sergeev, M.Olszewski, V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **55** (2014) 25.
- [15] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford, UK 1961.
- [16] E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **80** (1950) 580.
- [17] M.E. Smith, E.R.H. van Eck, *Progress in NMR Spectroscopy* **34** (1999) 159.
- [18] D. Freude, *Quadrupolar Nuclei in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, in "Encyclopedia of Analytical Chemistry", ed. R. A. Meyers, p. 12188 (2000).
- [19] D. Freude, J. Haase, in: *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, Heidelberg, vol. 29, pp. 3-90 (1993, updated version: August 2014: <http://www.quad-nmr.de>).
- [20] J.A. Nalder, R. Mead, *The Computer Journal* **7**(4), p. 308-313 (1965).