

Přehledný referát

POUŽITIE NMR SPEKTROSKOPIE PRI ŠTÚDIU ŠTRUKTÚRY SKIEL

II. NMR spektroskopie tuhej fázy

MILAN MAZÚR^a, PETER PELIKÁN^a, MARIÁN VALKO^a, VLADIMÍR MLYNÁRIK^b
MAREK LIŠKA^c, HANA HULÍNOVÁ^c

^aKatedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

^bČeskoslovenský metrologický ústav, Novomestského IV/487, 842 55 Bratislava

^cÚstav anorganickej chémie SAV, Štefánikova 20, 912 50 Trenčín

1. ÚVOD

Predkladaný prehľadný článok sa zaoberá štúdiom skelných materiálov NMR spektroskopiou. Nadväzuje na predchádzajúcu prácu [1] tejto série.

V porovnaní s kvapalnou fázou je situácia v oblasti využitia NMR spektroskopie v tuhej fáze diametrálne odlišná. Aplikáciou metód širokopásmovej NMR spektroskopie sa získajú spektrá so širokými píkmami, resp. spektrálne pásy. Experimentálne ťažkosti pri snímaní NMR spektier vysokého rozlíšenia v tuhej fáze sa podarilo vyriešiť zavedením nových špeciálnych techník, a to rotácie vzorky pod magickým uhlom (Magic Angle Spinning-MAS), špeciálnych sekvencií impulzov, krížovej polarizácie (Cross Polarisation-CP), resp. kombináciou týchto techník. Ich použitím možno získať v tuhej fáze NMR spektrá vysokého rozlíšenia podobnej kvality ako spektrá snímané v kvapalnej fáze. Vďaka tejto skutočnosti prežíva v poslednom desaťročí NMR spektroskopie tuhej fázy obrovský rozmach.

Literárne pramene o NMR spektroskopii tuhej fázy sú rozsiahle. Boli vydané desiatky špeciálnych monografií, zborníkov a prehľadných článkov. O mimoriadnom vzraste aktivity v tejto oblasti svedčí aj množstvo pôvodných vedeckých publikácií.

V predkladanej práci sa najprv sumarizujú základné teoretické princípy a experimentálne prístupy NMR spektroskopie tuhej fázy. Ďalšie časti sú venované štúdiu skelných materiálov s dôrazom na aplikáciu NMR spektroskopie vysokého rozlíšenia.

Ako v kvapalnej, tak aj v tuhej fáze perspektívnu a búrlivo sa rozvíjajúcu oblasť tvoria metódy dvojrozmernej NMR spektroskopie. Ich podrobnejšie objasnenie však presahuje zámer tohto článku.

V dôsledku veľkého rastu počtu publikácií v oblasti NMR tuhej fázy si autori nenárokujú úplnú sumarizáciu výsledkov. Snažili sa prezentovať základné práce ktoré umožňujú pochopiť možnosti aplikácie NMR spektroskopie pri štúdiu skla.

2. ZÁKLADNÉ PRINCÍPY NMR SPEKTROSKOPIE TUHEJ FÁZY

2.1. Relaxačné javy a tvar čiary

V klasickom prístupe sa študuje nútená precesia jadrovej magnetizácie v statickom magnetickom poli s indukciou B_0 . Pre makroskopický súbor jadier je makroskopická magnetizácia M súčtom jednotlivých magnetických momentov jadier μ_i v objemovej jednotke. Okrem uvedeného statického magnetického poľa pôsobí na

vzorku aj rádiofrekvenčné (RF) pole s časovo premennou indukciou \mathbf{B}_1 . Po jeho vypnutí spinový systém nie je v rovnováhe a začínajú sa v ňom uplatňovať relaxačné procesy. Návrat jednotlivých zložiek magnetizácie M_x , M_y , M_z (vyjadrených v laboratórnej kartézskej súradnicovej sústave x , y , z s osou z orientovanou v smere vektora \mathbf{B}_0) do rovnovážneho stavu závisí od spinovo-mriežkového a spinovo-spinového relaxačného procesu.

Dynamické vlastnosti magnetizácie \mathbf{M} popisuje Blochova rovnica [2] vo vektorovom tvare

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma_I(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0) + \gamma_I(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_1) - (M_z - M_0)\mathbf{k}/T_1 - (M_x\mathbf{i} + M_y\mathbf{j})/T_2, \quad (1)$$

kde γ_I je gyromagnetický pomer,
 M_0 je rovnovážna hodnota magnetizácie,
 \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} sú jednotkové vektory v smere súradnicových osí
 x , y , z laboratórnej kartézskej súradnicovej sústavy,
 T_1 je spinovo-mriežkový relaxačný čas,
 T_2 je spinovo-spinový relaxačný čas.

Prvý člen rovnice vyjadruje precesiu \mathbf{M} okolo osi z , ktorá je rovnobežná so smerom \mathbf{B}_0 . Druhý člen opisuje účinok RF poľa. Tretí člen vyjadruje vplyv spinovo-mriežkovej relaxácie na rovnovážnu zložku polarizácie M_z a štvrtý člen určuje vplyv spinovo-spinovej relaxácie na kolmé zložky polarizácie M_x a M_y . Tieto relaxačné procesy vplývajú na tvar NMR spektra, ktorý možno určiť riešením pohybovej rovnice (1). Pritom tvar NMR píkovo možno s dostatočnou presnosťou opísať Gaussovou alebo Lorentzovou distribučnou funkciou.

Spinovo-mriežkový relaxačný proces má entalpický charakter. Dochádza pri ňom k výmene energie medzi spinmi a ich okolitou mriežkou. Pri spinovo-spinovom relaxačnom procese nedochádza k zmene energie spinového systému. Možno ho uvažovať ako postupné zanikanie vzájomnej orientačnej korelácie spinov (rozfázovanie) okolo smeru magnetického poľa \mathbf{B}_0 . Príslušné relaxačné časy T_1 a T_2 teda závisia od rôznych procesov v sústave spinov, pritom v tuhej fáze vždy platí $T_2 \ll T_1$.

Obidva relaxačné procesy sú podmienené časovo premennými lokálnymi magnetickými poliami, ktoré vznikajú v dôsledku tepelného pohybu molekúl vo vzorke. Tento pohyb možno charakterizovať tzv. korelačným časom τ_c . So zvyšovaním viskozity a s poklesom teploty veľkosť τ_c rastie. Tým sa menia aj hodnoty T_1 a T_2 .

V kvapalnej fáze tepelný pohyb molekúl spriemerňuje hodnotu lokálnych magnetických polí na nulu a NMR spektrá majú úzke čiary. V tuhej fáze sú NMR aktívne jadrá (resp. spiny) priestorovo pevne lokalizované. Preto sa medzi nimi uplatňujú tiež interakcie (dipólovo-dipólové, kvadrupólové a anizotropia chemického posunu), ktoré sú v kvapalnej fáze spriemerené. Tieto interakcie majú zložitý, zväčša anizotropný charakter.

Vzťah medzi tvarom NMR spektrálneho pásu a štruktúrou študovanej látky si v tuhej fáze vyžaduje analýzu založenú na postulátoch kvantovej mechaniky.

2.2. Spinový hamiltonián

V kvantovomechanickom prístupe je základom analýzy NMR spektier štúdium interakcií medzi jadrovými magnetickými momentami. Tieto interakcie možno opísať pomocou tzv. spinového hamiltoniánu.

Úplný hamiltonián potrebný pre analýzu NMR spektier diamagnetických nevodivých látok v tuhej fáze možno vyjadriť v tvare

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_D + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_J + \hat{H}_Q \quad (2)$$

kde \hat{H}_Z – hamiltonián jadrovej Zeemanovej interakcie,
 \hat{H}_D – hamiltonián dipólovo-dipólovej interakcie,
 \hat{H}_{CS} – hamiltonián anizotropie chemického posunu,
 \hat{H}_J – hamiltonián nepriamej jadrovej spinovo-spinovej interakcie,
 \hat{H}_Q – hamiltonián jadrovej kvadrupólovej interakcie.

Zeemanov člen vyjadruje interakciu jadrového magnetického momentu so statickým magnetickým poľom \mathbf{B}_0 . Pre hamiltonián Zeemanovej interakcie platí

$$\hat{H}_Z = -\gamma_I \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (3)$$

kde γ_I je gyromagnetický pomer pre dané jadro,
 $\hat{\mathbf{I}}$ je operátor celkového jadrového spinového momentu hybnosti

Ak sú všetky ostatné interakcie podstatne menšie ako Zeemanova interakcia, možno vypočítať tvar spektier poruchovou metódou prvého poriadku. Úplný Hamiltonián potom možno vyjadriť v tvare súčtu dvoch členov

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_Z + \hat{H}'. \quad (4)$$

V hamiltoniáne poruchy \hat{H}' zväčša prevládne jedna dominantná interakcia, ktorá potom určuje tvar NMR spektra.

Dipólovo-dipólová interakcia je interakcia medzi jadrovými magnetickými momentami $\gamma_i \hat{\mathbf{I}}^i$ a $\gamma_k \hat{\mathbf{I}}^k$ jadier i a k . Najdôležitejšia je pre jadrá s $I = 1/2$, ktoré majú veľké magnetické momenty (napr. ^1H , ^{19}F , ^{31}P). Hamiltonián dipólovo-dipólovej interakcie možno odvodiť z klasickej analógie

$$\hat{H}_D = \gamma_i \gamma_k \hbar r_{ik}^{-3} \{ \hat{\mathbf{I}}^i \cdot \hat{\mathbf{I}}^k - 3(\hat{\mathbf{I}}^i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\hat{\mathbf{I}}^k \cdot \mathbf{r}_{ik}) \}, \quad (5)$$

kde \mathbf{r}_{ik} je vektor spojnice interagujúcich jadier a \hbar je Planckova konštanta delená 2π .

Úpravou vzťahu (5) dostaneme Hamiltonián dipólovo-dipólovej interakcie v tvare

$$\hat{H}_D = \gamma_i \gamma_k \hbar \hat{\mathbf{I}}^i \cdot \bar{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{I}}^k, \quad (6)$$

kde $\bar{\mathbf{D}}$ je tenzor dipólovo-dipólovej interakcie.

Súčet diagonálnych prvkov tenzora $\bar{\mathbf{D}}$ je nulový. Preto v kvapalnej fáze táto interakcia neovplyvní polohu a intenzitu píkov v NMR spektre.

Pri analýze tvaru NMR čiary v tuhej fáze poruchovou metódou sa zostrojuje tzv. sekulárny dipólovo-dipólový hamiltonián. Pre homonukleárny prípad ($\gamma_i = \gamma_j = \gamma_I$) platí

$$\hat{H}_D^{\text{sek}} = -\gamma_I^2 \hbar r_{ik}^{-3} 1/2 (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ik}) (\hat{\mathbf{I}}^i \cdot \hat{\mathbf{I}}^k - 3 \hat{I}^{iz} \hat{I}^{kz}), \quad (7)$$

kde \hat{I}^{iz} , resp. \hat{I}^{kz} sú z -ové zložky operátora jadrového spinu i -teho, resp. k -teho jadra a Θ_{ik} je uhol, ktorý zvierá vektor \mathbf{r}_{ik} so z -ovou osou (polárny uhol v sférických súradniciach centrovanej v i -tom jadre).

Pre uvažovanú dvojicu spinov (i, k) je NMR spektrum dublet s rezonančnými frekvenciami

$$\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu(1 - 3 \cos^2 \Theta_{ik}), \quad (8)$$

kde

$$\Delta\nu = 3/8\pi\gamma_I^2\hbar r_{ik}^{-3}.$$

V monokryštále je hodnota Θ_{ik} pre všetky dvojice spinov (i, k) rovnaká a v spektre sa objaví tzv. Pakeov dublet [3]. Tvar píkov je približne gaussovský a rozštiepenie sa mení s orientáciou osi monokryštálu vzhľadom na statické magnetické pole \mathbf{B}_0 . Pre polykryštalický materiál s izotropnou orientáciou častíc je tvar čiary daný súčtom príspevkov od dvojíc spinov, ktoré majú uhly Θ v intervale $(\Theta, \Theta + \Delta\Theta)$ pre $\Theta \in (0, \pi/2)$.

Homonukleárne dipólovo-dipólové interakcie sú v tuhej fáze dominantné a rozširujú čiary na niekoľko kHz. Analogické závery možno odvodiť i pre heteronukleárne interakcie.

Explicitný výpočet tvaru spektra pre viac ako štvorspinové systémy s dipólovo-dipólovými interakciami poruchovou metódou nie je možné z praktického hľadiska uskutočniť. V tomto prípade poskytujú informáciu o štruktúre spinového systému momenty spektrálnych pásov [4, 5].

Pre n -tý moment spektrálneho pásu (S_n) z definície vyplýva

$$S_n = \int_{-\infty}^{\infty} (w - w_0)^n f(w) dw / \int_{-\infty}^{\infty} f(w) dw, \quad (9)$$

kde $f(w)$ je funkcia opisujúca tvar pásu a w_0 je jeho stredná frekvencia

$$w_0 = \int_{-\infty}^{\infty} wf(w) dw / \int_{-\infty}^{\infty} f(w) dw. \quad (10)$$

Z toho vyplýva, že musí platiť $S = 0$. V praxi sa využívajú najmä druhý a štvrtý moment. Hodnota druhého momentu úzko súvisí s usporiadaním atómov v kryštalickej mriežke. Pomer $S_4/(S_2)^2$ charakterizuje vplyv molekulového pohybu na tvar spektrálneho pásu. Ak je tento pohyb dostatočne pomalý, (resp. žiadny) možno tvar spektrálneho pásu $f(w)$ aproximovať Gaussovou distribučnou funkciou; pri veľmi rýchlom pohybe Lorentzovou distribučnou funkciou.

Anizotropia chemického posunu je lineárna vzhľadom na aplikované pole \mathbf{B}_0 . Prejaví sa najmä pri vysokých hodnotách indukcie \mathbf{B}_0 . Anizotropiu vyvolávajú elektróny, ktoré obklopujú študované jadrá. Pre hamiltonián anizotropie chemického posunu platí

$$\hat{H}_{CS} = \gamma_I \hat{\mathbf{I}} \cdot \bar{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (11)$$

kde $\bar{\sigma}$ je tenzor anizotropie chemického posunu.

Ak je dostatočne potlačený vplyv dipólovo-dipólovej interakcie, potom táto interakcia určuje tvar NMR čiary. Anizotropia chemického posunu je dominantná najmä u jadier s veľkými chemickými posunmi (napr. ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P). V tuhej fáze je anizotropia chemického posunu spôsobená nesymetrickým tienením jadier elektrónmi a závisí od orientácie molekúl látky v statickom magnetickom poli \mathbf{B}_0 , a od toho či sa jedná o monokryštál, alebo o polykryštalickú vzorku.

Nepriama jadrová spinovo-spinová interakcia nezávisí od \mathbf{B}_0 . V tuhej fáze je zvyčajne vzhľadom na ostatné interakcie zanedbateľná a tvar spektier neovplyvňuje. Prenáša sa elektrónovými oblakmi, ktoré obklopujú jadrá. Hamiltonián spinovo-spinovej interakcie sa uvažuje v tvare

$$\hat{H}_J = \hat{I}^i \cdot \bar{\mathbf{J}} \cdot \hat{I}^k, \quad (12)$$

kde $\bar{\mathbf{J}}$ je tenzor spinovo-spinovej interakcie.

Jadrová kvadrupólová interakcia je spôsobená interakciou medzi kvadrupólovým momentom jadra, ktoré nemá sférickú symetriu rozloženia jadrových elektrických nábojov a gradientom intenzity elektrického poľa, ktorý možno vyjadriť pomocou druhých parciálnych derivácií jeho potenciálu V v mieste jadra

$$V_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta; \quad \text{kde } \alpha, \beta = \{x, y, z\}, \quad (13)$$

Hamiltonián kvadrupólovej interakcie možno písať v tvare

$$\hat{H}_Q = 1/\hbar \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\beta\alpha}, \quad (14)$$

kde

$$\hat{Q}_{\beta\alpha} = eQ \{2I(2I-1)\}^{-1} \hat{I}_\alpha \cdot \hat{I}_\beta, \quad (15)$$

pričom eQ je jadrový kvadrupólový moment.

Úpravou rovnice (14) dostaneme Hamiltonián kvadrupólovej interakcie v tvare

$$\hat{H}_Q = \hat{I}^i \cdot \bar{\mathbf{Q}} \cdot \hat{I}^k \quad (16)$$

kde $\bar{\mathbf{Q}}$ je tenzor kvadrupólovej interakcie. Jej veľkosť nezávisí od hodnoty indukcie \mathbf{B}_0 a pre väčšinu jadier s nenulovým kvadrupólovým momentom je väčšia ako veľkosť ostatných interakcií. Preto má dominantný vplyv na tvar NMR spektier. Totálny hamiltonián možno potom vyjadriť aproximáciou

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q \quad (17)$$

a ostatné interakcie v prvom priblížení zanedbať. Ak zeemanovské rozštiepenie prevláda nad kvadrupólovým rozštiepením (silné magnetické pole \mathbf{B}_0), príspevok \hat{H}_Q k celkovej energii spinov možno vypočítať poruchovou metódou. Prípad, keď $\hat{H}_Q \geq \hat{H}_Z$ patrí do oblasti jadrovej kvadrupólovej rezonancie (NQR).

Ako dominantná interakcia prevláda zväčša dipólovo-dipólová interakcia a po jej odstránení anizotropia chemického posunu, resp. pri jadrách s nenulovým kvadrupólovým momentom kvadrupólová interakcia.

Z literatúry [4–7] je známe, že pre vyššie uvedené interakcie stačí uvažovať pri výpočte energetických hladín, medzi ktorými dochádza k rezonančným prechodom, iba časovo nezávislé časti ich príslušných sekulárnych Hamiltoniánov. Analytické riešenie poruchovou metódou je matematicky náročné a presahuje rámec tohto článku.

Problematikou NMR tuhej fázy sa podrobne zaoberajú monografie [6–8]. Z nich odporúčame čitateľovi najmä excelentnú Fyfeovu monografiu [7].

3. EXPERIMENTÁLNE TECHNIKY

3.1. Širokopásmová NMR spektroskopia

Experimentálne metódy snímania širokopásmových NMR spektier v tuhej fáze sa delia na kontinuálne (CW) a impulzné. V minulosti sa používali zväčša CW metódy. Širokopásmové NMR spektrá sa snímali kontinuálnou zmenou indukcie magnetického poľa \mathbf{B}_0 pri konštantnej frekvencii RF žiarenia (tzv. field sweep). Na zapisovači sa zaznamenávala prvá derivácia spektra, z ktorej možno ľahšie vyhodnotiť jeho štruktúru. Širokopásmové spektrá sa potom vyhodnocovali pomocou momentov spektrálnych pásov, resp. šírky čiary. Pretože citlivosť CW metódy je nízka, možno získať iba spektrá jadier s vysokým prirodzeným výskytom (^1H , ^{19}F , ^{31}P).

V súčasnosti sa CW metódy používajú iba ojedinele. Ťažisko snímania širokopásmových NMR spektier v tuhej fáze sa presunulo na impulzné FT NMR techniky. Využívajú sa tiež špeciálne sekvencie impulzov napr. solid echo, Jeener-Brockaer-tovo echo, metóda zero time resolution.

Analýza tvaru čiary pri širokopásmových NMR spektrách je náročná a je nemysliteľná bez použitia príslušných fyzikálnych modelov a výkonnej výpočtovej techniky.

3.2. NMR spektroskopia vysokého rozlíšenia

Kvalitatívne nové informácie v tuhej fáze možno získať z NMR spektier vysokého rozlíšenia. Takéto spektrá sa dostanú po odstránení vplyvu dipólovo-dipólovej interakcie, anizotropie chemického posunu a čiastočne aj kvadrupólovej interakcie, aplikáciou metód selektívneho priemernenia.

3.2.1. Jadrá s vysokým prirodzeným výskytom

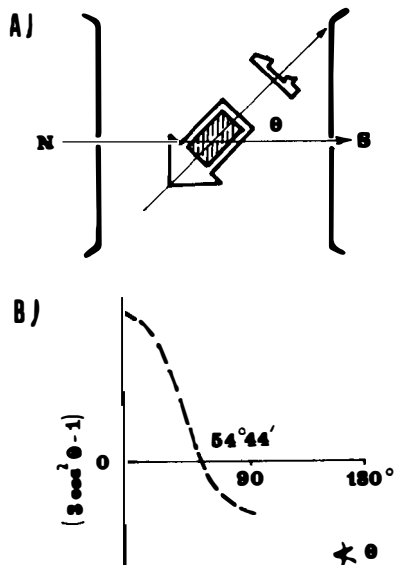
Dominantnou interakciou v tuhej fáze pre jadrá izotopu ^1H je dipólovo-dipólovo interakcia. V prípade homonukleárnej dipólovo-dipólovej interakcie možno vzťah (5) upraviť na tvar [7]

$$\hat{H}_D = -\gamma_i^2 \hbar \sum_{i < k} r_{ik}^{-5} [(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k - 3r_{iz}r_{kz})(\hat{I}^i \cdot \hat{I}^k - 3\hat{I}^{iz}\hat{I}^{kz})]. \quad (18)$$

Aby bolo možné zosnímať NMR spektrá vysokého rozlíšenia, treba túto interakciu odstrániť. To možno realizovať dvomi spôsobmi. Pri prvom spôsobe je v rovnici (18) zredukovaný na nulu priestorový príspevok (prvý člen v hranatých zátvorkách) pomocou techniky rotácie vzorky pod magickým uhlom (MAS). Pri druhom spôsobe sa zredukuje spinový príspevok (druhý člen v hranatých zátvorkách) pomocou homonukleárných impulzných techník. Analogicky sa postupuje i v prípade heteronukleárnej dipólovo-dipólovej interakcie.

Rotácia vzorky pod magickým uhlom (MAS)

Základnou myšlienkou MAS experimentu je rýchlá rotácia vzorky okolo osi naklonenej voči smeru magnetického poľa \mathbf{B}_0 o uhol Θ (obr. 1A). Časovo nezávislá časť sekulárneho spinového hamiltonianu \hat{H}_D homonukleárnej (7) i heteronukleárnej



Obr. 1. A) Schématická reprezentácia geometrického usporiadania pre mechanickú rotáciu vzorky.
 B) Zmena faktora $1/2(1 - 3 \cos^2 \Theta)$ v závislosti od uhla Θ .
 (Krivka pretína os x pri magickom uhle $\Theta = 54^\circ 44' 8''$).
 (Reproduced by permission of C.F.C. Press, from ref. [7]).

dipólovo-dipólovej interakcie je závislá od geometrického faktora $1/2(1 - 3 \cos^2 \Theta)$ [9–11]. Pre $\Theta = 54^\circ 44' 8''$ (tzv. magický uhol), je tento faktor nulový (obr. 1B). Rotáciou vzorky pod týmto uhlom dôjde k odstráneniu vplyvu dipólovo-dipólových interakcií.

Vyššie uvedené úvahy platia tiež pre kvadrupólovú interakciu a anizotropiu chemického posunu. Treba si uvedomiť, že v ideálnom prípade sekulárne hamiltoniány H_D a H_Q vymiznú. H_{cs} a H_J sa zredukujú na ich izotropné časti, ktoré možno použiť na určenie štruktúry látky, analogicky ako v kvapalnej fáze.

Impulzné techniky

Druhá možnosť ako eliminovať dipólovo-dipólovú interakciu je použitie špeciálnych impulzných sekvencií. Druhý člen v rovnici (18) závisí od vzájomnej orientácie jadrových spinov. Tento člen možno odstrániť reorientáciou spinov (pozdĺž osi naklonenej vzhľadom k B_0 o magický uhol) aplikáciou série špeciálnych (tzv. WAHUA) sekvencií impulzov [12]. Tvar NMR spektra jadier s $I = 1/2$, po odstránení dipólovo-dipólovej interakcie pomocou tejto techniky je potom určený tenzorom anizotropie chemického posunu, pretože tento sa nespriemerní.

Praktické obmedzenia uvedených techník

Pri experimentálnej realizácii MAS techniky nie je možné dosiahnuť dostatočne vysokú rýchlosť rotácie vzorky (cca 40 kHz), potrebnú na úplné zrušenie všetkých dipólovo-dipólových interakcií. Posledný problém možno úspešne vyriešiť použitím multinukleárných impulzných techník. Tieto však nespriemerňujú anizotropiu chemického posunu a tým je limitované ich samostatné použitie. Haeberlen a Waugh [13] preto navrhli používať kombináciu oboch týchto techník v tzv. CRAMPS (Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy) experimente.

Rýchlosť rotácie vzorky pri MAS experimente však zvyčajne nepostačuje na odstránenie kvadrupólových interakcií. V MAS NMR spektrách kvadrupólových jadier preto pozorujeme postranné rotačné pásy.

3.2.2. Magneticky zriadené spinové systémy

Homonukleárne dipólovo-dipólové interakcie sú efektívne eliminované, ak sú študované jadrá v danom systéme magneticky zriadené. To je splnené napr. pre ^{13}C (resp. ^{29}Si) jadrá, kde vďaka ich nízkemu prirodzenému výskytu sú homonukleárne ^{13}C — ^{13}C (resp. ^{29}Si — ^{29}Si) dipólovo-dipólové interakcie zanedbateľné. Heteronukleárne ^1H — ^{13}C (resp. ^1H — ^{29}Si) interakcie možno odstrániť tzv. vysoko výkonným dekaplingom. Ak na magneticky zriadené jadrá so spinom $I = 1/2$ aplikujeme MAS techniku, ktorá spriemerní anizotropiu chemického posunu, potom v tuhej fáze možno obdržať prakticky rovnaké NMR spektrá ako v kvapaline. Ak tieto jadrá interagujú s kvadrupólovými jadrami ($S > 1/2$), tvar spektier snímaných v rozdielnych fázach nie je rovnaký, nakoľko sekulárna časť hamiltoniánu zodpovedajúca ($I - S$) interakciám v tuhej fáze nie je kompletne spriemernená.

Križová polarizácia (CP)

Problémom pri štúdiu systémov s magneticky zriadenými spinmi je nízka citlivosť NMR experimentu. Z toho vyplýva časová náročnosť snímania NMR spektra (akumulácia až 10^4 spektier). Počas tejto akumulácie pri ^{13}C , ^{29}Si a ^{15}N jadrách komplikuje rýchle opakovanie impulznej sekvencie dlhý relaxačný čas T_1 (t. j. ich pomalá spinovo-mriežková relaxácia).

Tieto nedostatky možno vykompenzovať technikou križovej polarizácie (Cross Polarisation - CP) [14–16]. Jej podstatou je zvýšenie magnetizácie zriadených spinov (izotopov x) pomocou magnetizácie spinov s vysokým prirodzeným výskytom, veľkým gyromagnetickým pomerom a kratším relaxačným časom T_1 (v praxi zväčša jadier vodíka). Ak sa vo vzorke takéto spiny nenachádzajú, CP nemožno použiť. CP sa realizuje špeciálnou impulznou sekvenciou. Jej základom je prenos magnetizácie vodíkových jadier na izotopy x pri súčasnom ožarovaní vzorky dvomi RF polami s indukciami B_H a B_X , pričom musí byť splnená tzv. Hartmannova-Hahnova podmienka [17]:

$$\gamma_H B_H = \gamma_X B_X, \quad (19)$$

Zosilnenie pozorovaného signálu môže dosiahnuť až veľkosť pomeru γ_H/γ_X .

CP MAS technika

Krížovú polarizáciu možno kombinovať s vysokovýkonným dekaplingom a s MAS technikou. Ťažisko súčasných aplikácií MAS techniky spočíva v štúdiách ^{13}C a ^{29}Si spektier. Kým pri ^{13}C NMR možno skoro vždy využiť CP techniku, pri ^{29}Si je to len v špeciálnych prípadoch.

CP MAS technika zahŕňa: 1) Rotáciu vzorky pod magickým uhlom, ktorá odstráni dipólovo-dipólové interakcie, anizotropiu chemického posunu a čiastočne aj kvadrupólové interakcie. 2) Krížovú polarizáciu, ktorá zvýši pomer signál/šum a umožní rýchlejšiu akumuláciu spektier študovaných magneticky zriedených jadier. 3) Vysoko výkonný protónový dekapling počas doby snímania signálu, ktorý odstráni dipólovo-dipólovú interakciu. Parciálne účinky týchto procesov použitých v CP MAS experimente na tvar čiary demonštruje obr. 2.

4. APLIKÁCIE NMR SPEKTROSKOPIE V TUHEJ FÁZE

Použitím MAS, resp. CP MAS NMR techniky v tuhej fáze sa pre jadrá so spinom $I = 1/2$ (napr. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P) získajú úzke píky, ktoré možno charakterizovať izotropným chemickým posunom.

NMR spektroskopija jadier ^1H (prirodzený výskyt 99.985 %) je extrémne citlivá. Vzhľadom k veľkému gyromagnetickému pomeru sú však homonukleárne dipólovo-dipólové interakcie extrémne silné a MAS technika ich úplne neodstráni.

Najviac študované jadro v anorganickej chémii tuhej fázy je ^{29}Si (prirodzený výskyt 4.7 %). Pre kremičitany, hlinitanokremičitany a zeolity sú známe vzťahy medzi izotropným ^{29}Si chemickým posunom a Si—O—T ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) väzbovými uhlami, Si—O väzbovými vzdialenosťami, stupňom zosietenia a počtom Al atómov viazaných kyslíkovým mostikom na príslušný atóm kremíka.

Z ^{31}P (prirodzený výskyt 100 %) MAS NMR spektier možno určiť väzbový stav fosforu, P—O väzbové vzdialenosti a O—P—O väzbové uhly.

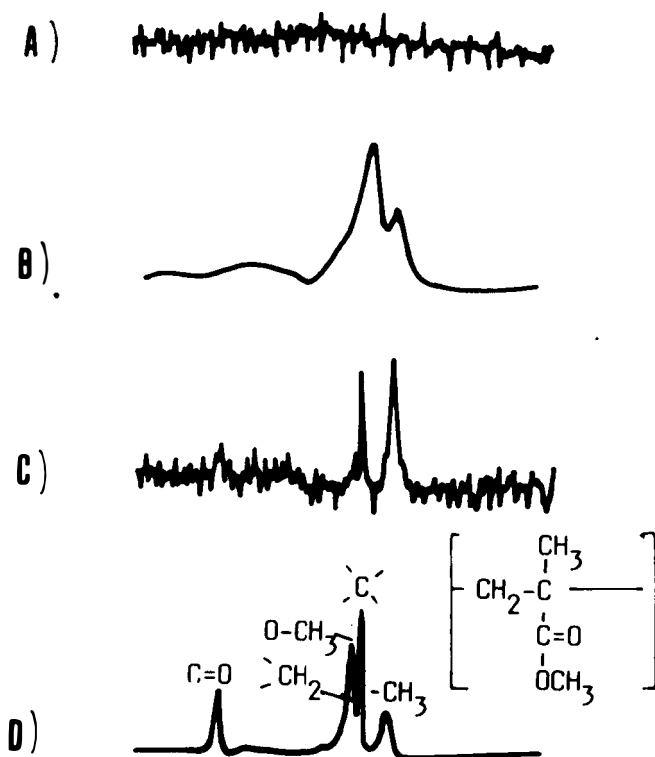
Skupina jadier s nenulovým kvadrupólovým momentom (napr. ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al) poskytuje značne rozšírené a rozštiepené NMR píky. Chemické posuny píkov týchto jadier sa zväčša odlišujú od izotropných hodnôt. Vyššie uvedené efekty závisia od veľkosti jadrovej kvadrupólovej väzbovej konštanty a parametra asymetrie tenzora gradientu elektrického poľa jadra.

Najrozšírenejšie študované kvadrupólové jadro v anorganickej chémii tuhej fázy je ^{27}Al ($I = 5/2$, prirodzený výskyt 100 %). ^{27}Al MAS NMR sa používa na zisťovanie koordinačného čísla, resp. väzbového stavu hliníka.

Jadrá ^{11}B ($I = 3/2$, prirodzený výskyt 80.42 %) sa v kyslíkatých zlúčeninách v tuhej fáze zvyčajne nachádzajú v trigonálnej a tetraédrickej koordinácii. ^{11}B MAS NMR môže odlíšiť tieto dva väzbové stavy a určiť ich relatívne zastúpenie.

Okrem vyššie uvedených jadier sú na NMR experiment v tuhej fáze použiteľné prakticky všetky NMR aktívne jadrá obsiahnuté v študovanej vzorke. Príslušné aplikácie NMR spektroskopie týchto tzv. neštandardných NMR jadier budú objasnené pri každom z konkrétnych príkladov ich použitia.

Na analýzu štruktúry kremičitanov, hlinítokremičitanov i zeolitov je veľmi výhodné využiť komplexné údaje získané použitím multinukleárnej NMR spektroskopie.



Obr. 2. ^{13}C NMR spektrum polymetylmakrylátu v tuhej fáze pri rôznych podmienkach merania.

A) Bez rotácie vzorky, bez krížovej polarizácie, s nízkovýkonným dekaplingom.

B) Bez rotácie vzorky, bez krížovej polarizácie, s vysokovýkonným dekaplingom.

(Spektrum vykazuje efekt anizotropie chemickeho posunu.)

C) S rotáciou vzorky pod magickým uhlom, bez krížovej polarizácie, s vysokovýkonným dekaplingom. (Spektrum vykazuje izotrópny posun vysokého rozlíšenia, ale bez krížovej polarizácie je zlý pomer signál/šum.)

D) Úplný CP MAS experiment, s vysokovýkonným dekaplingom.

(Spektrum je vysoko rozlíšené, pomer signál/šum je zvýšený technikou krížovej polarizácie.)

(Reproduced by permission of C.F.C. Press, from ref. [7]).

4. 1. Kremičitany a hlinitanokremičitany

Základnou štruktúrnou jednotkou kremičitanov sú SiO_4 tetraédre, ktoré sú navzájom pospájané mostíkovými atómami kyslíka. Hlinitokremičitany možno odvodiť z kremičitanov izomorfným nahradením SiO_4 tetraédrov AlO_4 štruktúrnymi jed-

notkami. Táto substitúcia môže byť pravidelná, alebo nepravidelná (stochastická). V hlinitanokremičitanoch v tuhej fáze sú AlO_4 štruktúrne jednotky navzájom viazané výlučne prostredníctvom SiO_4 tetraédrov, pretože Loewensteinov zákon nedovoľuje v týchto sústavách priame Al—O—Al väzby medzi AlO_4 tetraédrami [18]. Kremík možno v tetraédrickej sieti nahradiť tiež inými atómami napr. Be, B, Ga, Fe, Ge, Ti, P.

Na opis základných štruktúrnych jednotiek kremíka v kremičitanoch sa bežne používa tzv. Q^n notácia a v hlinitanokremičitanoch $Q^n(m\text{Al})$ notácia. Štruktúrne jednotky hliníka sú označené analogicky pomocou $q^n(m\text{Si})$ notácie [19, 20], (pozri predchádzajúca časť [1]).

Každé z jadier (O, Si, Al), ktoré sú základnými zložkami kremičitanov a hlinítokremičitanov je v princípe použiteľné na NMR experiment, pričom sa využíva signál ich NMR aktívnych izotopov ^{17}O , ^{29}Si a ^{27}Al .

Jadro ^{17}O má veľmi nízke prirodzené zastúpenie (0,037 %), $I = 5/2$ a kvadrupólový moment, ktorý značne rozširuje píky. Týmto sú širšie aplikácie ^{17}O NMR podstatne sťažené.

Jadro ^{29}Si je magneticky zriadené jadro vo všetkých látkach, ktoré obsahujú kremík. Môže byť študované širokopásmovou, MAS i CP MAS NMR technikou [21]. Rozšírenie ^{29}Si NMR píkov v širokopásmových NMR spektrách je spôsobené anizotropným tienením ^{29}Si jadier a heteronukleárnou dipólovo-dipólovou interakciou medzi ^{29}Si a ^1H jadrami. Obidve tieto interakcie odstráni použitie MAS techniky. Prípadné zvyšky dipólovo-dipólovej interakcie možno ešte zrušiť aplikáciou vysokovýkonného ^1H dekaplingu. Potom sa získajú ^{29}Si NMR spektrá vysokého rozlíšenia. V kremičitanoch a hlinítokremičitanoch sú kandidátmi na využitie CP MAS NMR techniky protóny z SiOH skupín.

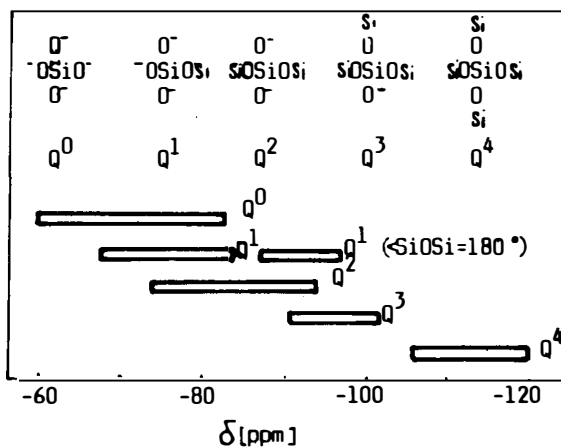
Jednotlivé píky ^{29}Si MAS NMR spektier vysokého rozlíšenia sú charakterizované tromi základnými parametrami: izotropným chemickým posunom, intenzitou a polšírkou čiary [22].

V pionierskych prácach Lippmaa, Engelhardt a spol. [23–25] snímali ^{29}Si MAS a CP MAS NMR spektrá vybraných skupín kremičitanov a hlinítokremičitanov. Publikovali výsledky podrobnej analýzy spektier známych štruktúrnych motívov v týchto látkach. Ukázali, že píky prislúchajúce kremíkom v rôznych Q^n štruktúrnych jednotkách sú navzájom oddelené. Tak ako v roztokoch kremičitanov sú aj v tuhej fáze odlišené píky pre ^{29}Si jadrá základnej SiO_4 jednotky v závislosti od jej lokálneho okolia, t.j. atómov viazaných v druhej koordinačnej sfére.

Tiež korelácie medzi izotropnými chemickými posunmi a štruktúrou kremičitanov v tuhej fáze sú veľmi podobné ako v roztokoch kremičitanov. V spektrách týchto látok však možno pozorovať i niektoré špeciálne efekty, objavujúce sa iba v tuhej fáze. Okrem SiO_4 tetraédrov obsahujú niektoré kremičitany i šesťnásobne koordinované kremíky (SiO_6 oktaédre). SiO_4 štruktúrne jednotky majú ^{29}Si chemické posuny od -60 do -120 ppm a sú jasne rozlíšené od SiO_6 jednotiek, ktoré majú chemické posuny od -179.9 do -191.3 ppm.

V prvom priblížení je ^{29}Si chemický posun determinovaný počtom Si (resp. Al) atómov naviazaných na študovanú SiO_4 jednotku. Oblasti izotropných chemických posunov sú funkciou rôznych stupňov zosietenia SiO_4 tetraédra ($Q^0 - Q^4$). S rastom počtu mostíkových kyslíkov v Q^n stavebných jednotkách klesá chemický posun v poradí $Q^0 > Q^1 > Q^2 > Q^3 > Q^4$. Pritom každý novo sformovaný SiOSi mostík spôsobí zníženie chemického posunu približne o 10 ppm. To vedie k zmenám posunu v intervale od -65 ppm pre Q^0 v monokremičitanoch, až po -110 ppm pre Q^4 jednotky v plne zosietených kremičitanoch.

Oblasti izotropných ^{29}Si chemických posunov Q^n jednotiek v kremičitanoch sú zosumarizované na obr. 3. [26]. Vzhľadom na to, že jednotlivé oblasti v tuhej fáze sa čiastočne prekrývajú, pri neznámych materiáloch nemusí byť jednoznačné priradenie chemického posunu ku Q^n jednotkám.

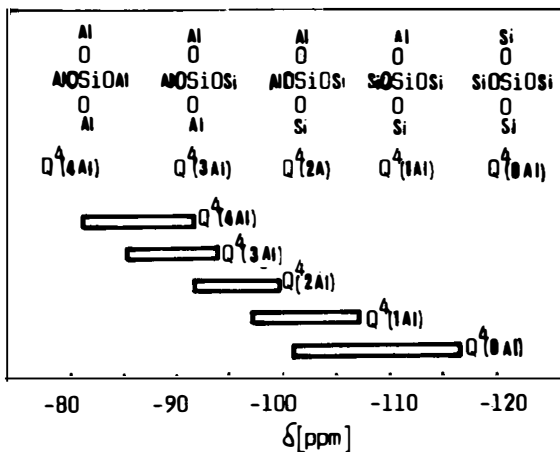


Obr. 3. Oblasti izotropných ^{29}Si chemických posunov Q^n jednotiek v tuhých kremičitanoch. (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [22]).

Hliník v sieťovej štruktúre hlinitanokremičitanov možno študovať pomocou ^{29}Si i ^{27}Al MAS NMR.

V hlinitanokremičitanoch sú izotropné ^{29}Si chemické posuny závislé od stupňa náhrady kremíkov hliníkmi v tetraédrickej sieti. Rozšírenie ^{29}Si píkovo je spôsobené dipólovo-dipólovou interakciou medzi ^{29}Si a ^{27}Al jadrami [27]. ^{29}Si spektrá sú tiež citlivé na pomer Si/Al atómov v druhej koordinačnej sfére. Nahradenie jedného, alebo viacerých atómov kremíka atómami hliníka vo vonkajšej koordinačnej sfére Q^n jednotky zvyšuje jej ^{29}Si chemický posun. Pritom každá substitúcia SiOSi mostíka za SiOAl mostík zvyšuje chemický posun centrálného atómu kremíka približne o 5 ppm. Charakteristické oblasti izotropných ^{29}Si chemických posunov piatich $Q^4(m\text{Al})$ štruktúrnych jednotiek v hlinitanokremičitanoch sú na obr. 4. Aj v tomto prípade sa oblasti posunov pre rôzne $Q^4(m\text{Al})$ jednotky čiastočne prekrývajú. Priamo z ^{29}Si NMR spektier možno teda kvalitatívne určiť prítomnosť jednotlivých $Q^4(m\text{Al})$ štruktúrnych jednotiek. V málo zosietených štruktúrach možno detegovať i $Q^3(m\text{Al})$, $Q^2(m\text{Al})$ a $Q^1(m\text{Al})$ jednotky. Z ^{29}Si NMR spektier možno vypočítať pomer Si/Al atómov v tetraédricky viazaných hlinitanokremičitanových sieťach [28, 29].

Použitím (^1H — ^{29}Si) CP MAS NMR techniky je možné identifikovať atómy kremíka, ku ktorým je naviazaná jedna, alebo viacej —OH skupín. V porovnaní s ^{29}Si MAS spektrom snímaným bez CP techniky sa v CP MAS spektrách objavia intenzívne píky kremíkových atómov, ktoré obsahujú —OH skupiny. Analýzou



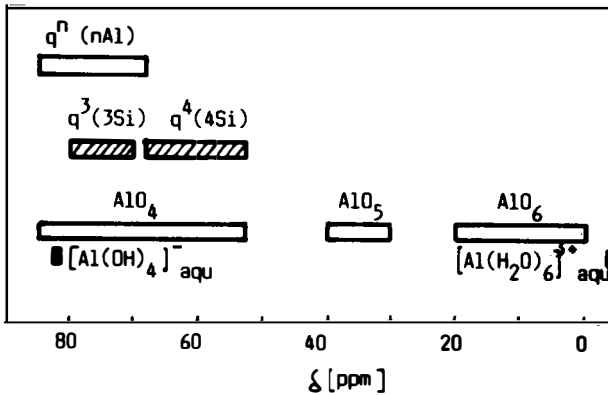
Obr. 4. Oblasti izotropných ²⁹Si chemických posunov Qⁿ (mAl) jednotiek v tuhých hlinítokremičitanoch. (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [22]).

CP MAS NMR spektier možno potom zistiť ich relatívnu koncentráciu. Možnosť identifikácie atómov kremíka s OH skupinami predstavuje podstatný progres.

Jadro ²⁷Al má nenulový kvadrupólový moment. Pôsobenie kvadrupólovej interakcie na tvar ²⁷Al NMR spektier sa čiastočne zredukuje použitím MAS techniky, ale v princípe ho nie je možné úplne odstrániť [30–32]. CP MAS techniku nie je možné použiť, lebo jadro ²⁷Al má 100%-né prirodzené zastúpenie a krátky spinovo-spinový relaxačný čas. ²⁷Al MAS NMR spektrá podávajú vo všeobecnosti menej informácií o lokálnom okolí študovaného jadra v porovnaní s ²⁹Si spektrami. Informácie o štruktúre hlinitanov a hlinítanokremičitanov možno z ²⁷Al MAS NMR spektier získať z kváziizotropných ²⁷Al chemických posunov a z údajov o veľkosti kvadrupólovej interakcie.

Mueller a spol [33] ako jedni z prvých autorov získali z ²⁷Al MAS NMR spektier informácie o štruktúre hlinitanov a hlinítanokremičitanov. Uzatvorili, že kvadrupólové interakcie v ²⁷Al spektrách nie sú citlivé na typ koordinácie. Lippmaa a spol. [34] zistili, že ²⁷Al chemické posuny pre q³(3Si) skupiny vo vrstevnatých hlinítanokremičitanoch sú približne o 10 ppm väčšie ako posuny nájdené pre q⁴(4Si) skupiny v hlinítanokremičitanoch s trojrozmernou zosietenou štruktúrou.

Najvýraznejší štruktúrny účinok na kváziizotropný ²⁷Al chemický posun v hlinítanoch i v hlinítokremičitanoch má koordinačné číslo atómov hliníka v AlO_n polyédri. Oblasti kváziizotropných ²⁷Al chemických posunov sú zosumarizované na obr. 5. Pre AlO₄ štruktúrne jednotky sa zistili chemické posuny od 50 do 80 ppm. Oktaedrické AlO₆ jednotky majú chemické posuny od -10 do 20 ppm [33, 34]. Chemické posuny od 30 do 40 ppm sú charakteristické pre pomerne zriedka sa vyskytujúce AlO₅ jednotky [33–36]. Tieto tri dobre oddelené oblasti chemických posunov umožňujú jednoznačne určiť koordinačné číslo AlO_n polyédrov prítomných v hlinítanokremičitanoch.



Obr. 5. Oblasti izotropných ^{29}Al chemických posunov v hlinitanových [$q^n(m\text{Al})$], hlinitanokremičitanových [$q^3(3\text{Si})$, $q^4(4\text{Si})$] a AlO_n polyédroch. $q^n(m\text{T})$ označuje tetraédricky koordinovaný hliník centrálnej $\text{Al}(\text{OT})_n(\text{O}^-)_{4-n}$ stavbej jednotky ($\text{T} = \text{Si}$). (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [22]).

Interpretácia malých zmien chemických posunov v rámci daných AlO_n polyédrov a ich korelácia so štruktúrnymi vlastnosťami hlinítokremičitanov je oveľa ťažšia a táto oblasť nie je zatiaľ podrobne preskúmaná. Mueller a spol. [37] pozorovali pre AlO_4 tetraédre prítomné v hlinítokremičitanoch a hlinítokremičitanoch zreteľné zmeny ^{27}Al chemických posunov v závislosti od kvality a kvantity TO_4 tetraédrov ($\text{T}=\text{Al}$, Si , P), resp. AlO_6 oktaédrov viazaných na študovaný ^{27}Al atóm. Tí istí autori však zistili v hlinítokremičitanoch rôzneho stupňa polykondenzácie iba nevýrazné rozdiely v ^{27}Al chemických posunoch pre AlO_4 tetraédre v závislosti od rôzneho počtu na nich viazaných TO_4 tetraédrov.

4.2 Kremičitanové a hlinitanokremičitanové sklá

Podrobné informácie o štruktúre skla možno obdržať použitím širokopásmovej, MAS a CP MAS NMR spektroskopie, a to najmä ^{29}Si jadier.

NMR štúdie skiel sa uskutočňujú už viac ako 30 rokov. V pionierskej práci Holzmana a spol. [38] v roku 1956 sú analyzované vlastnosti kremičitanových skiel pomocou klasickej širokopásmovej CW ^{29}Si NMR spektroskopie. V dôsledku nedostatočného rozlíšenia spektrálnych pásov nebolo možné charakterizovať kremičitanové sklá v zmysle distribúcie jednotlivých Q^n štruktúrnych jednotiek. Až zavedenie impulznej širokopásmovej ^{29}Si NMR techniky a najmä snímanie NMR spektier vysokého rozlíšenia pomocou techniky ^{29}Si MAS NMR, otvorilo široké možnosti štúdia a kvantitatívneho rozdelenia rôznych Q^n a $Q^n(m\text{Al})$ štruktúrnych jednotiek, prítomných v kremičitanových a hlinitanokremičitanových sklách. Tým sa vytvorila aj možnosť podrobne charakterizovať štruktúru skla v zmysle lokálneho okolia atómov kremíka.

Oblasti izotropných ^{27}Si chemických posunov, ktoré prislúchajú jednotlivým typom koordinácie atómov kremíka v skle, sú podstatne širšie v porovnaní s kryštalic-

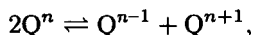
kými materiálmi podobného zloženia. ^{29}Si NMR píky skiel sú teda vo všeobecnosti široké a často nemajú žiadnu jemnú štruktúru. Tento jav je spôsobený variáciami veľkosti SiOT (kde $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) väzbových uhlov a dĺžky SiO väzbovej vzdialenosti v širokej škále chemicky ekvivalentných Q^n , resp. $\text{Q}^n(\text{mAl})$ štruktúrnych jednotiek. Ďalšou príčinou je značný prekryv píkov s malými rozdielmi chemických posunov, ktoré prislúchajú Q^n a $\text{Q}^n(\text{mAl})$ jednotkám s rôznym počtom SiO^- , SiO-Si a SiOAl väzieb. Aj napriek tejto nepríjemnej skutočnosti možno použitím ^{29}Si MAS NMR spektroskopie obdržať cenné informácie o štruktúre kremičitanových a hlinitanokremičitanových skiel.

Kremičitanové a alkalickokremičitanové sklá

Základnou stavebnou jednotkou kremičitanových skiel je SiO_4 tetraéder. Pritom každý kremík SiO_4 siete skla je vlastne stredom Q^4 štruktúrnej jednotky. ^{29}Si MAS NMR spektrá kremičitanových skiel tvoria jednoduchý, ale značne rozšírený pík [39–41], pričom rozšírenie NMR čiary poukazuje na značnú šírku distribúcie SiOSi väzbových uhlov v štruktúre skla a na prítomnosť Q^4 tetraédrických jednotiek s rozdielnym usporiadaním v druhej koordinačnej sfére (t.j. rozdielnym počtom mostíkových a nemosťkových atómov kyslíka). ^{29}Si MAS NMR, ktorá umožňuje určiť rozdelenie Q^n jednotiek v sklách, bola použitá na štúdium sodných [41, 42], litných [42–44] a draselných [45] kremičitanových skiel.

Na ilustráciu sú na obr. 6. uvedené ^{29}Si MAS NMR spektrá pre sériu sodnokremičitanových skiel s rôznym obsahom oxidu sodného [41]: a) Spektrum čistého kremenného skla, ktoré vykazuje len jeden pík prislúchajúci Q^4 jednotkám. b) Spektrum kremičitanového skla s obsahom 10 mol.% Na_2O , ktoré pozostáva s Q^4 a Q^3 píkov, c) Spektrum skla s 20 mol.% Na_2O , ktoré vykazuje dva píky približne rovnakej intenzity pre Q^4 a Q^3 jednotky. d) Spektrum skla s 30 mol.% Na_2O , ktoré pozostáva z jedného píku pre Q^3 jednotky. e) Spektrum skla s 50 mol.% Na_2O , kde sú prítomné najmä Q^2 jednotky. Kvantitatívne rozdelenie týchto Q^n jednotiek, ktoré možno obdržať pomocou dekonvolučnej analýzy prekrývajúcich sa píkov je na obr. 7. Zistila sa dobrá zhoda tohto rozdelenia s relatívnou koncentráciou Q^n jednotiek vypočítanou zo zloženia vzoriek. Analogické uzávery vyplynuli aj z prác [53, 54].

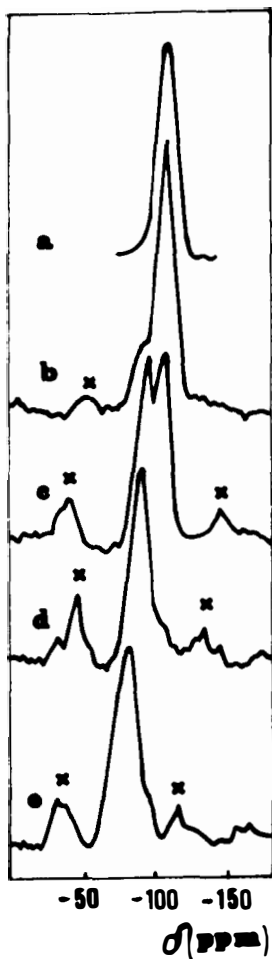
Analýza ^{29}Si MAS NMR spektier pozorovaných pre lítnokremičitanové [41, 42, 44] a draselnokremičitanové sklá [45] vedie k podobným výsledkom. Pre lítnokremičitanové sklá sa dekonvolučnou analýzou príslušných NMR spektier zistila koezistencia Q^4 , Q^3 a Q^2 štruktúrnych jednotiek. Pritom v niektorých týchto sklách sa pozorovala tiež malá prímes Q^1 a Q^0 jednotiek [44]. Objavenie sa viac ako dvoch rôznych Q^n jednotiek v binárnych sklách možno vysvetliť existenciou nasledujúcej rovnováhy



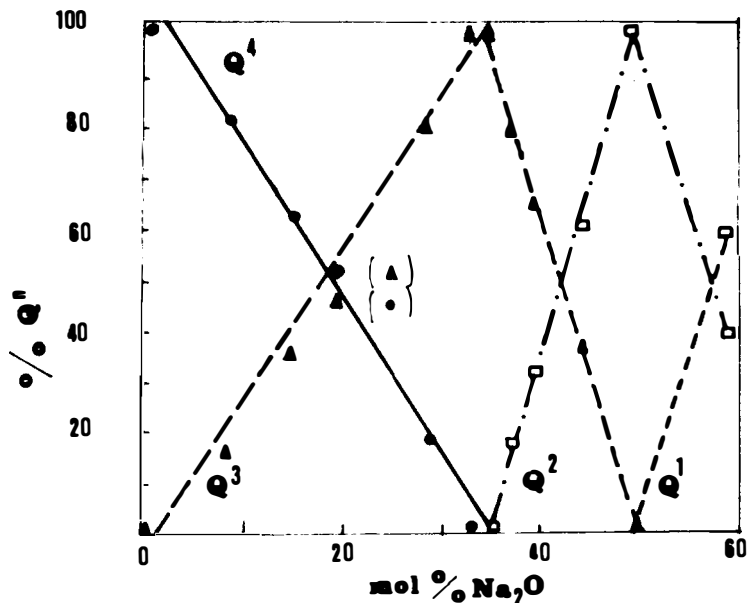
resp. spinodálnou separáciou lítnokremičitanových skiel, pri ktorej sa oddelia oblasti s vysokým a nízkym obsahom lítia.

Murdoch a spol. [39] zistili, že čím je väčšia polarizačná schopnosť katiónu, tým viacje môže tento katión porušiť štruktúru kremičitanovej siete a posunúť uvedenú rovnováhu doprava. Dupprea a spol. [46] zistili pre $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ sklá binárne rozdelenie Q^n jednotiek. Pre $\text{M}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ sklá ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) existuje takéto rozdelenie len pri nižších koncentráciách M_2O . Pri koncentrácii M_2O vyššej

ako 45 mol.% sú Q² jednotky destabilizované a celkové ²⁹Si MAS NMR spektrum pozostáva z troch prekrývajúcich sa píkov pre Q³, Q² a Q¹ jednotky.



Obr. 6. ²⁹Si MAS NMR spektrá kremičitanových a sodnokremičitanových skiel
a) Kremičitanové sklo, b) 10 mol% Na₂O, c) 20 mol% Na₂O,
d) 30 mol% Na₂O, e) 50 mol% Na₂O. Hviezdičky označujú píky, ktoré pochádzajú od rotácie vzorky.
(Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [22]).



Obr. 7. Kvantitatívne rozdelenie Q^n štruktúrnych jednotiek v sodno kremičitanových sklách v závislosti od ich zloženia. (Reproduced by permission of John Wiley & Sons, Ltd., from ref. [22]).

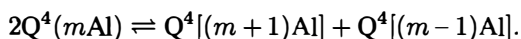
Pri porovnaní izotropných chemických posunov jednotlivých ^{29}Si MAS NMR píkov pre Q^n jednotky v rôznych kremičitanových sklách s posunmi príslušných pík v kryštalických kremičitanoch sa vo všeobecnosti nenašli podstatnejšie rozdiely [39, 42, 44]. Teda Q^n štruktúrne jednotky, ktoré boli nájdené v sklách existujú i v príslušných kryštalických materiáloch. Avšak väčšia šírka Q^n pík v sklách však poukazuje na väčšiu variáciu SiOSi väzbových uhlov v neusporiadanej štruktúre skiel. Ďalej sa pozorovala rozdielna veľkosť spinovo-mriežkového relaxačného času (T_1 pre jadro ^{29}Si v mikrokryštalickej a amorfnej oblasti čiastočne denitifikovaných lítokremičitanových skiel. V prvej oblasti bola hodnota T_1 rádovo sekundy, v druhej rádovo hodiny [47].

Hlinitanokremičitanové sklá

Štruktúra hlinitanokremičitanových skiel všeobecného zloženia $x\text{MO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ (kde M je dvojmocný kation) je podstatne komplikovanejšia v porovnaní s kremičitanovými sklami. V týchto sklách totiž možná náhrada SiO_4 tetraédra AlO_4 tetraédrom vedie k širokej škále rôznych štruktúrnych jednotiek. Pomerne široké ^{29}Si MAS NMR píky prislúchajúce rôznym $Q^4(m\text{Al})$ jednotkám sa navzájom prekrývajú vďaka distribúcii SiOT väzbových uhlov. Preto sa v ^{29}Si MAS NMR spektre pozorujú pásy bez rozlíšiteľnej jemnej štruktúry.

Engelhardt a spol. [48] odvodili podrobný štruktúrny model opisujúci hlinitano-kremičitanové sklá v zmysle $Q^n(mAl)$ stavebných jednotiek, ktorých negatívne náboje sú kompenzované kovovými kationmi. V tomto modeli definovali celkový súbor pätnástich rôznych $Q^n(mAl)$ jednotiek pre $n \in (0, 4)$ a $m \in (0, n)$. Zistili, že typ a kvantitatívne rozdelenie $Q^n(mAl)$ jednotiek prítomných v hlinitano-kremičitanových sklách možno určiť z ich chemického zloženia. A to na základe nasledujúcich predpokladov: 1. V študovanom skle sú prítomné len $Q^n(mAl)$, $Q^{n+1}(mAl)$ a $Q^{n-1}(mAl)$ jednotky. 2. Tetraédrický hliník je prednostne substituovaný v najviac zosieťovanej Q^n jednotke. 3. V oblasti zloženia pre $MO \geq Al_2O_3 \leq 0.5 SiO_2$ sú všetky hliníky tetraédricky viazané v hlinitano-kremičitanovej sieti. 4. Platí Loewensteinov zákon. Tento $Q^n(mAl)$ distribučný model autori aplikovali na interpretáciu ^{29}Si MAS NMR spektier rozsiahlej série vápenato hlinitano-kremičitanových skiel zo sústavy $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

^{29}Si MAS NMR spektrá hlinitano-kremičitanových skiel, ktorých sieť je tvorená len $Q^4(mAl)$ jednotkami boli analyzované v prácach [48–50]. Zistilo sa, že rozdelenie hliníka medzi rôzne $Q^4(mAl)$ jednotky závisí najmä na pomere Si/Al, ale môže byť tiež pozmenené v zmysle rovnováhy [51]:



Murdoch a spol. [39] z analýzy rastu šírky NMR píkov pre sklá $KAlSi_3O_8$ (šírka čiary 17,3 ppm), $NaAlSi_3O_8$ (šírka 18,0 ppm) a $Ca_{0.5}AlSi_3O_8$ (šírka 22,3 ppm) usúdili, že vyššie uvedená rovnováha sa posúva doprava s rastom polarizačnej schopnosti kationov.

Účinok viacerých kationov na tvar ^{29}Si MAS NMR spektier hlinitano-kremičitanových skiel rôzneho zloženia študovali tiež Nofz a spol. [52]. Potvrdili, že šírka NMR čiary sa zväčšuje a píky sa posúvajú do oblasti nižšieho chemického posunu v závislosti od elektronegativity kationov v poradí $Na < Li < Ca < Mg$.

^{27}Al MAS NMR spektrá hlinitano-kremičitanových skiel majú vo všeobecnosti široké píky s chemickým posunom v oblasti od 50 do 75 ppm, ktoré zodpovedajú AlO_4 tetraédrom. V niektorých vápenatohlinitano-kremičitanových sklách s pomerom $Al_2O_3/CaO > 1$ sa pozoroval ďalší pík s chemickým posunom od -3 do $+10$ ppm, ktorý poukazuje na prítomnosť AlO_6 oktaédrov [48]. Kvantitatívne štúdiá ukázali, že v ^{27}Al MAS NMR spektrách skiel nie je zahrnutý všetok hliník prítomný vo vzorke. V extrémnom prípade až 90 % celkového obsahu hliníka v skle neprispieva k intenzite ^{27}Al NMR spektier [49, 51, 53–55]. Táto skutočnosť naznačuje, že väčšina atómov hliníka sa nachádza vo vysoko neusporiadanom okolí, ktorého ^{27}Al MAS NMR čiary sú pôsobením silných kvadrupólových interakcií rozšírené ďaleko za možnosti ich detekcie.

Ohtani a spol. [56] študovali ^{27}Al MAS NMR spektrá albitových skiel obdržaných prudkým ochladením taveniny pod rôznym tlakom. Pri tlaku do 3 kPa tieto spektrá obsahovali len píky tetraédricky koordinovaného hliníka s chemickým posunom 58 ppm. Pri tlaku 6 kPa sa objavil široký pík oktaédricky koordinovaného hliníka (pri -16 ppm), ktorého intenzita vzrástla v spektrách vzoriek schladených pri tlaku 8 kPa. Z tejto skutočnosti vyplýva, že aplikáciou vysokého tlaku sa mení koordinačné číslo časti hliníka prítomného vo vzorke skla. Stebbins a spol. [57] analyzovali ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR spektrá tavenín kremičitanov a hlinitokremičitanov pri teplotách do 1300 °C. Zistili, že ^{29}Si chemické posuny príslušných píkov pre $Na_2Si_4O_3$, $Na_2Si_2O_5$ a $NaAlSi_2O_6$ sklá sú väčšie v kvapalnej tavenine ako v príslušných sklách, resp. kryštalickej fáze.

Štúdium štruktúry skiel pomocou ďalších NMR aktívnych jadier

Dôležitý prvok, ktorý sa vyskytuje vo všetkých SiO_n i AlO_n polyédroch je kyslík. Jeho NMR aktívny izotop ^{17}O má veľmi nízky prirodzený výskyt a kvadrupólový moment. Aj napriek tomu, že ^{17}O NMR poskytuje málo intenzívne a značne rozšírené píky, existuje niekoľko pozoruhodných štúdií štruktúry skiel pomocou tejto techniky napr. [58, 59].

Tiež väčšina katiónov prítomných v sklách (napr. Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, La, Tl, Pt) má NMR aktívne izotopy. Niektoré z nich sa úspešne využívajú na NMR štúdie štruktúry skiel (napr. ^7Li [60], ^{23}Na [41, 61, 62], ^{203}Tl a ^{205}Tl [63, 64]).

Organické látky (resp. ich zvyšky) obsiahnuté v sklách možno študovať ^1H a najmä ^{13}C NMR. Prítomnosť a rozdelenie koncových $-\text{OH}$ skupín v skle sa analyzuje čiastočne ^1H NMR spektroskopiou a najmä pomocou ($^1\text{H}-^{29}\text{Si}$) CP MAS techniky.

Kremík alebo hliník v tetraédrickej sieťovej štruktúre skla možno izomorfne nahraďovať viacerými prvkami, napr. B, P, Ga, Ge, Be, Fe, Cr, Mg. Väčšina z nich má NMR aktívne izotopy, ktoré sa dajú použiť na štúdium štruktúry skiel a rozdelenia príslušných atómov týchto prvkov v sklách. V tejto oblasti sa široko využívajú najmä bór (má dva NMR aktívne izotopy ^{10}B a ^{11}B) a fosfor (^{31}P). V prípade štúdia takýchto binárnych, resp. ternárnych skiel sa zväčša využívajú údaje získané analýzou spektier viacerých v skle prítomných NMR aktívnych jadier (pozri napr. práce [59–67]).

^{11}B jadrá majú z hľadiska NMR spektroskopie podobné vlastnosti ako jadrá ^{27}Al . Ich kvadrupólový moment spôsobuje rozšírenie píkov a to najmä v prípade, keď je atóm bóru lokalizovaný v silne asymetrickom okolí. Citlivosť ^{11}B NMR spektroskopie je pomerne vysoká. Relaxácie v tuhej fáze sú dostatočne rýchle a zosnímané NMR spektrá majú dobrý pomer signál/šum.

Začiatky ^{11}B NMR štúdií skiel siahajú do roku 1958, kedy Silver a Bray [68] identifikovali pomocou klasickej širokopásmovej ^{11}B CW NMR spektroskopie planárne a tetraédrické jednotky bóru v alkalickoboritom skle. Bray, Mueller-Wartmuth a spol. [69–72] podrobne rozpracovali použitie širokopásmovej ^{11}B NMR techniky pri výskume štruktúry boritanových a boritanokremičitanových skiel. Prediskutovali tiež vplyv kvadrupólovej interakcie a anizotropie chemického posunu na širokopásmové ^{11}B NMR spektrá. Štúdium štruktúry skiel touto technikou však vyžaduje vypracovanie štruktúrneho modelu založeného na výsledkoch počítačových simulácií [77–79]. Analýzou širokopásmových ^{11}B NMR spektier boritanokremičitanových skiel sa zistilo, že 90 % bóru je v týchto sklách v trigonálnej koordinácii. Ďalšie využitie širokopásmovej ^{11}B NMR techniky na štúdium štruktúry a vlastností boritanových skiel ilustrujú napr. práce [73–76].

V boritanových sklách sa môže bór vyskytovať okrem trigonálnej (BO_3), tiež v tetraédrickej (BO_4) koordinácii. V ^{11}B MAS NMR spektrách prislúcha tetraédrickému bóru relatívne úzky singlet a trigonálnemu bóru dublet (ide o zvyšok kvadrupóloveho dubletu, v dôsledku nedostatočného odstránenia kvadrupólovej interakcie). Oblasť ^{11}B chemických posunov je pomerne úzka a singlet BO_4 štruktúrnych jednotiek sa často prekrýva s kvadrupólovým dubletom BO_3 jednotiek [80].

Fyfe a spol. [81] študovali ^{11}B MAS NMR spektroskopiou boritanokremičitanové sklá s rôznym pomerom trigonálne a tetraédricky koordinovaných jednotiek bóru. V ^{11}B spektrách vzoriek, ktoré obsahovali BO_4 jednotky, pozorovali ostrý singlet pri chemickom posune 0 ppm. V spektrách skiel, ktoré obsahovali najmä

BO₃ štruktúrne jednotky, zistili charakteristický dublet s maximami 0 a 10 ppm. Tento dublet sa čiastočne prekrýval so singletom zo zvyšných BO₄ jednotiek. Spektrá skiel, ktoré obsahovali rôzne množstvá BO₃ a BO₄ jednotiek, boli superpozíciou vyššie uvedených extrémnych prípadov. Z týchto spektier potom možno určiť pomocou dekonvolučnej analýzy relatívny pomer BO₃ a BO₄ jednotiek v skle.

Jadro ¹⁰B má 19,58 % prirodzený výskyt, $I = 3/2$ a kvadrupólový moment. Na NMR štúdium štruktúry skiel sa využíva pomerne zriedka. ¹⁰B a ¹¹B NMR spektroskopiu študovali B₂O₃ sklá napr. Jelisson a spol. [82].

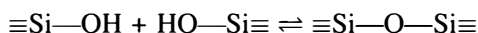
Ďalším dôležitým prvkom, ktorý môžu sklá obsahovať, je fosfor. Douglass a spol. [83] analyzovali ³¹P MAS NMR spektrá fosforečnanokremičitanových skiel. Zistili, že fosfor je v týchto sklách koordinovaný jedným nemostíkovým a tromi mostíkovými kyslíkmi. V kremičitanovej sieti bol fosfor rozložený rovnomerne a nevytváral zhľuky. Villa a spol. [84] študovali ³¹P MAS NMR spektroskopiou skupinu boritanofosforečnanových skiel. Zistili, že ³¹P spektrá pozostávajú z niekoľkých relatívne širokých pík, ktoré prislúchajú rôznym typom PO₄ tetraédrov. Tian a Pan [85] analyzovali lítboritanokremičitanové sklá pomocou ¹¹B a ³¹P NMR spektroskopie. Dospeli k záveru, že tieto sklá obsahujú boritanofosforečnanové subjednotky, ktoré sa skladajú z PO₄ jednotky (s jednou P=O väzbou) a BO₄ jednotky. Pritom tieto tetraédrické jednotky sú spolu viazané atómami kyslíka.

Podrobnejšie informácie o problematike NMR spektroskopie skla čitateľ nájde v príslušných monografiách [7, 25, 74], resp. prehľadných článkoch [27, 68, 86, 87].

4. 3. NMR spektroskopie sál-gél procesu

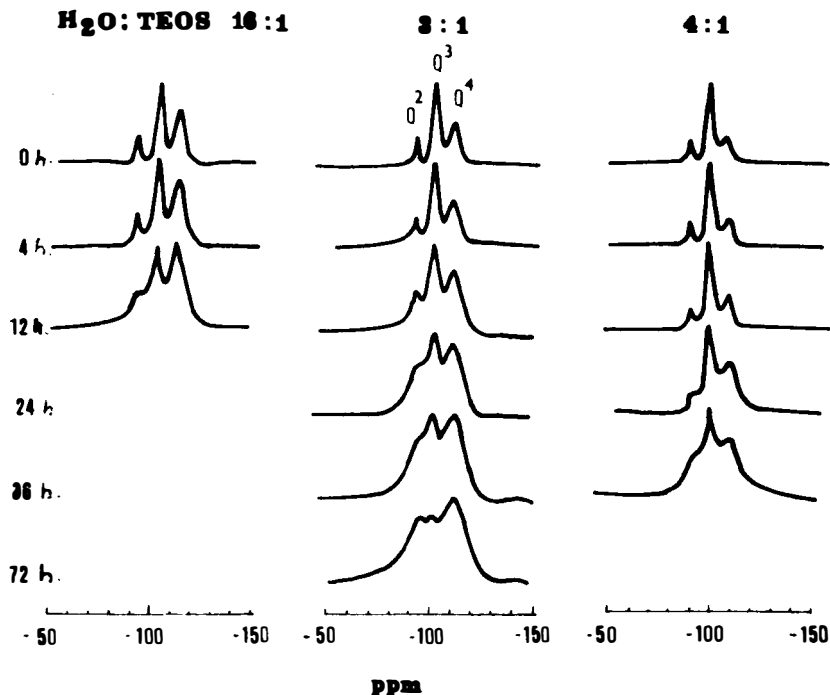
Jednotlivé štádiá hydrolyzných a polykondenzačných reakcií prebiehajúcich počas sál-gél procesu študovali pomocou NMR spektroskopie viacerí autori (pozri napr. prehľad [1]). Vďaka tejto technike sa v kvapalnej fáze získali cenné informácie o štruktúre vznikajúcich medziproduktov a mnohé podrobnosti o ich kinetike. Väčšina z týchto autorov však nepokračovala v analýze ďalších štádií sál-gél procesu; t.j. fáze, keď vzorka začala počas prechodu sálu na gél strácať svoje kvapalné vlastnosti [88]. V tejto časti sa demonštrujú možnosti použitia NMR spektroskopie na analýzu procesov gelácie, zrenia, sušenia a vypaľovania anorganických gélov.

Scherer [89] študoval ²⁹Si NMR a Ramanovou spektroskopiou SiO₂ gély pripravené hydrolyzou a polykondenzáciou alkoxidov kremíka. Zistil, že s postupom procesu gelácie sa zvyšuje počet Si—O—Si väzieb vo výslednom géle. Ďalej zistili, že tiež v tejto fáze prebiehajú polykondenzačné reakcie typu



a to v dôsledku vysokej koncentrácie SiOH skupín. Cenné informácie o procese polykondenzácie gélov v závislosti od parametrov tepelného spracovania poskytuje ²⁹Si MAS a CP MAS NMR spektroskopie. Tieto techniky možno úspešne použiť i na štúdium lokálneho okolia kremíkov v amorfných SiO₂ géloch [90]. Jedni z prvých autorov, ktorí analyzovali pomocou ²⁹Si MAS a CP MAS NMR spektroskopie povrch SiO₂ gélov v rôznych štádiách dehydratácie a rehydratácie, boli Sindorf a Maciel [91].

Vega a Scherer [88] študovali SiO₂ gély pripravené hydrolyzou a polykondenzáciou zmesi tetraoxidu kremičitého (TEOS), etanol, voda a HCl v závislosti od molárneho pomeru voda/TEOS. Použitím impulznej širokopásmovej ²⁹Si NMR, ¹H



Obr. 8. Širokopásmové ^{29}Si NMR spektrá (bez rotácie vzorky) SiO_2 gélov pripravených z uvažovaných sústav s rôznym obsahom vody. Molárne pomery $\text{TEOS} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$ sú $1 : 4 : W : 0.01$, kde $W = 4, 8, 16$.
(Reproduced by permission of Elsevier Science Publishers, from ref. [89]).

MAS a ^{29}Si MAS NMR techník monitorovali chemickú evolúciu vyššie uvedenej reakčnej zmesi počas gelácie, zrenia a sušenia. Na ilustráciu sú na obr. 8. uvedené širokopásmové ^{29}Si NMR spektrá snímané v rôznych časových intervaloch vývoja SiO_2 gélu. Jednotlivé píky v spektre prislúchajú Q^2 , Q^3 a Q^4 štruktúrnym jednotkám. Zo spektier vidno, že stupeň zosieťovania je väčší v géloch pripravených s väčším množstvom vody. Pritom relatívne zastúpenie Q^3 a Q^4 jednotiek rastie s časom gelácie. Uvedené ^{29}Si NMR spektrá ilustrujú proces zrenia SiO_2 gélu. Z výsledkov ^1H MAS NMR štúdií procesu sušenia gélov vyplynulo, že aj ten najsuchší gél obsahuje približne jednu SiOH väzbu na dva atómy kremíka. Analýza ^1H MAS NMR spektier potvrdila, že dynamický stav protónov koreluje so zvýšeným obsahom vody v suchých géloch. Vyššie uvedení autori ďalej zistili, že ^1H MAS NMR možno úspešne použiť tiež na štúdium vlastností chemicky odlišných hydroxylových skupín.

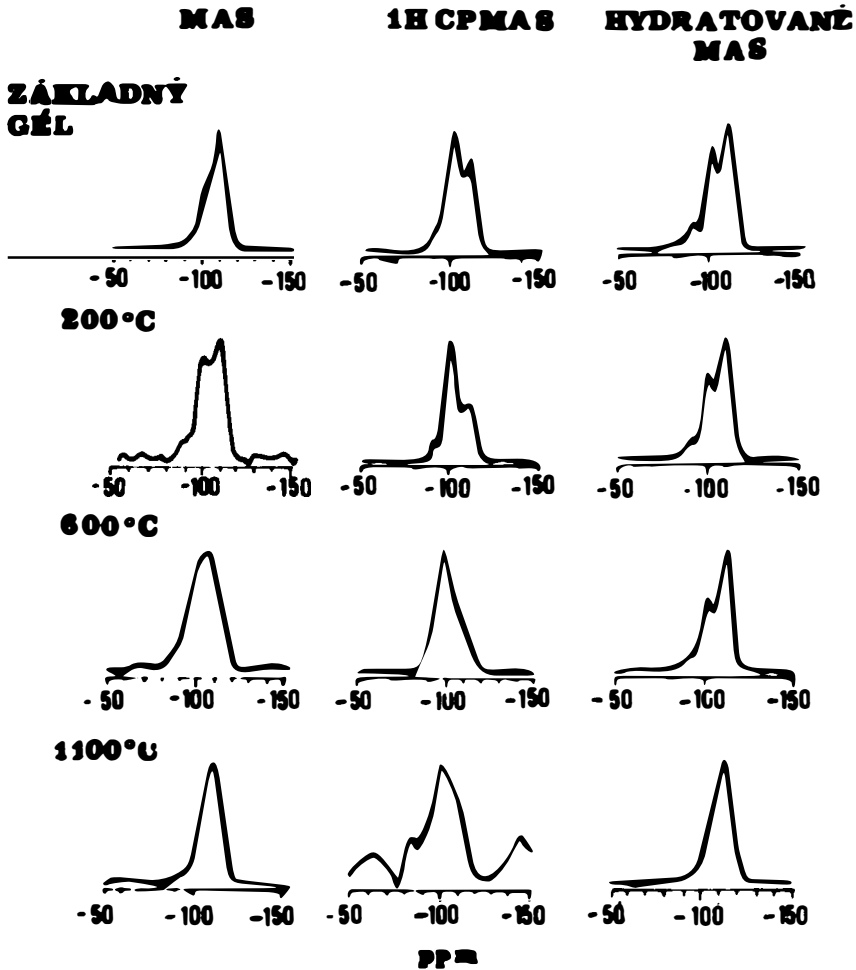
Brinker a spol. [90] študovali ^{29}Si MAS a CP MAS NMR spektroskopiou porézne amorfné kremičitany pripravené sál-gél metódou. SiO_2 gély sušili pri 50°C a vypaľovali pri teplote od 200°C do 1100°C . Prvý súbor spektier zosníмали z gélov,

ktoré boli po vypálení umiestnené v striktno suchých podmienkach. Druhý súbor bol z gélov, ktoré boli po vypálení umiestnené 24 hodín v prostredí so 100%-nou vlhkosťou. ^{29}Si MAS a CP MAS spektrá týchto súborov gélov sú uvedené na obr. 9. V prezentovaných spektrách zosnímaných pre základné gély (boli sušené pri 50°C), vypaľované gély pri 200°C a rehydratované gély (boli vypaľované pri 200 a 300°C) vidno tri hlavné píky s chemickým posunom -91 , -101 a -110 ppm, ktoré prislúchajú k Q^2 , Q^3 a Q^4 štruktúrnym jednotkám. Pritom ku Q^2 a Q^3 jednotkám sú naviazané OH skupiny. To je zrejmé z CP MAS spektier, v ktorých v porovnaní s MAS spektrami sa intenzita pík Q^2 a Q^3 jednotiek zvýšila a intenzita pík Q^4 jednotiek znížila [7, 91].

Z ^{29}Si MAS NMR štúdií kryštalických kremičitanov o známej štruktúre sa zistila lineárna závislosť ^{29}Si chemického posunu Q^4 štruktúrnych jednotiek a väzbového uhla ϕ , (kde ϕ je priemerná hodnota štyroch Si—O—Si uhlov pre túto Q^4 jednotku) [92].

Brinker a spol. [90] ďalej zistili, že chemickému posunu od -110 do -111 ppm pre Q^4 jednotky v študovaných géloch prislúcha väzbový uhol ϕ od 147° do 149° . Táto hodnota sa veľmi neodlišuje od veľkosti uhla ϕ v konvenčne pripravených a-SiO₂ materiáloch, kde $\phi = 151^\circ$ [7]. Teda priemerné okolie kremika viazaného v Q^4 jednotkách, v géloch sušených pri 50°C , vypaľovaných pri 200°C a pri všetkých rehydratovaných vzorkách je v prvom priblížení rovnaké ako v a-SiO₂. ^{29}Si MAS spektrá gélov vypaľovaných pri 600°C sa odlišujú. Nemajú rozlíšené píky, ktoré prislúchajú Q^3 a Q^4 jednotkám. Tiež sa zvýšila intenzita centrálného píku pri chemickom posune -107 ppm. Tomu zodpovedá hodnota väzbového uhla pre Q^4 jednotky $\phi = 142^\circ$. Ďalší pík pri posune -105 ppm prislúcha ku Q^4 jednotkám s nízkou hodnotou $\phi = 138^\circ$. V tejto oblasti chemického posunu v CP MAS spektrách gélov vypaľovaných pri 600°C sa intenzita uvedeného píku nezvýšila. To potvrdzuje správnosť jeho priradenia ku Q^4 jednotkám. Vystavenie gélov vypálených pri 600°C vodným parám, znížilo chemický posun tohto Q^4 píku späť k jeho pôvodnej hodnote zistenej vo vzorkách gélov sušených pri 50°C , resp. vypálených pri 200°C . Vypaľovanie vzoriek gélu pri 1100°C spevňuje jeho štruktúru. Pritom sa znižuje plocha povrchu gélu a odstráni sa väčšina SiOH skupín. V ^{29}Si MAS NMR spektre tejto vzorky sa nachádza Q^4 pík pri chemickom posune -111 ppm. Tomu zodpovedá $\phi = 149^\circ$. V CP MAS spektre gélu majú píky pre Q^2 a Q^3 jednotky veľmi nízku intenzitu. To je v zhode s nízkou koncentráciou SiOH skupín v tejto vzorke. Spektrá gélu vypáleného pri 1100°C a vystaveného 100% vlhkosti sa nezmenili. Táto skutočnosť poukazuje na plochu povrchu gélu, nedostatočnú k jeho rehydratácii.

Grimmer a spol. [93] študovali ^{29}Si MAS a CP MAS NMR spektroskopiou vplyv formamidu na vlastnosti SiO₂ gélov pripravených kyslou hydrolyzou a polykondenzáciou TEOSu. Sústredili sa na fázu sušenia a vypaľovania týchto gélov pri teplotách od 200°C do 900°C . Analýza ^{29}Si MAS NMR spektier ukázala, že v géle sú zastúpené najmä Q^3 a Q^4 štruktúrne jednotky. Priebeh procesu polykondenzácie gélu pri jeho tepelnom spracovaní zobrazili pomocou intenzity pík Q^4 skupín. Zistili, že intenzita Q^4 pík vzrástla pri teplote výpalu 200°C z 75 % celkového obsahu Si na 90 % pri teplote výpalu 900°C . Vyhodnotením CP MAS NMR spektier sa zistilo, že vo všetkých štádiách tepelného spracovania gélu existuje malé množstvo Q^2 štruktúrnych jednotiek. Potvrdili, že reakčná zmes, ktorá obsahovala formamid, má teplotu prechodu gél-sklo vyššiu v porovnaní s teplotou prechodu zmesi, ktorá túto látku neobsahovala.



Obr. 9. ^{29}Si MAS a CP MAS NMR spektrá SiO_2 gélov po teplotnom spracovaní od 50°C do 1100°C . MAS spektrá hydratovaných vzoriek boli snímané po 24-hodinovom vystavení pôvodných gélov 100% vodným parám pri 25°C .
(Reproduced by permission of Elsevier Science Publishers, from ref. [90]).

Sugahara a spol. [94] analyzovali pomocou ^{11}B , ^{29}Si MAS a CP MAS NMR spektroskopie hydrolyznú a polykondenzačnú reakciu v zmesi, ktorá obsahovala $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ a polyakrylonitril. Pritom sa zamerali najmä na detekciu možného vzniku Si—O—B väzieb pomocou NMR a infračervenej spek-

troskopie. Zistili, že väčšina bóru v sóle i géle bola pravdepodobne vo forme $B(OH)_3$ a $Si-O-B$ väzby sa nevytvorili. Túto skutočnosť demonštrujú aj výsledky štúdií Irvina a spol [95], ktorí zistili ^{29}Si a ^{11}B NMR a infračervenou spektroskopiou, že počas hydrolyzy a polykondenzácie tetraetoxidu kremičitého (TEOS), resp. tetrametoxidu kremičitého (TMOS) s trimetylborátom vzniká len nepatrné množstvo $B-O-Si$ väzieb. Z analýzy infračervených spektier Irvin a spol. [95] prišli k záveru, že tieto väzby vznikajú až v štádiách vypaľovania vysušeného gélu.

5. ZÁVER

Predkladaný prehľadný článok sumarizuje najdôležitejšie výsledky získané pri štúdiách štruktúry kremičitanov a hlinítokremičitanov NMR spektroskopiou tuhej fázy.

Oblasť využitia NMR spektroskopie v tuhej fáze je rozsiahla. Zahrňuje klasické širokopásmové CW NMR techniky a impulzné širokopásmové NMR techniky, ďalej MAS a CP MAS NMR techniky, ktoré poskytujú spektrá vysokého rozlíšenia. Kombináciou týchto techník možno získať cenné informácie o štruktúre skla.

V poslednom období vzrástol význam aplikácií metódy sól-gél v oblasti prípravy skelných a keramických materiálov so špeciálnymi vlastnosťami. Štruktúra a vlastnosti výsledných produktov pritom silne závisia od podmienok ich prípravy. Z tohto dôvodu autori venovali značnú pozornosť aplikáciám NMR spektroskopie tuhej fázy pri štúdiách procesov gelácie, zrenia, sušenia a vypaľovania anorganických materiálov.

Pre značnú šírku tejto oblasti nebolo možné vyššie uvedenú problematiku prezentovať vyčerpávajúcim spôsobom. Preto je článok orientovaný najmä na základné práce v tejto oblasti, aby mohol poskytnúť pracovníkovi v sklárskom priemysle ucelený obraz o možnostiach použitia NMR spektroskopie tuhej fázy. Trendy naznačujú, že tejto technike patrí budúcnosť.

Literatúra

- [1] Mazúr M., Pelikán P., Valko M., Mlynárik V., Plško A., Liška M., Hulínová H.: *Ceramics-Silikáty* (in press).
- [2] Bloch F.: *Phys. Rev.*, 70, 460, (1946).
- [3] Pyke G. E.: *J. Phys. Chem.*, 16, 327, (1948).
- [4] Abragam A.: *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [5] Slichter C. P.: *Principles of magnetic resonance*. Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [6] Mehring M.: *High resolution NMR spectroscopy in solids*. Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [7] Fyfe C. A.: *Solid state NMR for chemists*. C.F.C. Press, Guelph, 1983.
- [8] Haeberlen Q.: *High resolution NMR in solids*. – Selective averaging. Academic Press, New York, 1976.
- [9] Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G.: *Nature*, 182, 1659, (1958).
- [10] Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G.: *Nature*, 183, 1802, (1959).
- [11] Lowe J. J.: *Phys. Rev. Lett.*, 2, 285, (1959).
- [12] Wangh J. S., Huber L. M., Haeberlen V.: *Phys. Rev. Lett.*, 20, 180, (1968).
- [13] Haeberlen V., Wangh J. S.: *Phys. Rev.*, 175, 453, (1968).
- [14] Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S.: *Chem. Phys. Lett.*, 15, 373, (1972).
- [15] Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S.: *Chem. Phys.*, 56, 1776, (1972).
- [16] Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S.: *Chem. Phys.*, 59, 569, (1973).
- [17] Hartmann S. R., Hahn E. L.: *Phys. Rev.*, 128, 2042, (1962).
- [18] Loewenstein W.: *Am. Mineral.*, 39, 92, (1954).
- [19] Engelhardt G., Jancke H., Hoebbel D., Wieker W.: *Z. Chem.*, 14, 109, (1974).
- [20] Lieban F.: *Structural Chemistry of Silicates*. Springer Verlag, Berlin, 1985.

- [21] Gibby M. G., Pines A., Waugh J. S.: *J. Amer. Chem. Soc.*, *94*, 6231, (1972).
- [22] Engelhardt G., Michel D.: *High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [23] Lippmaa E. T., Alla M. A., Pekk T. J., Engelhardt G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, *100*, 1929, (1978).
- [24] Lippmaa E., Mági M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer E.: *J. Am. Chem. Soc.*, *102*, 4889, (1980).
- [25] Engelhardt G., Hoebbel D., Tarmak M., Samoson A., Lippmaa E.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *484*, 22, (1982).
- [26] Mági M., Lippmaa E., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A. R.: *J. Phys. Chem.*, *88*, 1518, (1984).
- [27] Oldfield E., Kirkpatrick R. J.: *Science*, *227*, 1537, (1985).
- [28] Engelhardt G., Lohse U., Lippmaa E., Tarmak M., Mági M.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *48*, 49, (1981).
- [29] Sanz J., Serratoza J. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, *106*, 4790, (1984).
- [30] Mariég M., Waugh J. S.: *J. Chem. Phys.*, *70*, 3300, (1979).
- [31] Kundla E., Samoson A., Lippmaa E.: *Chem. Phys. Lett.*, *83*, 229, (1981).
- [32] Samoson A., Kundla E., Lippmaa E.: *J. Mag. Res.*, *49*, 350, (1982).
- [33] Müller D., Gessner W., Behrens H. J., Scheler G.: *Chem. Phys. Lett.*, *79*, 59, (1981).
- [34] Lippmaa E., Samoson A., Mági M.: *J. Am. Chem. Soc.* *108*, 1730, (1986).
- [35] Alemany L. B., Kirker G. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, *108*, 6158, (1976).
- [36] Cruickshank M. C., Dent-Glasser L. S., Barri S. A. I., Poplett J. F.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 23 (1986).
- [37] Mueller D., Gessner W., Samoson A., Lippmaa E., Scheller G.: *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1277, (1986).
- [38] Holzman G. R., Lauterbur P. C., Anderson J. H., Koth N.: *J. Chem. Phys.*, *25*, 172, (1956).
- [39] Mudoch J. B., Stebbins J. F., Carmichael I. S. E.: *Am. Mineral.*, *70*, 332, (1985).
- [40] Dupree R., Pettifer R. M.: *Nature (London)*, 308, 523, (1974).
- [41] Dupree R., Holland D., McMillan P. W., Pettifer R. F.: *J. Non-Cryst. Solids*, *68*, 399, (1984).
- [42] Grimmer A. R., Mági M., Háhnert M., Stade H., Samoson A., Wieker W., Lippmaa E.: *Phys. Chem. Glasses*, *25*, 105, (1984).
- [43] Sevary U., Rao K. J., Rao C. N. R., Klinowski J., Thomas J. M.: *Chem. Phys. Lett.*, *114*, 24, (1985).
- [44] Schramm C. M., de Jong B. H. W. S., Parziale V. E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, *106*, 4396, (1984).
- [45] Grimmer A. R., Müller W.: *Monatsh. Chem.*, *117*, 799, (1986).
- [46] Dupree R., Holland D., Williams D. S.: *J. Phys. (Paris)*, *46*, C8-119, (1985).
- [47] Rao C. N. R., Thomas J. M., Klinovski J., Selvaray U., Rao K. J., Millward G. R., Randas S.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *14*, 61, (1985).
- [48] Engelhardt G., Nofz M., Forkel K., Wihsmann F. C., Mági M., Samoson A., Lippmaa E.: *Chem. Glasses*, *26*, 157, (1985).
- [49] Kirkpatrick R. J., Kingsey R. A., Smith K. A., Henderson D. M., Oldfield E.: *Am. Mineral.*, *70*, 106, (1985).
- [50] de Jong B. H. W. S., Schramm C. M., Parziale V. E.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, *48*, 2619, (1984).
- [51] McMillan B. C., Piriou B., Navrotsky A.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, *46*, 2021, (1982).
- [52] Nofz M., Engelhardt G., Wihsmann F. G., Forkel K., Mági M., Lippmaa E.: *Z. Chem.* *26*, 221, (1986).
- [53] de Jong B. H. W. S., Schramm C. M., Parziale V. E.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, *47*, 1223, (1983).
- [54] Hallas E., Haubenreisser U., Háhnert M., Müller D.: *Glastechn. Ber.*, *56*, 63, (1983).
- [55] Hallas E., Háhnert M.: *Cryst. Res. Technol.*, *20*, K25, (1985).
- [56] Ohtani E., Taulle F., Angell C. A.: *Nature (London)*, 314, 78, (1985).
- [57] Stebbins J. F., Murdoch J. B., Schneider E., Carmichael I. S. E., Pines A.: *Nature (London)*, 314, 78, (1985).
- [58] Jellison G. E., Panel L. W., Bray P. J., Rouse G. B.: *J. Chem. Phys.*, *66*, 802, (1977).
- [59] Bunker B. C., Tallant D. R., Kirkpatrick R. J., Turner G. C.: *Phys. Chem. Glasses*, *31*, 30, (1990).
- [60] Eckert H., Zhang Z., Kennedy J. H.: *J. Non-Cryst. Solids*, *107*, 271, (1990).
- [61] Oestrike R., Yang W. H., Kirkpatrick R. J., Herrig R. L., Navrotsky A., Monter B.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, *51*, 2199, (1987).
- [62] Muzel B. D., Müller-Warmuth W., Dutz H.: *Phys. Chem. Glasses*, *15*, 154, (1974).
- [63] Eckert H., Müller-Warmuth W.: *J. Non-Cryst. Solids*, *70*, 199, (1985).
- [64] Eckert H., Müller-Warmuth W., Krebs B.: *J. Non-Cryst. Solids*, *65*, 53, (1984).
- [65] Gresh R., Müller-Warmuth W.: *J. Non-Cryst. Solids*, *21*, 31, (1976).

- [66] Kbayashi K., Okuma H.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59, 354, (1976).
- [67] Bray P. J., Holupka E. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 71, 411, (1985).
- [68] Silver A. H., Bray P. J.: *J. Chem. Phys.*, 29, 984, (1958).
- [69] Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96, 45, (1987).
- [70] Silver A. H., Bray P. J.: *J. Chem. Phys.*, 29, 984, (1958).
- [71] Bray P. J., Edwards J. O., O'Keefe J. G., Ross V. F., Tatsuzaki I.: *J. Chem. Phys.*, 35, 435, (1961).
- [72] Mueller-Wartmuth W.: *Glastechn. Ber.*, 38, 121, (1965).
- [73] Rubinstein M.: *Phys. Rev.* 14, 2778, (1976).
- [74] Wong J., Angel C. A.: *Glass structure by spectroscopy*. Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
- [75] France P. W., Wadsworth H.: *J. Magn. Resonance*, 49, 48, (1982).
- [76] Bucholtz F., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 54, 43, (1983).
- [77] Zhong J., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 84, 17, (1986).
- [78] Yun Y. H., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 27, 363, (1978).
- [79] Jellison G. E., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 29, 187, (1978).
- [80] Fyfe C. A., Gobbi G. C., Hartman J. S., Lenhinski R. E., O'Brien J. H., Beange E. R., Smith M. A. R.: *J. Mag. Res.*, 47, 168, (1982).
- [81] Fyfe C. A., Beml L., Clark H. C., Dawis J. A., Gobi G. C., Hartman J. S., Hayes P. J., Wasilyshyn R. F.: *Adv. Chem. Ser.* 211, 405, (1983).
- [82] Jellison G. E., Panel L. W., Bray P. J., Rouse G. B.: *J. Chem. Phys.*, 66, 802, (1977).
- [83] Douglass D. C., Duncan T. M., Waller K. G., Csencsits R.: *J. Appl. Phys.*, 58, 197, (1985).
- [84] Villa M., Scaglietti M., Chiodelli G.: *J. Non-Cryst. Solids*, 94, 101, (1987).
- [85] Tian F., Pan L.: *J. Non-Cryst. Solids*, 112, 142, (1989).
- [86] Turner G. L., Kirkpatrick R. J., Risbud S. H., Oldfield E.: *Am. Ceram. Bull.*, 66, 656, (1987).
- [87] Oestrike R., Kirkpatrick R. J.: *Amer. Mineral.*, 72, 534, (1988).
- [88] Vega A. J., Schrerer G. W.: *J. Non-Cryst. Solids*, 111, 153, (1989).
- [89] Schrerer G. W.: *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 77, (1988).
- [90] Brinker C. J., Kirkpatrick R. J., Tallant D. R., Bunker B. C., Montez B.: *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 418, (1988).
- [91] Sindorf D. W., Maciel G. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1487, (1983).
- [92] Oestricke R., Yang W. H., Kirkpatrick R. J., Heyving R. L., Navrotsky A., Montes B.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2199, (1987).
- [93] Grimmer A. R., Rosenberger H., Burger H., Vogel W.: *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 371, (1988).
- [94] Sugahara Y., Takeda Y., Kuroda K., Kato Ch.: *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 542, (1988).
- [95] Irwin A. D., Holmgren J. S., Zerda T. W., Jonas J.: *J. Non-Cryst. Solids*, 89, 191, (1987).