

# Molekül- und Ionendynamik in Festkörpern

## untersucht mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie

*Skript zum Versuch am Lehrstuhl von Prof. Dr. R. Böhmer*

### Inhaltsübersicht:

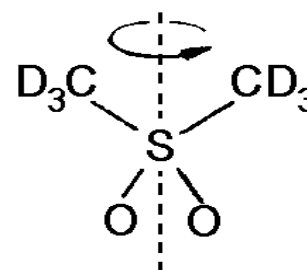
0. Einführung
1. Grundlagen der NMR
2. Relaxation
3. Einiges zur quantenmechanischen Behandlung
4. Anwendung: Hahn-Echo
5. Der  $^2\text{H}$ -Kernspin-Hamiltonoperator
6. Stimuliertes Echo
7. Korrelationszeit als Funktion der Evolutionszeit und der Temperatur
8. Das Spektrometer
9. Hinweise zur Durchführung

## 0. Einführung

Die magnetische Kernresonanz (NMR) bietet vielfältige Verfahren zur Strukturaufklärung, insbesondere an ungeordneten Materialien wie Gläsern oder Proteinen, wo viele der konventionellen Streumethoden an ihre Grenzen stoßen. Außerdem entwickelt sich die NMR immer mehr zu einem wichtigen ortsauflösenden Hilfsmittel in so unterschiedlichen Gebieten wie Medizin und Materialwissenschaft. Sie wird darüber hinaus eingesetzt, um neben der Strukturinformation auch dynamische Information, d.h. solche über den Zeitverlauf von Bewegungsprozessen in Festkörpern zu erlangen. Hier kann man die rotatorische und translatorische Bewegung von Molekülen und Molekülgruppen gezielt studieren. Um einen ersten Eindruck von den dazu entwickelten Messmethoden zu bekommen, besprechen wir im folgenden, neben den wichtigsten Grundlagen, die Auswirkungen von Bewegungsprozessen auf die Dynamik innerhalb des Kernspinsystems. Die Betrachtungen im ersten Teil dieses Skripts sind weitgehend klassisch formuliert, danach gehen wir auf Grundzüge der quantenmechanischen Behandlung.

### Ziel des Versuches

In vielen Kristallen können die Moleküle, aus denen sie bestehen, Rotationen ausführen. Im vorliegenden Versuch werden Dimethylsulfon-Kristalle verwendet, bei denen die Moleküle  $180^\circ$  Sprünge ausführen können. Als Sonde wird die Deuteronen-NMR eingesetzt.



### Aufgaben zur Vorbereitung des Versuches

sind an mehreren Stellen im Skript durch *Kursivdruck* gekennzeichnet. Ihre Bearbeitung ist zur Vorbereitung des Versuches unbedingt erforderlich. Bitte legen Sie Ihre Ergebnisse zu den Aufgaben vor der Durchführung des Versuches dem Assistenten vor!

## 1. Grundlagen der NMR

### 1.1 Kernmomente in zeitunabhängigen Magnetfeldern

Die meisten Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls (oder Spin, charakterisiert durch die Kernspinquantenzahl  $I$ ) und damit verknüpft ein magnetisches Dipolmoment

$$\boldsymbol{\mu} = \hbar \gamma \mathbf{I}$$

$\gamma$  ist das gyromagnetische Verhältnis, das nicht nur element-, sondern sogar isotopenspezifisch ist. Daher kann die NMR sehr selektiv eingesetzt werden. Das Proton besitzt mit  $\gamma_H/2\pi = 42.577 \text{ MHz/T}$  eine der größten gyromagnetischen Konstanten.

Befindet sich ein Kernspin in einem statischen äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$  so ist seine Stellenergie (klassisch) gegeben durch

$$E = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_0$$

d.h. sie ist abhängig vom Relativwinkel zwischen  $\boldsymbol{\mu}$  und  $\mathbf{B}_0$ . Quantenmechanisch sind jedoch nicht alle Winkeleinstellungen erlaubt, sondern nur solche für die gilt:

$$E = -m \hbar \gamma B_0 \quad \text{mit } m = +I, +(I-1), \dots, -(I-1), -I.$$

Das Aufspaltungsverhalten der durch diese Gleichung beschriebenen Energieniveaus von magnetischen Momenten in externen Magnetfeldern ist unter dem Namen Zeeman-Effekt bekannt.

In der NMR-Spektroskopie sind eine Reihe von Kernen mit Spinquantenzahlen  $I = 1$  ( $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ , ...) und mit  $I > 1$  ( $^7\text{Li}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ...) von Bedeutung. Wichtige Beispiele für Kerne mit  $I = 1/2$  sind  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , etc. In diesen Fällen, auf die wir uns im folgenden beschränken wollen, ist  $m = \pm 1/2$ , so dass die Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus  $E_{\pm} = \pm 1/2 \hbar \gamma B_0$  als

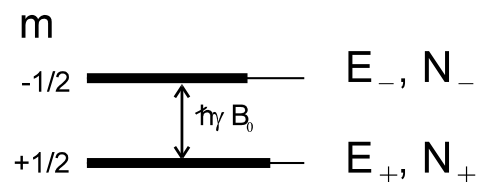


Abb. 1 Energieniveaus

Resonanzabsorption beobachtbar sind, falls eine (Radio-) Frequenz  $\omega_0 = (E_+ - E_-)/\hbar = \gamma B_0$  eingestrahlt wird, vgl. Abb. 1.

Im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. ohne Aufprägung einer externen (Hochfrequenz-) Störung, sind die beiden Energieniveaus gemäß dem Boltzmann-Faktor

$$N_+/N_- = \exp[-(\hbar\gamma B_0)/k_B T]$$

unterschiedlich stark besetzt. Der Unterschied in den Besetzungszahlen ist die Ursache für die makroskopische Magnetisierung unserer Probe, den sog. Kernmagnetismus. *(A) Berechnen Sie mit dieser Gleichung den Unterschied in den Besetzungszahlen  $N_+/N_-$  der beiden Niveaus für eine realistische Laborsituation:  $T = 300\text{ K}$ ,  $B_0 = 2\text{ T}$ . Was bedeutet Ihr Ergebnis in Bezug auf die Empfindlichkeit typischer NMR-Experimente?*

Die Kernmomente sind so klein, dass sie meist nur schwach an ihre Umgebung koppeln. Daher wird ihre Ausrichtung oft allein durch die äußeren Magnetfelder bewirkt und ist insbesondere unabhängig von der Orientierung der Moleküle oder gar etwaiger Bewegungen der Probe.

Die Erhaltung des Drehimpulses im Magnetfeld bewirkt, analog Ausweichbewegung des rotierenden Kreisels im Gravitationsfeld der Erde, auch bei Kernspins eine Präzessionsbewegung. Das Drehmoment  $\mathbf{L} = \hbar d\mathbf{I}/dt$  steht dabei senkrecht sowohl zur Magnetfeldachse  $\mathbf{B}_0$  als auch zum Kerndipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$ , völlig analog zum mechanischen Fall. Hier ist die Richtung des Drehmomentes senkrecht zum Erdfeld und zur Rotationsachse des Kreisels. Dies kann (für den magnetischen Fall) als  $\mathbf{L} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$ , und mit  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$  als

$$d\boldsymbol{\mu}/dt = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 \quad (1)$$

formuliert werden. In Komponentenschreibweise erhält man:  $d\mu_x/dt = \gamma B_0 \mu_y$ ,  $d\mu_y/dt = -\gamma B_0 \mu_x$ ,  $d\mu_z/dt = 0$ . Die letzte Gleichung liefert  $\mu_z = \text{const.}$ , die beiden anderen beschreiben eine Präzessionsbewegung [z.B.  $\mu_x \propto \cos(\omega_0 t)$ , *(B) nachprüfen!*] mit der sog. Larmorfrequenz

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad (2)$$

die uns bereits im Zusammenhang mit der Resonanzabsorption begegnet ist. Im Versuch benutzen wir eine Larmorfrequenz von  $\omega = 2\pi \cdot 90\text{ MHz}$ . Wichtig im Zusammenhang mit der weiter unten diskutierten Wirkung von Hochfrequenzpulsen ist, dass die Präzessionsbewegung senkrecht zur Richtung des äußeren Feldes erfolgt, und damit insbesondere der Winkel zwischen Kernmoment  $\boldsymbol{\mu}$  und Feld  $\mathbf{B}_0$  zeitlich konstant bleibt.

Allerdings beobachten wir nicht die einzelnen Kernmomente, sondern lediglich deren Summe, die durch den Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$  gegeben ist. Im Gleichgewicht besitzen alle Momente die gleiche z-Komponente. Die x- und die y-Komponenten kompensieren sich jedoch im Ensemble, so dass  $\mathbf{M}$  durch  $(0, 0, M_z)$  gegeben ist. Die Gesamtmagnetisierung lässt sich ebenso wie  $\boldsymbol{\mu}$  durch Gl. (1) beschreiben, d.h.

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_0. \quad (3)$$

Im Gleichgewicht ist  $\mathbf{M}$  parallel zu  $\mathbf{B}_0$  und damit zeitlich konstant. Bildet die makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}$  aber einen von Null verschiedenen Winkel mit  $\mathbf{B}_0$ , so präzediert auch  $\mathbf{M}$  gemäß Gl. (3) mit der Larmorfrequenz  $\gamma B_0$  um die Richtung von  $\mathbf{B}_0$ .

## 1.2. Rotierendes Koordinatensystem

Die im vorigen Abschnitt angegebenen Gleichungen für den Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  gelten (wie z.B. auch die Kreiselgleichungen) in jedem rechtwinkligen Koordinatensystem, insbesondere auch in solchen, die im (ortsfesten) Laborsystem um eine bestimmte Achse (z.B. um die  $\mathbf{B}_0$ -Achse) mit einer vorgegebenen Kreisfrequenz rotieren. Das Konzept des (um die z-Achse) rotierenden Koordinatensystems ist in der NMR sehr nützlich, weil es damit möglich wird, zeitabhängige äußere Magnetfelder  $B_1(t)$  in einer sehr einfachen Weise zu behandeln. Solche Felder treten bei der Einstrahlung von hochfrequenter Strahlung (d.h. während den HF-Pulsen) auf. Vom rotierenden Koordinatensystem aus betrachtet lassen sich das statische Feld  $\mathbf{B}_0$  und das HF-Feld  $\mathbf{B}_1$  zu einem zeitunabhängigen Feld  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  zusammenfassen. Damit kann die gemeinsame Wirkung beider Felder mit Gl. (3) beschrieben werden, indem man  $\mathbf{B}_0$  durch  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  ersetzt.

Um diesen Sachverhalt genauer zu verstehen, werden wir im folgenden ein rotierendes Koordinatensystem annehmen, dessen z-Achse parallel zum äußeren Feld verläuft und dessen  $x_{\text{rot}}$ - und  $y_{\text{rot}}$ -Achsen mit der Kreisfrequenz  $\Omega = (0, 0, \Omega)$  rotieren, Abb. 2.

Die Transformation eines Vektors  $\mathbf{A}$  vom Laborsystem ins rotierende Koordinatensystem wird mathematisch durch  $(d\mathbf{A}/dt)_{\text{rot}} = (d\mathbf{A}/dt)_{\text{lab}} - \Omega \times \mathbf{A}$  beschrieben. (Herleitung siehe z.B. Farrar und Becker). Damit kann man Gl. (3) umformen und erhält im rotierenden Koordinatensystem

$$\begin{aligned} d\mathbf{M}/dt &= \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \Omega \times \mathbf{M} \\ &= \gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{B} - \Omega/\gamma) \equiv \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}. \end{aligned}$$

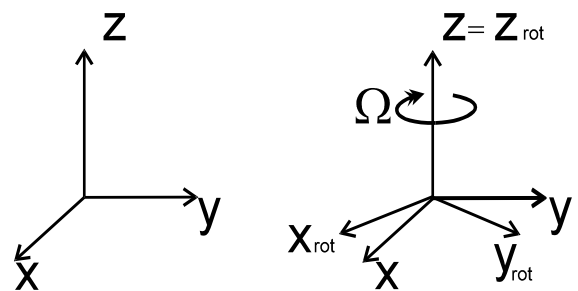


Abb. 2 Übergang vom Laborsystem (links) ins rotierende Koordinatensystem (rechts).

Der Vergleich dieser Beziehung mit Gl. (3) zeigt, dass die Präzession der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem um das effektive Feld  $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} - \Omega/\gamma$  stattfindet. Die Rotation des Koordinatensystems kann also durch die Einführung eines fiktiven Zusatzfeldes  $-\Omega/\gamma$  beschrieben werden, welches dem äußeren Feld entgegenwirkt. Besonders interessant ist der Fall  $\Omega = \omega_0$ , dann nämlich wird  $B_{\text{eff}} = 0$ .

Um Kernresonanzspektroskopie betreiben zu können, benötigen wir zusätzlich zum  $B_0$ -Feld noch ein magnetisches Wechselfeld  $B_1(t)$ , das wir bis jetzt nicht explizit betrachtet haben. Das HF-Feld können wir in einer Spule erzeugen, die senkrecht zu  $B_0$  steht. Im Laborsystem sei dieses Wechselfeld durch

$$B_1(t) = B_x \cos \Omega t \quad (4)$$

gegeben. Um die Komponenten von  $B_1(t)$  im rotierenden Koordinatensystem zu erhalten, spalten wir das HF Feld in zwei gegenläufig rotierende magnetische Wechselfelder  $B_{\text{links}}$

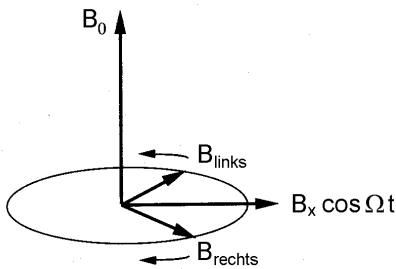
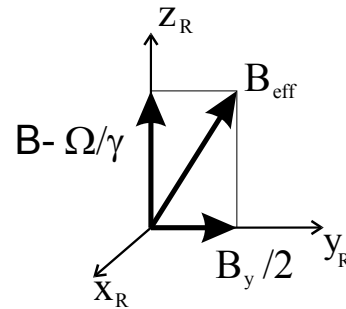


Abb. 3 Zerlegung des  $B_1$ -Feldes



Effektives Feld im rotierenden Koordinatensystem.

und  $B_{\text{rechts}}$  auf (siehe Abb. 3) die mit der Frequenz  $|\Omega|$  umlaufen. Beide Felder besitzen eine Amplitude  $B_x/2$ . Eines der beiden Wechselfelder, z. B.  $B_{\text{rechts}}$  wird dann stationär im Koordinatensystem, das mit  $\Omega$  rotiert, während das andere mit der doppelten Frequenz  $-2\Omega$  rotiert. Ohne weitere Begründung sei hier nur angegeben, dass diese weit von der Resonanzfrequenz weg liegende "gegenläufige" Komponente, i.a. vernachlässigbar ist.

Die Bedeutung dieser Anmerkungen liegt nun darin, dass für  $\Omega \approx \omega_0$  das rotierende Koordinatensystem, d.h. die Feldkomponente  $B_{\text{rechts}}$  und die Kernspins mit der selben Frequenz umlaufen. Das bedeutet, dass die Kernspins diese Komponente als konstantes Feld der Amplitude  $B_x/2$  "sehen". Das effektive Feld (im rotierenden Koordinatensystem) ist für diesen Fall (auch, wie oben diskutiert bei Anwesenheit eines statischen Feldes  $B_0$ ) durch  $B_{\text{eff}} = (B_x/2, 0, 0)$  gegeben. Den Zeitverlauf der Magnetisierung können wir damit in Analogie zu Gl. (3) durch  $d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}$  beschreiben. Ist die Längsmagnetisierung zum Zeitnullpunkt entlang der z-Achse ausgerichtet, so finden wir für bei kontinuierlicher Einstrahlung eines durch Gl. (4) gegeben HF-Feldes eine Präzessionsbewegung von  $\mathbf{M}$  um die  $x_{\text{rot}}$ -Achse (d.h. in unserem Fall in der  $y_{\text{rot}}z_{\text{rot}}$ -Ebene) mit einer Kreisfrequenz  $\omega_1 = \gamma |\mathbf{B}_{\text{eff}}|$ . Die Frequenz  $\omega_1$  wird als Rabi-Frequenz bezeichnet.

### 1.3 Wirkung von Hochfrequenzpulsen

Wird das durch Gl. (4) gegebene HF-Feld nur eine endliche Zeitdauer eingestrahlt (typischerweise für 1-5  $\mu\text{s}$ ) und abgeschaltet nachdem der Magnetisierungsvektor z.B. eine Vierteldrehung ausgeführt hat, dann haben wir auf diese Weise (entlang der y-Achse liegende) Quermagnetisierung erzeugt. Das entsprechende HF-Paket (siehe Abb. 4) wird daher  $90^\circ$ - oder  $(\pi/2)_x$ -Puls genannt. Wollen wir  $\mathbf{M}$  von der z-Achse weg um beliebige Winkel  $\alpha$  drehen, so können wir uns die erforderliche Pulslänge  $t_p$  mit  $\omega_1 = \alpha/t_p$  zu  $t_p = 2\alpha/(\gamma B_x)$  berechnen. Analog können wir durch Einstrahlung eines um  $90^\circ$  phasenverschobenen HF-Feldes mit  $\mathbf{B}_{\text{eff}} = (0, B_y/2, 0)$  die Längsmagnetisierung um die y-Achse drehen.

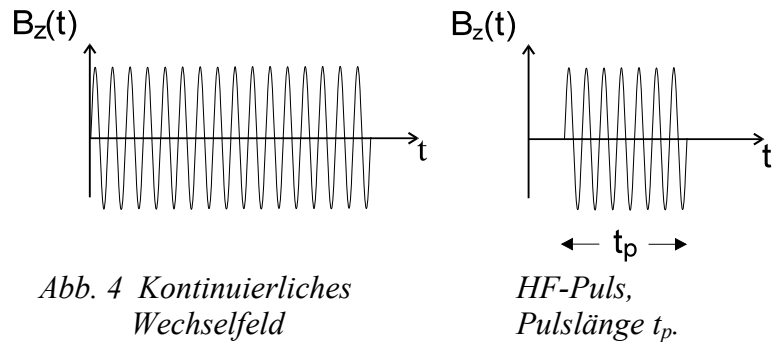


Abb. 4 Kontinuierliches Wechselfeld

HF-Puls, Pulslänge  $t_p$ .

Nach dem  $90^\circ$ -Puls, d.h. bei Anwesenheit nur des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes, präzediert die durch den Puls erzeugte Quermagnetisierung um  $\mathbf{B}_0$ . Sie kann deshalb in einer um die Probe befindlichen Spule eine Spannung induzieren; dies ist das sog. Kerninduktionssignal. Dieses Signal wird üblicherweise mit der selben Spule gemessen, mit der auch die HF-Pulse erzeugt wurden (Abb. 5).

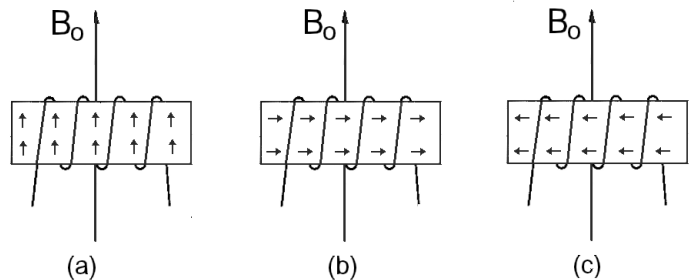


Abb. 5 (a) Spule mit Probe im Gleichgewicht. Überschuss der Kernmomente parallel zu  $B_0$ . (b) und (c) Nach  $\pi/2$ -Puls präzedieren die Momente senkrecht zu  $B_0$

Machen Sie sich klar, dass die Amplitude der Induktionsspannung unmittelbar nach einem  $90^\circ$ -Puls proportional zur Längsmagnetisierung unmittelbar vor einem solchen Puls ist. Man kann also auf diese Weise den Momentanwert der Längsmagnetisierung messen.

Verschiedene Effekte führen nun dazu, dass die Quermagnetisierung im Laufe der Zeit kleiner wird, d.h. die kernmagnetische Induktion zerfällt allmählich. Der Zerfall der Quermagnetisierung, häufig als FID (*Free Induction Decay*) bezeichnet, wird beispielsweise durch Inhomogenitäten der lokalen, am Ort der Kernspins wirksamen Magnetfelder hervorgerufen. Diese treten z.B. auf wenn die Spins in chemisch unterschiedlichen Umgebungen eingebaut sind. Im einfachsten Fall führt aber schon die meist unerwünschte, aber immer vorhandene Inhomogenität des verwendeten Magnetsystems zu lokal unterschiedlichen Larmorfrequenzen. Die Gruppen von Spins jeweils gleicher Larmorfrequenz kann man sich zu Spinpaketen, den sog. Isochromaten, zusammengesetzt denken. Lassen wir unser Koordinatensystem mit dem Mittelwert der Frequenzverteilung rotieren, so werden einige Spins langsamer andere schneller umlaufen als es dem Mittelwert entspricht. Die Teilmagnetisierungen die mit den einzelnen Spinpaketen verknüpft sind wandern deshalb im rotierenden Koordinatensystem, d.h. in der  $x_{\text{rot}}y_{\text{rot}}$ -Ebene nach beiden Seiten von  $y_{\text{rot}}$  weg. Man sagt,

dass die effektive Quermagnetisierung (Vektorsumme über die Teilmagnetisierungen aller Spinpakete) dephasiert, d.h. sie wird kleiner und verschwindet schließlich.

Der durch die Magnetfeldinhomogenität hervorgerufene Verlust der Quermagnetisierung ist jedoch reversibel. Strahlt man nämlich einen zusätzlichen  $180^\circ$ -Puls ein, so werden die Spinpakete rephasiert. Das kann man sich am einfachsten anhand von Abb. 6 klar machen, indem man beachtet, dass nach dem  $180^\circ$ -Puls Drehsinn und (wie hier angenommen) Drehgeschwindigkeit der unterschiedlichen Isochromate die selben sind wie vorher. Das Zusammentreffen der verschiedenen Spinpakete (in Abb. 6 entlang der  $-z$ -Richtung) wird als Hahn-Echo bezeichnet. Wählt man als Pulsabstand eine Dephasierungszeit  $\tau$ , so muss das Echo wegen der Gleichheit der Drehgeschwindigkeiten vor und nach dem  $180^\circ$ -Puls genau zum Zeitpunkt  $2\tau$  auftreten.

Der üblicherweise mit dem Hahn-Echo beobachtbare Abfall der Magnetisierung ist nun unabhängig von den Inhomogenitäten der zeitunabhängigen lokalen Felder. Unter den bis hierher diskutierten Umständen, die nur die Wirkung der  $B_0$  und  $B_1$ -Felder berücksichtigten, sollte daher die im Hahn-Echo auftretende Magnetisierung genauso groß sein wie die mit dem  $90^\circ$ -Puls erzeugte Anfangsmagnetisierung (Abb. 6). Dies ist wegen der Existenz der bislang vernachlässigten Wechselwirkungen der Spins mit ihrer Umgebung im realen Experiment nicht der Fall. Die rotatorische und translatorische Molekularbewegung (und die damit verbundene Bewegung der Kernspins) führt nämlich i.a. zu einem irreversiblen Zerfall von Magnetisierung.

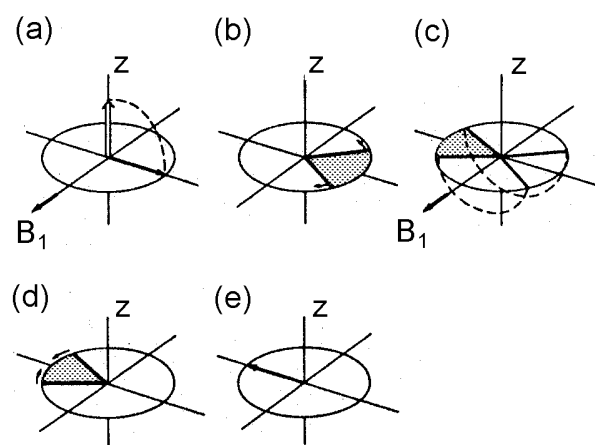


Abb. 6 Erzeugung und Zerfall von Quermagnetisierung; Refokussierung durch  $\pi$ -Puls und Bildung des Hahn-Echos

Die eigentliche Bedeutung vieler NMR-Verfahren liegt nun darin, dass sich aus der Art und Weise wie die Magnetisierung zerfällt wesentliche Rückschlüsse auf die Zeitskala und Geometrie der molekularen Bewegungsprozesse ableiten lassen. Durch gezielte Isotopensubstitution lassen sich sogar unterschiedliche Baugruppen innerhalb eines Moleküls selektiv untersuchen. Von dieser Selektivität der NMR machen wir im Praktikum allerdings keinen Gebrauch.

## 2. Relaxation

Die mit einem HF-Puls erzeugte Nichtgleichgewichts-Magnetisierung  $\mathbf{M}(t)$  strebt aufgrund der Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung, die aus historischen Gründen auch in Flüssigkeiten "Gitter" genannt wird, im Laufe der Zeit wieder ihrem Gleichgewichtswert  $\mathbf{M}_{eq}$  zu. Bei der Rückkehr des Magnetisierungsvektors zum Gleichgewicht (d.h. bei seiner Relaxation) betrachtet man üblicherweise die Längs- und die Querkomponenten von  $\mathbf{M}(t)$  getrennt.

Die Zeitabhängigkeit der longitudinalen Komponente lässt sich in einfachen Flüssigkeiten meist durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung beschreiben

$$dM_z(t)/dt = -[M_z(t) - M_{eq}]/T_1. \quad (5a)$$

Die Zeitkonstante dieses Prozesses ist die sog. Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Der Zerfall der Transversalkomponenten wird hingegen gemäß

$$dM_x(t)/dt = -M_x(t)/T_2. \quad (5b)$$

$$dM_y(t)/dt = -M_y(t)/T_2 \quad (5c)$$

durch die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  charakterisiert. Die phänomenologischen Beziehungen (5a-c) sind als Bloch-Gleichungen bekannt. Sie sind so angesetzt, dass sie sich durch Exponentialfunktionen für  $M_{x,y,z}$  lösen lassen. Die Ursachen für die unterschiedlichen Relaxationsprozesse sollen im folgenden kurz erläutert werden. Ebenso werden wir kurz darauf eingehen, wie die beiden Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  gemessen werden können

## 2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Um  $T_1$  zu ermitteln benutzt man üblicherweise die Methode der Inversions-Erholung. Dazu invertiert man zunächst die Gleichgewichtsmagnetisierung [d.h. man klappt sie in  $-z$ -Richtung und misst nach einer Zeitdauer  $t$  den Momentanwert  $M_z(t)$ ]. Dazu muss die aufgrund der Spulengeometrie nicht beobachtbare Längsmagnetisierung in nachweisbare Quermagnetisierung umgewandelt werden. Damit erhält man die in Abb. 7 dargestellte Pulsfolge. Für das Zeitgesetz der longitudinalen Magnetisierung ergibt die Lösung der Bloch-Gleichung für diesen Fall

$$M_z(t) = M_{eq}[1 - 2\exp(-t/T_1)]. \quad (6)$$

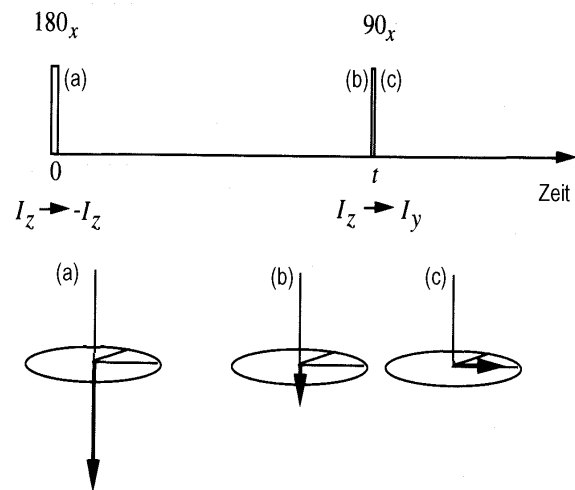


Abb. 7 Pulsfolge für die Inversions-Erholung

Für  $t_{1/2} = T_1 \cdot \ln 2$  wird  $M_z(t) = 0$ . Dieser Sachverhalt stellt eine der Möglichkeiten dar, um die Spin-Gitter-Relaxationszeit ihrer Probe abzuschätzen. Eine grobe Abschätzung von  $T_1$  ist während des Praktikumsversuches erforderlich, weil man zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnis gezwungen ist das Inversionserholungsexperiment mehrmals hintereinander auszuführen. Um jeweils vom Gleichgewichtszustand zu starten, sollte man die Probe vor jedem Einzelexperiment für eine Zeitdauer von etwa  $4T_1$  relaxieren lassen.



(C) Prüfen Sie mit Gl. (6) nach ob, auch  $2T_1$  schon ausreicht, was bedeuten würde, dass Sie das Experiment wesentlich schneller durchführen könnten.

Um die mikroskopische Ursache der Spin-Gitter-Relaxation zu verstehen, ist das in Abb. 8 skizzierte Energieniveauschema nützlich. Die durch den  $180^\circ$ -Puls bewirkte Besetzungsinversion bedeutet nämlich, dass sich mehr Spins als es der Boltzmann-Verteilung entspricht in energetisch ungünstigen Zuständen befinden. Das thermische Gleichgewicht muss sich durch Übergänge im Kernsystem neu einstellen. Somit ist  $T_1$  ein Maß für die Effizienz dieser Übergänge.

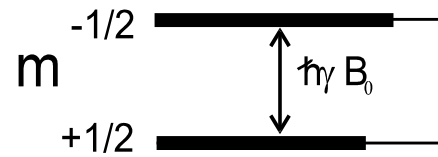


Abb. 8 Besetzungsinversion im Zwei-Niveau-System

Anders als im optischen Spektralbereich ist bei Radiofrequenzen die Wahrscheinlichkeit für spontane Übergänge zwischen den Energieniveaus verschwindend gering. Ebenso wie die Absorptionsprozesse müssen daher auch die jetzt zu besprechenden Emissionsprozesse induziert werden. Dies geschieht in beiden Fällen durch magnetische Wechselfelder der "passenden" Frequenz (d.h. im wesentlichen der Larmorfrequenz), so wie für die Resonanzabsorption weiter oben bereits ausgeführt wurde. die Einstrahlung äußerer HF-Felder

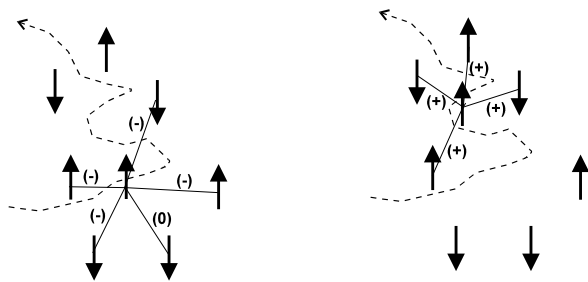
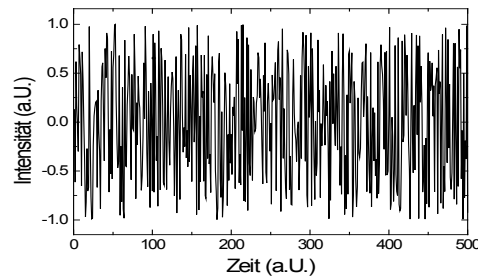


Abb. 9 (a) Dipolfeld des Kerns S am Ort des Kerns I.



(b) Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Feldfluktuationen

Weil die Inversions-Erholung ohne die Einstrahlung äußerer HF-Felder vonstatten geht, werden die für die Relaxation erforderlichen fluktuierenden Magnetfelder offenbar durch die Probe selbst erzeugt.

Und zwar geschieht dies durch die stochastische Bewegung der Spins (der Elementarmagneten), die ihrerseits durch die rotatorischen und translatorischen Molekülbewegungen bestimmt ist. Diese führen zu den in Abb. 9 skizzierten zeitlich fluktuierenden Magnetfeldern am Ort eines zu relaxierenden Spins. Die Fouriertransformierte dieses Fluktuationsverlaufes wird Spektraldichte  $J(\omega)$  genannt. Sie gibt die relative Wahrscheinlichkeit an, mit der magnetische Wechselfelder einer bestimmten Frequenz  $\omega$  vorkommen. Besonders wichtig für uns ist  $J(\omega_0)$ , da in statischen externen Feldern  $B_0 = \omega_0/\gamma$  hauptsächlich diese Komponente "abgefragt" wird. Je größer  $J(\omega_0)$ , desto effizienter ist der Kernspinübergang, und umso kürzer ist folglich  $T_1$ , d.h.  $1/T_1 \propto J(\omega_0)$ . Wie in Abb. 10 für eine typische Spektraldichte gezeigt, ist  $T_1$  minimal, wenn Larmorfrequenz und die charakteristische Zeitskala der molekularen Bewegung (die sog. Korrelationszeit  $\tau_c$ ) einander entsprechen, d.h. wenn gilt  $\omega_0\tau_c \approx 1$ .

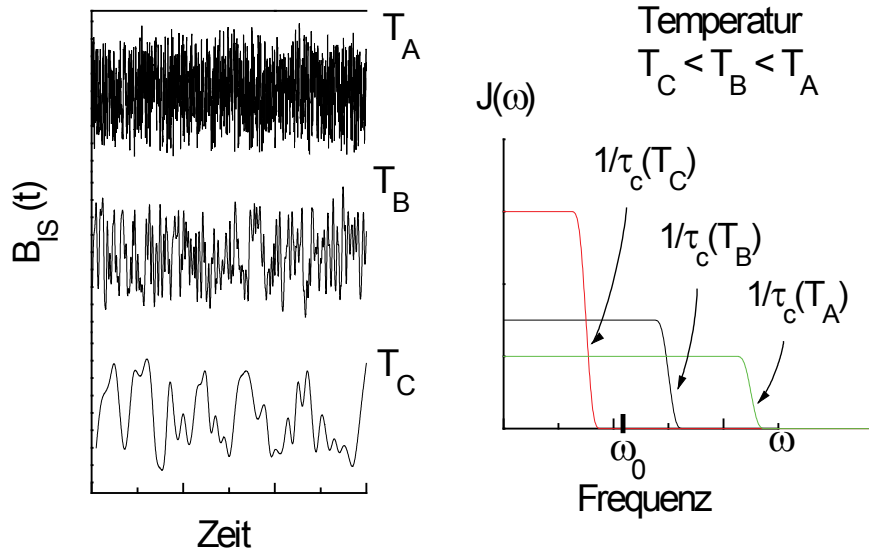


Abb. 10 Typische Spektraldichten aus der Fouriertransformierten der in Abb. 9b gezeigten Feldfluktuationen für Temperaturen  $T_A < T_B < T_C$ . Flächengleichheit da Gesamtwahrscheinlichkeit normiert.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die  $T_1$ -Relaxation durch den Fluss von Energiequanten ( $\hbar\omega_0$ ) begleitet wird, der vom Kernspinsystem in das "Gitter" geht. Die umgesetzte Energiemengen sind dabei äußerst klein. Diese Behauptung zusammen mit der Tatsache, dass manche Festkörper Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Stundenbereich aufweisen (unter welchen Umständen ist dies denkbar?), haben die Entdeckung der NMR um etwa zehn Jahre verzögert. Diese historische Randbemerkung soll jedoch kein Grund zur Beunruhigung sein. Aus naheliegenden Gründen haben wir für das Praktikum eine Probe mit deutlich kürzerem  $T_1$  gewählt.

## 2.2 Spin-Spin-Relaxation

Im Gegensatz zur Spin-Gitter-Relaxation gibt es bei der  $T_2$ -Relaxation keinen Energiefluss in das Gitter. Vielmehr steht hier die direkte Spin-Spin-Wechselwirkung und zwar in Form der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Vordergrund. Um den

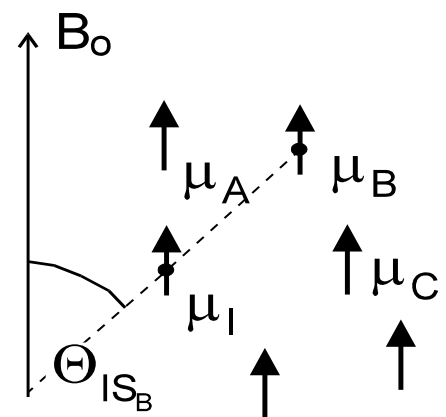


Abb. 11 Wechselwirkung zwischen den Spins A, B und C

Sachverhalt besser zu verstehen wollen wir uns einige Spins im Raum angeordnet denken, die wie in Abb. 11 skizziert der Einfachheit halber in z-Richtung (d.h. entlang  $\mathbf{B}_0$ ) orientiert sein mögen. Wir sehen, dass manche der Spins eine energetisch günstige Orientierung zueinander aufweisen (z.B.  $\mu_I$  und  $\mu_A$ ), während dies für andere Spinpaare nicht der Fall ist (z.B.  $\mu_I$  und  $\mu_C$ ). Am Ort des Kernspins  $\mu_I$  ruft  $\mu_I$  also ein Zusatzfeld parallel,  $\mu_I$  aber ein Feld antiparallel zu  $B_0$  hervor. Die Wechselwirkungen zwischen den Spins, d.h. die Stärke der Zusatzfelder, hängen also vom Winkel  $\Theta$  ab, den der internukleare Verbindungsvektor  $\mathbf{r}$  mit dem  $\mathbf{B}_0$ -Feld einschließt. Quantitativ erhält man für die Komponenten der dipolaren Zusatzfelder, welche alle Nachbarspins  $S$  am Ort des Spins  $I$  hervorrufen:  $B_z^{DD} = \sum_S \hbar \gamma_S S (3\cos^2\Theta_{IS} - 1)/r_{IS}^3$  und  $B_{x,y}^{DD} = \sum_S \hbar \gamma_S S (3/2 \cdot \sin 2\Theta_{IS})/r_{IS}^3$ . *(D) Skizzieren Sie grob die Winkelabhängigkeit von  $B_z^{DD}$ , und geben Sie den Winkel an, für den diese Größe verschwindet.* Ohne, dass wir dies im Praktikum weiter vertiefen werden, sei hier nur angemerkt, dass die Winkel- aber auch die Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ausgenutzt werden kann, um intra- und internukleare Abstände und Relativorientierungen auch in ungeordneten Stoffen zu bestimmen, wo klassische Streumethoden zum Teil nicht anwendbar sind.

Bei einer statischen Verteilung der Spins, wie man sie sich für einen Festkörper vorstellen kann, erwarten wir daher eine breite Verteilung lokaler Zusatzfelder (d.h. lokaler Präzessionsfrequenzen), so dass über einen relativ breiten Frequenzbereich (typ. 10 - 50 kHz) mit Resonanzabsorption zu rechnen ist: Wir haben es mit einem sog. Breitlinienspektrum zu tun.

In einfachen Flüssigkeiten jedoch werden auf der experimentellen Zeitskala, die durch die inverse Larmorfrequenz gegeben ist, die Spinpaare eine Reihe von Konfigurationen durchlaufen, in denen sowohl positive als auch negative Zusatzfelder auftreten. Die Zusatzfelder können sich auf diese Weise sehr effektiv herausmitteln, so dass die lokalen Präzessionsfrequenzen (aller Spins!) im wesentlichen durch das externe Magnetfeld  $B_0$  bestimmt werden. Die rasche molekulare Bewegung kann also dazu führen, dass nur bei der Larmorfrequenz selbst, d.h. in einem äußerst engen Spektralbereich, Resonanzabsorption auftritt. Dieses Phänomen wird als Bewegungsverschmälerung (motional narrowing) bezeichnet.

Falls nur eine einzige Präzessionsfrequenz auftritt, dann dephasiert die einmal erzeugte Quermagnetisierung nicht (oder zumindest nicht aufgrund molekularer Bewegung), was einem unendlich langen  $T_2$  entsprechen würde. Tatsächlich jedoch ist  $T_2$  nie länger als  $T_1$  (wieso?), und in vielen Flüssigkeiten sind die beiden Relaxationszeiten von der selben Größenordnung. In Festkörpern findet man praktisch immer  $T_2 \ll T_1$ , wobei  $T_2$ -Werte bis hinunter zu 20  $\mu s$  auftreten können und in manchen paramagnetischen Stoffen sogar noch deutlich darunter.

### 3. Einiges zur quantenmechanischen Behandlung

Die Bewegungsgleichung der Dichtematrix (die Liouville-von-Neumann-Gleichung) lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -i [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)],$$

Sie wird für einen nicht explizit von der Zeit abhängigen Hamiltonoperator  $\hat{H}$  gelöst durch

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t} = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^{-1}(t)$$

Der Operator  $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$ , der den Dichteoperator  $\hat{\rho}$  in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt. Um die Liouville-von-Neumann-Gleichung auszuwerten, wählen wir folgende Vorgehensweise:

- Als Anfangszustand betrachten wir entweder  $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_x$  oder  $\hat{I}_y$ , d.h. wir haben vorher einen (idealen) 90° Puls auf die Gleichgewichtsmagnetisierung (Hochtemperaturnäherung!) wirken lassen.
- Wir zerlegen die Zeitentwicklung in Intervalle, in denen der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem jeweils konstant ist.
- Wir nähern die Hochfrequenzpulse durch  $\delta$ -Funktionen, d.h. wir vernachlässigen die ansonsten zu berücksichtigende Zeitentwicklung während des Pulses.

Zur Vereinfachung der Propagatoren benutzen wir Relationen wie z.B.

- Einschieben des Einheitsoperators  $\hat{1} = \exp(-\hat{A}) \exp(\hat{A})$
- Vertauschungsrelationen für kommutierende Operatoren

Wenn zwei Operatoren oder Matrizen A und B vertauschen, d.h.  $[A, B] = 0$ , dann gilt

a)  $[e^A, B] = [e^B, A] = [e^A, e^B] = 0$ , weil jeder Term in

$$\exp(A) = 1 + A + \frac{1}{2!} A^2 + \frac{1}{3!} A^3 + \dots \quad \text{mit B kommutiert. Nützlich ist auch}$$

b)  $[e^A, A] = 0$  gilt natürlich für jede Matrix

- die Exponentialrelation  $\hat{B}^{-1} \exp(\hat{A}) \hat{B} = \exp(\hat{B}^{-1} \hat{A} \hat{B})$

Hier muss B (eine) invertierbar(e Matrix) sein, A ist beliebig.

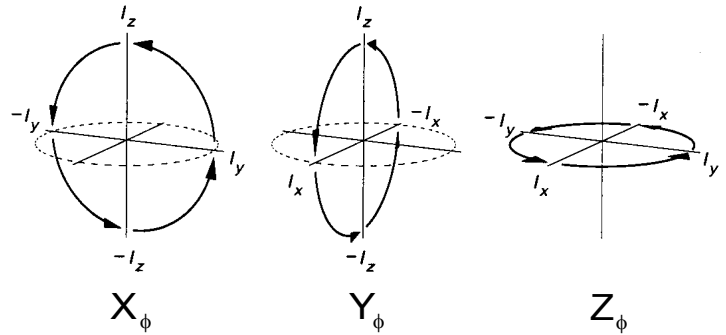
Mit  $(B^{-1} A B)^N = B^{-1} A B B^{-1} A B \dots B^{-1} A B = B^{-1} A^N B$  gilt

$$\exp(\hat{B}^{-1} \hat{A} \hat{B}) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(B^{-1} A B)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} B^{-1} \frac{A^N}{N!} B = B^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{A^N}{N!} B = \hat{B}^{-1} \exp(\hat{A}) \hat{B}$$

Oft manipuliert man die Magnetisierung, indem man Hochfrequenzpulse einstrahlt. Aus dem Ausdruck für die Energie  $E = -\vec{\mu} \vec{B}$  ergibt sich der Hamiltonoperator  $\hat{H} = -\gamma B_1 \hat{I}_\alpha$ , falls ein HF-Puls der Stärke  $B_1$  in  $\alpha$ -Richtung eingestrahlt wird. Die Rabi-Frequenz des

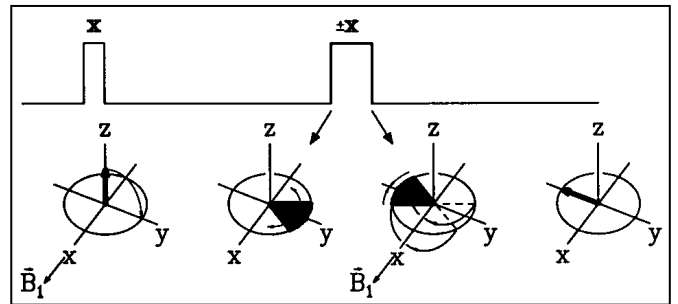
Puls lässt sich durch  $\omega_1 = -\gamma B_1 = \phi / t_p$  ausdrücken, wobei  $t_p$  die Pulsdauer bezeichnet und  $\phi$  den Drehwinkel. Der Pulspropagator  $\hat{P}_\alpha = \exp(-i\hat{H}_\alpha t) = \exp(i\phi\hat{I}_\alpha)$  ist damit nicht explizit abhängig von der Länge des Pulses. Um Pulse zu charakterisieren gibt man zweckmäßigerweise sowohl  $\phi$  als auch  $\alpha$  an, z.B. in der Form  $(90^\circ)_X$  oder  $(\pi/2)_{-Y}$  bzw.  $X_{90^\circ}$  oder  $(-Y)_{\pi/2}$ .

Die Richtung der Präzession im rotierenden System hängt vom Vorzeichen von  $\gamma$  ab. Mit  $\omega_1 = -\gamma|B_1|$  ergibt sich für  $\gamma > 0$  (z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , ...) eine Drehrichtung im Uhrzeigersinn. Rechtshändige Drehungen, d.h. solche für  $\gamma < 0$  sind in der Abbildung zusammengefasst. Die Drehung um die z-Richtung korrespondiert nicht zu einem HF-Puls, sondern zu einem Resonanzoffset. Achtung: Manchmal wird eine andere Konvention verwendet.



#### 4. Hahn-Echo und Festkörper-Echo

Das Hahn-Echo eignet sich zur Refokussierung von Wechselwirkungen die linear in  $\hat{I}_z$  sind. Beispiele hierfür sind die chemische Verschiebung, die heteronukleare Dipol-Dipolwechselwirkung, sowie Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes. Der Hamiltonoperator ist  $\hat{H}_Z = \omega \hat{I}_z$ . Wir bestimmen den Propagator nach der Zeit  $t = 2\tau$



$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t) = \hat{U}(2\tau)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(2\tau)$$

und betrachten die Pulssequenz  $(90^\circ)_X - \tau - (180^\circ)_{\pm X} - \tau$  - sozusagen von rechts nach links

$$\begin{aligned}
 \hat{U}(2\tau) &= \exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \exp(i\pi\hat{I}_X) \exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \underbrace{\exp(-i\pi\hat{I}_X) \exp(i\pi\hat{I}_X)}_{\hat{1}} \\
 &= \underbrace{\exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \exp(-i\omega(-\hat{I}_z)\tau)}_{\hat{1}} \exp(i\pi\hat{I}_X) \\
 &= \hat{1} \exp(i\pi\hat{I}_X)
 \end{aligned}$$

(Schritt \*)

Die anfängliche Dichtematrix nach einem  $90^\circ$  Puls beliebiger Phase kann als Überlagerung von  $I_x$  und  $I_y$  geschrieben werden. Wir betrachten die Fälle getrennt.

$$a) \hat{\rho}(0) = \hat{I}_x \quad \hat{\rho}(2\tau) = \exp(i\pi\hat{I}_x) \hat{I}_x \exp(-i\pi\hat{I}_x) = +\hat{I}_x$$

Dies entspricht einer Rotation von  $\hat{I}_x$  um die x-Achse. Insgesamt ist also  $\hat{\rho}(2\tau) = \hat{\rho}(0)$ .

$$b) \hat{\rho}(0) = \hat{I}_y \quad \hat{\rho}(2\tau) = \exp(i\pi\hat{I}_x) \hat{I}_y \exp(-i\pi\hat{I}_x) = -\hat{I}_y$$

Dies entspricht einer Drehung von  $\hat{I}_y$  um  $+180^\circ$ . Damit ist  $\hat{\rho}(2\tau) = -\hat{\rho}(0)$ .

Wir hätten das selbe Ergebnis erhalten, wenn wir eine Drehung um  $-180^\circ$  ausgeführt hätten, d.h. bei Inversion der Phase des zweiten Pulses.

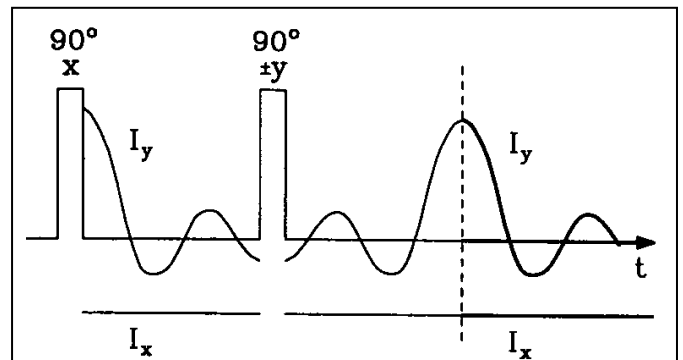
Schritt (\*) kann man übrigens so interpretieren, dass das Vorzeichen des Hamiltonoperators invertiert wird  $\hat{H}_z = \omega\hat{I}_z \xrightarrow{180^\circ \text{ Puls}} \omega(-\hat{I}_z) = -\hat{H}_z$ . Im Mittel hebt sich dann die Wirkung der Operatoren  $+\hat{H}_z$  und  $-\hat{H}_z$  weg. Deshalb tritt zum Zeitpunkt des Echos wieder die volle Anfangsmagnetisierung auf. Wenn wir anstelle des Hamiltonoperators den Propagator  $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$  betrachten, können wir die Vorzeichenumkehr mit  $e^{-i(-\hat{H})t} = e^{-i\hat{H}(-t)}$  auch als eine Zeitumkehr deuten.

Diese Argumente gelten natürlich nur für die *systematische* Zeitentwicklung unter der Wirkung von  $\hat{H}_z$ . Andere Einflüsse haben wir bis jetzt nicht betrachtet. Stochastische Prozesse, etwa molekulare Bewegungsvorgänge in den zu untersuchenden Proben sind natürlich irreversibel. Es ist der damit verknüpfte Abfall des Hahn-Echos für den man sich dann eigentlich interessiert, um etwas über solche Bewegungsvorgänge zu erfahren. Der Vorteil des Hahn'schen Spin-Echos liegt nun gerade darin, dass man sich um die trivialen Dephasierungen (wen interessiert schon eine etwaige Inhomogenität des Magnetfeldes) nicht zu kümmern braucht.

Das "solid echo" ist nützlich für die Refokussierung von Wechselwirkungen, die bilinear in homonuklearen Spinoperatoren sind. Ein wichtiges Beispiel ist der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung  $\hat{H}_D \propto \hat{K}_z = 3\hat{I}_z^a\hat{I}_z^b - \hat{I}^a\hat{I}^b$ .

Der Spinanteil der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung hat mit  $\hat{H}_Q \propto 3\hat{I}_z^2 - I(I+1)$  (siehe nächstes Kapitel) eine ähnliche Struktur. Die relevanten Entwicklungsfrequenzen sind  $\omega_D$  bzw.  $\omega_Q$ . Mit dem Hahn-Echo kann man diese Wechselwirkungen nicht refokussieren, denn ein  $180^\circ$  Puls liefert  $3(-\hat{I}_z^a)(-\hat{I}_z^b) - (-\hat{I}^a)(-\hat{I}^b) = \hat{K}_z$ , d.h. der Hamiltonoperator wird dadurch nicht geändert.

Allerdings liefert das Festkörper-Echo (solid echo) das gewünschte Ergebnis. Wir starten mit einem  $90^\circ$  Puls, den wir beispielsweise in x-Richtung auf die



Gleichgewichtsmagnetisierung anwenden, d.h.  $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_y$ . Nach einem Pulsabstand  $\tau$  wendet man dann einen Puls an, der um  $\pi/2$  mit dem ersten außer Phase ist.

Wenn also die Zeitentwicklung ab dem Echozeitpunkt genauso verläuft wie nach dem ersten Puls, dann kann man damit die nach einem Puls durch eine Übersteuerung der Vorverstärker meist auftretende "Totzeit" des Empfängers umgehen.

Im folgenden nutzen wir folgende Vertauschungsrelationen aus:  $[\hat{I}_\alpha^a, \hat{I}_\beta^b] = 0$  für unterschiedliche Spins a und b (Schritt 1) und  $[\hat{K}_\alpha, \hat{K}_\beta] = 0$  für unterschiedliche Vorzugsrichtungen  $\alpha \neq \beta$  (Schritt 2).

Der Propagator schreibt sich damit

$$\begin{aligned}\hat{U}(2\tau) &= \exp(-i\omega\hat{K}_z\tau) \exp(i\hat{I}_y\pi/2) \exp(-i\omega\hat{K}_z\tau) \overbrace{\exp(-i\hat{I}_y\pi/2) \exp(i\hat{I}_y\pi/2)}^{\hat{I}_y} \quad (\text{Schritt 1}) \\ &= \exp(-i\omega\hat{K}_z\tau) \underbrace{\exp(-i\omega\hat{K}_x\tau)}_{\exp(-i\omega(\hat{K}_z + \hat{K}_x)\tau)} \exp(i\hat{I}_y\pi/2) \quad (\text{Schritt 2}) \\ &= \exp(-i\omega(\hat{K}_z + \hat{K}_x)\tau) \exp(i\hat{I}_y\pi/2)\end{aligned}$$

Die Magische Null liefert  $\hat{K}_y = -(\hat{K}_x + \hat{K}_z)$  und damit den Propagator

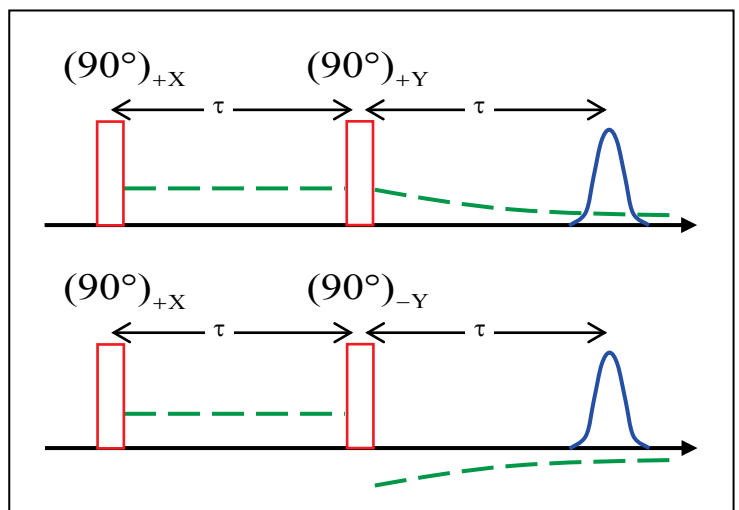
$$\hat{U}(2\tau) = \exp(i\omega\hat{K}_y\tau) \exp(i\hat{I}_y\pi/2)$$

Da  $\hat{K}_y$  und  $\hat{I}_y$  vertauschen, kann man die Exponenten zusammenfassen und somit ist  $\hat{U}^{-1}(2\tau) = \exp(-i\omega\hat{K}_y\tau) \exp(-i\hat{I}_y\pi/2)$ . Die Reihenfolge der beiden Exponentialfaktoren ist dabei beliebig.

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(2\tau) &= \exp(i\omega\hat{K}_y\tau) \exp(i\hat{I}_y\pi/2) \hat{I}_y \exp(-i\hat{I}_y\pi/2) \exp(-i\omega\hat{K}_y\tau) \\ &= \exp(i\omega\hat{K}_y\tau) \underbrace{\hat{I}_y}_{\hat{I}_y} \exp(-i\omega\hat{K}_y\tau) \\ &= \hat{I}_y = \hat{\rho}(0)\end{aligned}$$

Wenn wir statt der zweiten  $90^\circ$  Rotation um die y-Achse eine um die -y-Achse ausführen, erhalten wir das selbe Ergebnis. Man kann also sagen, dass eine Phasealternation des zweiten Pulses keinen Einfluss auf die Bildung des Festkörper-Echos hat. Wenn die Pulslängen im Experiment nicht exakt auf einen Drehwinkel von  $90^\circ$  justiert sind, dann erzeugt der erste Puls nicht nur transversale Magnetisierung; es verbleiben noch longitudinale Anteile. Diese **unerwünschten** Komponenten

werden durch den 2. Puls in die Nachweisebene geklappt und zusammen mit dem Echo detektiert. Das Vorzeichen des FID hängt aber, im Gegensatz zu dem des Echos, von der



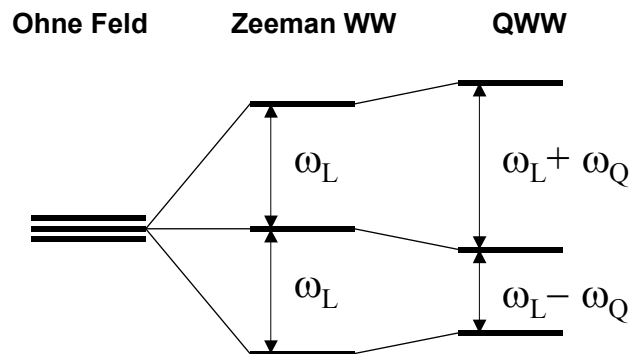
Phase des 2. Pulses ab. Man kann die unerwünschten Beiträge somit eliminieren, indem man die Resultate der beiden Pulsfolgen addiert: Während sich die Echosignale addieren, heben sich die FID-Beiträge weg. Dies ist ein einfaches Beispiel eines Phasenzykklus. Phasenzyklen werden generell eingesetzt um unerwünschte Signalbeiträge zu eliminieren.

## 5. Der $^2\text{H}$ -Kernspin-Hamiltonoperator

Die meisten Atomkerne besitzen einen Kernspin  $\vec{I}$  und damit verknüpft ein magnetisches Dipolmoment  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ .  $\gamma$  ist das gyromagnetische Verhältnis.

Befindet sich ein Kernspin in einem statischen äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$  so spalten sich die zunächst entarteten Energieniveaus gemäß der Zeeman-Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes mit dem Magnetfeld in  $2I + 1$  äquidistante Energieniveaus mit  $E_m = -m\hbar\gamma B_0 = -\hbar\omega_L m$ , auf (siehe Abb.).  $\omega_L = \gamma B_0$  wird als Larmorfrequenz bezeichnet.  $m = +I, +(I-1), \dots, -(I-1), -I$

Das Deuteron ist ein Kern mit einem Kernspin von  $I = 1$  und besitzt ein elektrisches Quadrupolmoment  $eQ$ . Dieses tritt mit einem elektrischen Feldgradienten in Wechselwirkung. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Verschiebung der Energieniveaus des Deuterons.



*Aufspaltung der Energieniveaus eines Spin-1-Teilchen unter Zeeman- und Quadrupol-Wechselwirkung.*

Die Zeeman- und die Quadrupol-Wechselwirkung sind die dominierenden Wechselwirkungen im Falle der Deuteronen. Der Gesamthamiltonoperator lässt sich also schreiben

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q,$$

$\hat{H}_Z$  ist der Zeeman-Hamiltonoperator, der über  $\hat{H}_Z = -\gamma B_0 \hat{I}_z = -\omega_L \hat{I}_z$  gegeben ist.

Für den Hamiltonoperator der Quadrupol-Wechselwirkung gilt folgende Beziehung:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I}V\hat{I} \quad \text{mit } V = \text{Elektrischer FeldGradiententensor (EFG).}$$



Der EFG-Tensor beschreibt den elektrischen Feldgradienten entlang der Verbindungsachse des Deuterons zum Nachbarkern. Dieser EFG ist symmetrisch und spurlos. Für jeden symmetrischen Tensor existiert ein Hauptachsensystem, in welchem die Nichtdiagonalelemente der Matrix des Tensors verschwinden. Der Tensor lässt sich in einem Hauptachsensystem durch zwei unabhängige Parameter beschreiben. Wählt man als unabhängigen Parameter den Feldgradienten  $eq$  und den Asymmetrieparameter  $\eta$  (welcher die Abweichung von der Axialsymmetrie angibt), so erhält man:

$$eq \equiv V_{zz} \quad \text{und} \quad \eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{für} \quad 0 \leq \eta \leq 1.$$

Die Verschiebung der Zeeman-Niveaus durch die quadrupolare Wechselwirkung kann im Fall der  $^2\text{H}$  und bei Anwendung üblicher Magnetfelder aufgrund der geringen Stärke dieser Wechselwirkung gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung in einer Störungsrechnung erster Ordnung berechnet werden

$$\Delta E_m = \langle m | \hat{H}_Q | m \rangle.$$

Im Rahmen der Näherung der Störungsrechnung kann man den Hamiltonoperator auf diejenigen Komponenten reduzieren, welche mit  $\hat{I}_z$  kommutieren. Die Gleichung für  $\hat{H}_Q$ , welche nur noch diesen Säkularterm berücksichtigt, nimmt dann folgende Form an:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(I-1)\hbar} V_{zz} \frac{1}{2} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2).$$

Durch eine geeignete Koordinatentransformation vom Hauptachsensystem (HAS) des Feldgradiententensors in das Laborsystem (LS) ergibt sich

$$\hat{H}_Q = \frac{eqeQ}{2I(I-1)\hbar} \frac{1}{4} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \cdot [3\cos^2\theta - 1 - \eta \sin^2\theta \cos(2\phi)].$$

Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  beschreiben die Orientierung des Hauptachsensystems im Laborsystem, gegeben durch das äußere Magnetfeld. In der Säkularnäherung können die Eigenwerte  $E_m$  der dominanten Anteile des Gesamthamiltonoperators des Deuterons wie folgt angegeben werden:

$$E_m = -\omega_L m + \frac{\delta}{2} \cdot (3m^2 - 2) \cdot [3\cos^2\theta - 1 - \eta \sin^2\theta \cos(2\phi)],$$

mit dem Anisotropieparameter

$$\delta = \frac{3eQeq}{4\hbar}.$$

$eQeq/h$  wird dabei als Quadrupolkopplungskonstante bezeichnet.

Mit den Auswahlregeln  $\Delta m = \pm 1$  ergeben sich die Resonanzfrequenzen dann zu  $\omega = \omega_L \pm \omega_Q$ , wobei  $\omega_Q$  als quadrupolare Frequenz bezeichnet wird

$$\omega_Q = \frac{\delta}{2} \cdot (3\cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi)).$$

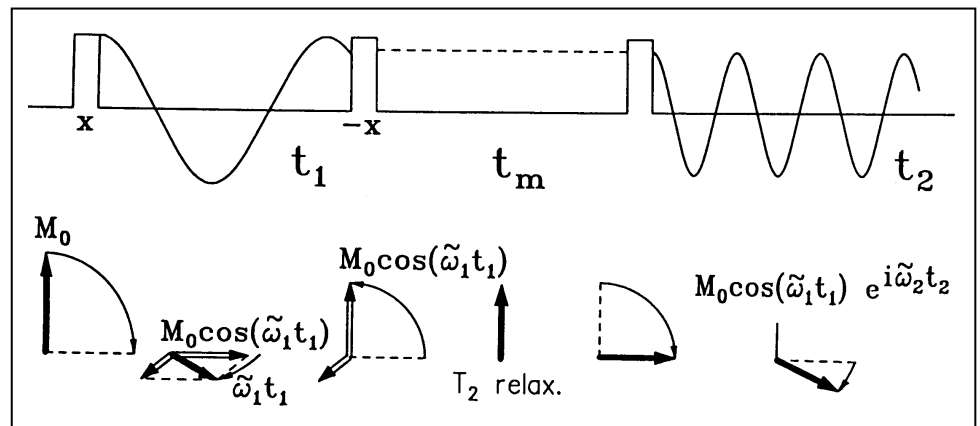
Für viele chemische Bindungen ist der EFG-Tensor zylindersymmetrisch, d.h. der Asymmetrieparameter wird null. Damit vereinfacht sich die Winkelabhängigkeit der Quadrupolfrequenz auf einen Ausdruck, welcher nur noch vom Polarwinkel  $\theta$  (zwischen der längsten Hauptachse des EFG-Tensors und der Richtung des  $B_0$ -Feldes) abhängt

$$\omega_Q = \frac{\delta}{2} \cdot (3\cos^2 \theta - 1) = \delta \cdot P_2(\cos \theta).$$

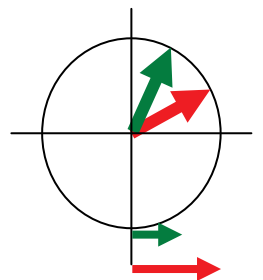
$P_2(\cos \theta)$  ist das Legendrepolynom 2. Grades.

## 6. Stimuliertes Echo

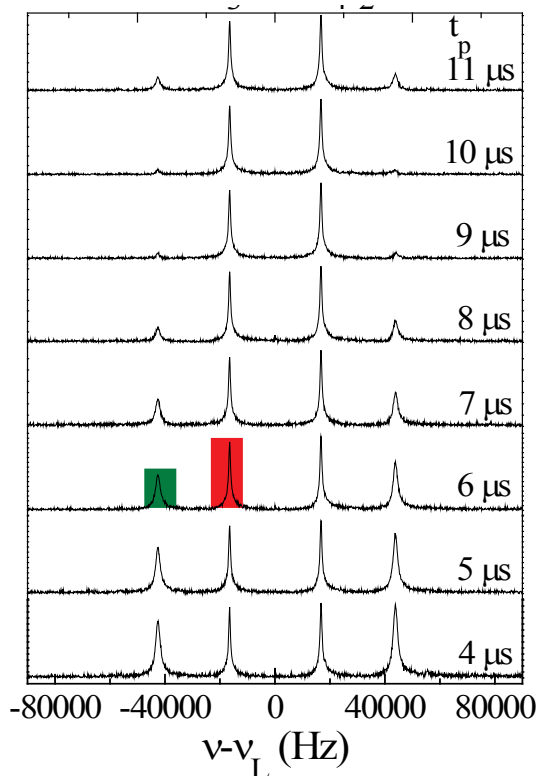
Wenn man deutlich langsamere Prozesse studieren möchte, dann muss man das Dephasierungsintervall vom Rephasierungsintervall trennen. Dies kann man erreichen, indem man den zweiten Puls (beispielsweise der Hahn-Echo-Sequenz) gewissermaßen in zwei Teile zerlegt. Die Dreipuls-Sequenz, die man dadurch erhält, ist von besonderer Bedeutung nicht nur für die Echospektroskopie, sondern insbesondere auch für die zweidimensionale Austauschpektroskopie.



Am einfachsten ist die Diskussion der Pulsfolge für einen Isochromaten (das heißt für ein Ensemble von Spins, welche die gleichen Präzessionsfrequenzen aufweisen) einer Spin- $1/2$ -Spezies, wie z.B.  $^{13}\text{C}$ . Zunächst wird mit einem  $90^\circ$  Puls transversale Magnetisierung der Amplitude  $M_0$  erzeugt. In der Dephasierungsphase  $t_1$  (zwischen den ersten und zweiten Puls) entwickeln die Spins im rotierenden Koordinatensystem eine Phase  $\omega_1 t_1$ . Mit dem zweiten Puls kann die Sinus- oder Cosinus-Komponente eines Isochromaten, wieder in



die z-Richtung geklappt werden. Dieser Puls wird daher als Speicherpuls bezeichnet, da so z.B.  $M_0 \cos \omega_1 t_1$  (siehe Abbildung) in relativ langlebige longitudinale Magnetisierung überführt wird, die lediglich auf der Skala der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  zerfällt.



Die dazu senkrechte (hier also die Sinus-) Komponente, wird durch den Puls nicht verändert und verbleibt zunächst in der xy-Ebene. In der sich anschließenden Mischzeit  $t_m$  kann diese Quermagnetisierung dephasieren, falls  $t_m$  deutlich länger als  $T_2$  ist. Die Bedingung  $T_2 \ll t_m \ll T_1$ , die man so an  $t_m$  stellt, ist für viele Festkörper gut erfüllbar. Durch einen geeigneten Phasenzyklus kann man die unerwünschten Querkomponenten auch anderweitig eliminieren, so dass die untere Grenze von  $t_m$  gegen Null gehen kann.

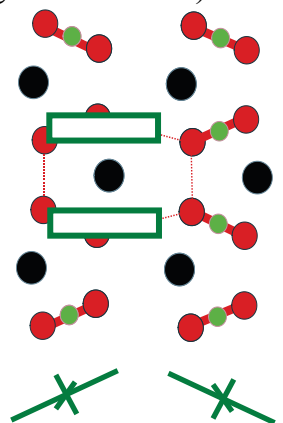
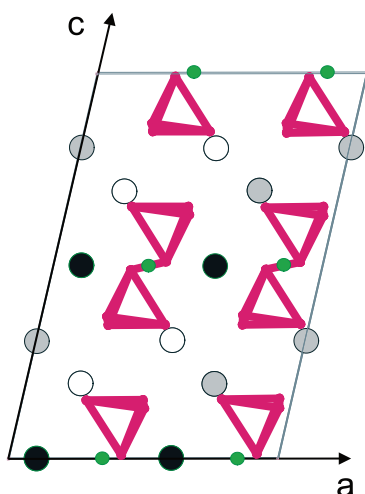
Als Funktion der Evolutionszeit zeigt die "abgespeicherte" Magnetisierung eine Amplitudenmodulation, die beispielsweise durch  $M_0 \cos \omega_1 t_1$  gegeben ist. Dies kann man direkt nachweisen, indem man mit einem dritten  $90^\circ$  Puls die gespeicherten Komponenten "abfragt". Dabei muss man allerdings die Mischzeit so wählen, dass während dieser Zeitspanne kein "chemischer" Austausch stattfindet.

Als Beispiel betrachten wir hier einen  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  Einkristall, bei dem zwei Präzessionsfrequenzen  $\pm \omega_A$  und  $\pm \omega_B$  auftreten, d.h.. zwei  $^2\text{H}$ -Linienpaare. Diese kann man dem Aufenthalt der Deuteronen in zwei magnetisch unterscheidbaren Wasserstoffbrücken zuordnen (Qi et al., J. Chem. Phys. **117**, 10233, 2002).

$\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  ist ein Protonenleiter und können wegen ihrer guten Leitfähigkeitseigenschaften als Material für Brennstoffzellen eingesetzt werden (Haile et al., Nature **410**, 910, 2001). Bei diesen Ionenleitern können sich die Deuteronen von Gitterplatz zu Gitterplatz bewegen. In der Abbildung ist die Kristallstruktur schematisch dargestellt (Schnitte durch die a-b-Ebene und die a-c-Ebene sind rechts bzw. links gezeigt). In einem  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  Einkristall gibt es genau 2 unterscheidbare elektrische Feldgradienten am Ort des Deuterons (oder am

Ort von Leerstellen, die durch Quadrate angedeutet sind). Bei jedem Sprung auf einen Nachbarplatz ändert sich die NMR-Frequenz. Diese Frequenzänderung wird mit der NMR nachgewiesen und so die Beweglichkeit der Ionen bestimmt.

Bei einer z.B. durch  $\omega_{A,B} t_1 = \pi/2$  definierten Evolutionszeit verschwindet der Kosinus und damit eines der Linienpaare. Wählt man die Evolutionszeit entsprechend, dann kann man sehr gut studieren, was als Funktion der Mischzeit passiert.



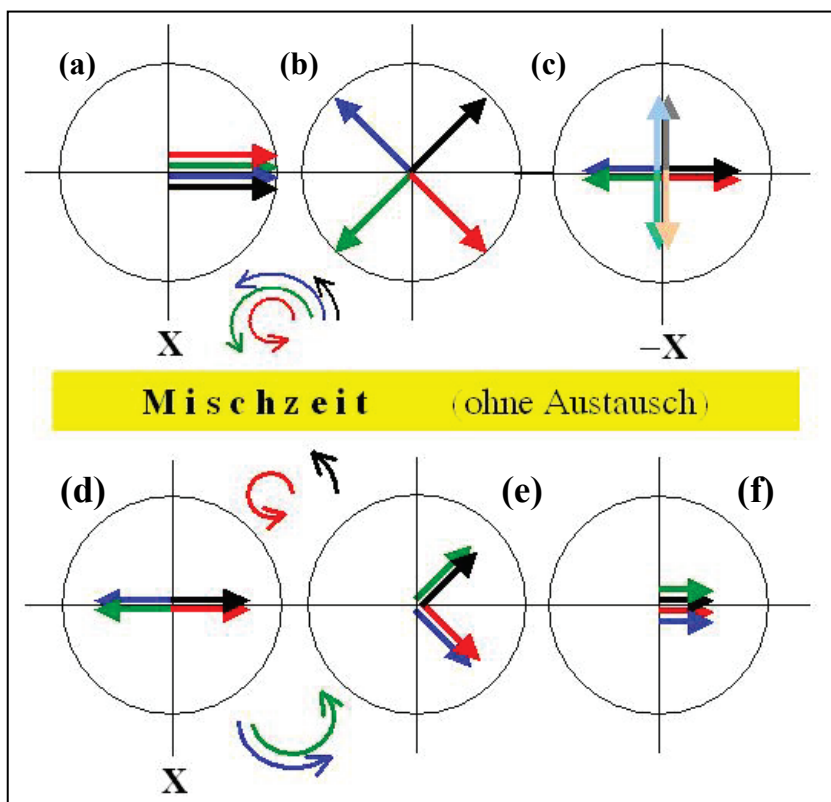
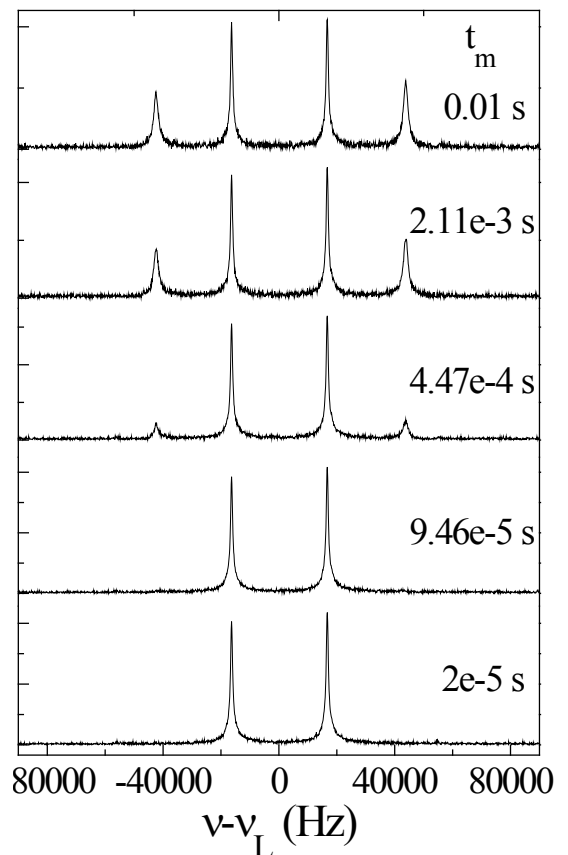
Denn während der relativ langen Mischzeit können die Deuteronen in eine andere, vorher unbesetzte Wasserstoffbrücke hüpfen. Allgemein kann sich im Verlaufe von  $t_m$  die Umgebung der Spins und damit ihre Präzessionsfrequenz ändern. Ist  $t_1 \ll t_m$  dann kann man vereinfachend annehmen, dass während der Evolutionszeit selbst keine Frequenzänderungen stattfinden.

Hat nun ein Sprung stattgefunden, dann wird sich in der Zeit nach dem dritten Puls die entsprechende Magnetisierung mit dieser anderen Frequenz entwickeln. Eine beobachtbare Frequenzänderung ist demzufolge nicht zu beobachten, falls das Deuteron nicht oder wieder zurück zur ursprünglichen Position oder weiter auf einen magnetisch äquivalenten Platz gesprungen ist.

Finden mehr und mehr erfolgreiche (die Frequenz ändernde) Sprünge während der Mischzeit  $t_m$  statt, dann entwickelt sich nach dem dritten Puls ein immer größerer Anteil der Magnetisierung mit der für  $t_m \rightarrow 0$  fehlenden Frequenz.

Diese  $t_m$ -abhängige Austauschintensität ist in nebenstehenden Spektren durch das Anwachsen der äußeren Linien gut zu erkennen.

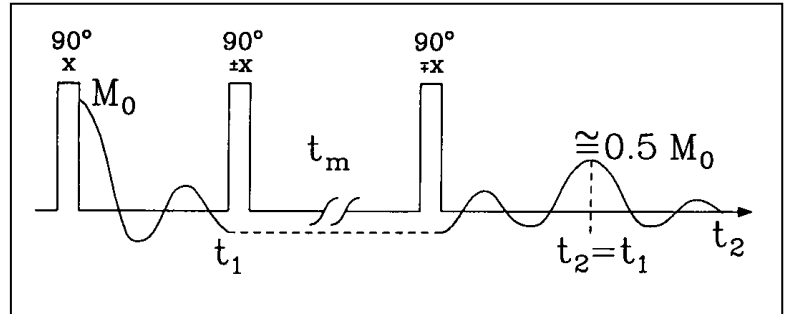
Solche Experimente sind natürlich auch auf Kristalle anwendbar, die mehr als zwei Linien (-paare) aufweisen. Dann ist es zweckmäßig die zweidimensionale Spektroskopie einzusetzen.



Diese Experimente können auch auf polykristalline Proben angewendet werden. Dann wird sich für genügend lange Evolutionszeiten die transversale Magnetisierung gleichmäßig in der x-y Ebene verteilen. Wie es unter diesen Bedingungen durch die Anwendung einer Dreipulsfolge zur Bildung eines Echos kommen kann, wollen wir uns jetzt überlegen.

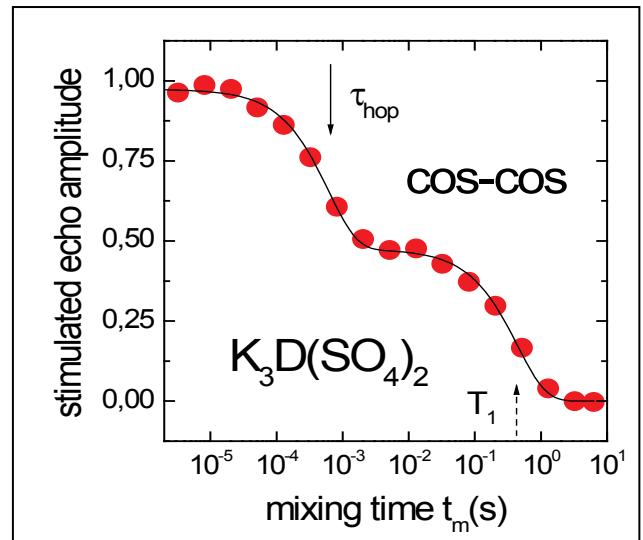
Wir betrachten dazu 4 repräsentative Isochromaten, die sich bis zum Ende der Evolutionszeit  $t_1$  wie gezeigt verteilen sollen (b). Wir zerlegen die 4 Komponenten in die fetten Anteile, die

mit dem 2. Puls senkrecht zur Papierebene gespeichert werden und einem blassen Anteil, der entlang der Drehrichtung liegt und somit in der Ebene verbleibt. Diese Querkomponenten spielen keine Rolle mehr, weil wir annehmen, dass sie während der Mischzeit  $t_m$  relativ rasch zerfallen ( $T_2$ -Relaxation). Die fetten Anteile in (c), die jeweils  $\sqrt{1/2} \cos \omega t_1$  der anfänglichen Magnetisierung betragen sind nach dem 2. Puls longitudinal und sind nur der sehr langsamen Spin-Gitter-Relaxation unterworfen, die wir hier vernachlässigen wollen. Wir nehmen zunächst außerdem an, dass während der Mischzeit kein Austausch stattfindet. Dann werden



mit dem 3. Puls die abgespeicherten Isochromaten in die Nachweisebene geklappt (d) und können anschließend rephasieren (e). In der Abwesenheit von chemischem Austausch bedeutet dies, dass die sich die Spins mit der gleichen Präzessionsfrequenz entwickeln wie in der 1. Evolutionsphase. Nach der Zeit  $t_2 = t_1$  ergibt sich dann ein Echo für die  $\cos$ -Komponenten, welches stimuliertes Echo genannt wird. Die darin enthaltene Magnetisierung (hier nach rechts zeigend) ist wegen  $\sqrt{1/2} \cos \omega t_1 \sqrt{1/2} \cos \omega t_2$  nur halb so groß wie die ursprüngliche. Der Faktor 1/2, der hier auftaucht sieht hier relativ speziell aus, da wir willkürlich vier bestimmte Isochromaten gewählt haben.

Die andere Hälfte der Magnetisierung steckt in dem hier nicht ausgewerteten  $\sin$ - $\sin$ -Anteil, der in einem separaten Experiment ermittelt werden kann. Wegen  $\langle \sin \omega_1 t_1 \sin \omega_2 t_2 \rangle = \langle \sin^2 \omega t \rangle = \frac{1}{2} \langle 1 - \cos 2\omega t \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \langle \cos 2\omega t \rangle = \frac{1}{2}$  ist auch hier die maximale Echohöhe gleich  $M_0/2$ . Tritt chemischer Austausch auf, dann wird die Echohöhe sowohl beim  $\cos$ - $\cos$  als auch beim  $\sin$ - $\sin$  Experiment auf der Zeitskala reduziert, die der inversen Austauschrate  $1/k$ , d.h. der Korrelationszeit  $\tau$  entspricht. Um die mittlere Korrelationszeit zu bestimmen, reicht es jetzt, lediglich die Echohöhe als Funktion der Mischzeit zu erfassen.



Als Beispiel ist wieder ein Deuteronenleiter gewählt. Der hier bei ca. 1 ms zu sehende Abfall des auf den Anfangswert (d.h. bei  $t_m \rightarrow 0$ ) normierten Signals rührt von der Deuteronenleitfähigkeit her: Diese translatorischen Sprungprozesse führen zu einer Änderung der NMR-Frequenzen innerhalb ihrer stationären Verteilung und die Refokussierung ist nicht mehr vollständig. Bei ca. 10 ms ist das Signal auf ca. die Hälfte des Anfangswertes abgefallen. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit ein Deuteron in einer der beiden unterscheidbaren Wasserstoffbrücken zu finden gleich 0.5 ist. Man spricht daher auch von einem effektiven 2-Platz-Sprung.

Der Abfall zu längeren Zeiten hin hat einen trivialen Grund: Die als longitudinale Komponente während  $t_m$  gespeicherte Magnetisierung zerfällt schließlich mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Diese kann man natürlich auch in einem unabhängigen Experiment bestimmen und die stimulierten Echo-Daten entsprechend korrigieren.

Bei der Deuteronen-NMR treten neben der durch die Zeiger dargestellten Magnetisierung noch weitere unerwünschte Komponenten auf, die aber durch einen Phasenzzyklus eliminiert werden können. Darauf wollen wir hier nicht im Detail eingehen.

Wir können die Ausdrücke für die stimulierten Echo-Signale  $\langle \cos\omega_1 t_1 \cos\omega_2 t_2 \rangle$  und  $\langle \sin\omega_1 t_1 \sin\omega_2 t_2 \rangle$  mit  $t_1 = t_2 = t_e$  zusammenfassen zu  $S(t_p, t_m) \sim \langle \exp(i\omega_1 t_e) \exp(-i\omega_2 t_e) \rangle$ . Das Minuszeichen bringt hier auf anschauliche Weise die Refokussierung zum Ausdruck: man erkennt sofort, dass für  $\omega_1 = \omega_2$  keine Echoabschwächung auftritt. Einen allgemeineren Ausdruck erhält man, wenn man für die in einer Evolutionsperiode entwickelnde Phase schreibt:

$$\Phi(t, t_p) = \int_t^{t+t_e} \omega(t') dt'.$$

Wir haben damit die oben implizierte Forderung nach einer Konstanz der Präzessionsfrequenzen während den Evolutionszeiten  $t_p$  fallen gelassen. Damit ist klar, dass sich das stimulierte Echo als eine Zwei-Zeit-Phasenkorrelationsfunktion formulieren lässt

$$S(t_p, t_m) \sim \langle \exp[i\Phi(0, t_p)] \exp[-i\Phi(t_m, t_p)] \rangle.$$

Die Abschwächung des stimulierten Echos kann somit auf die Differenz der beiden Phasen zurückgeführt werden.

## 7. Korrelationszeit als Funktion der Evolutionszeit und der Temperatur

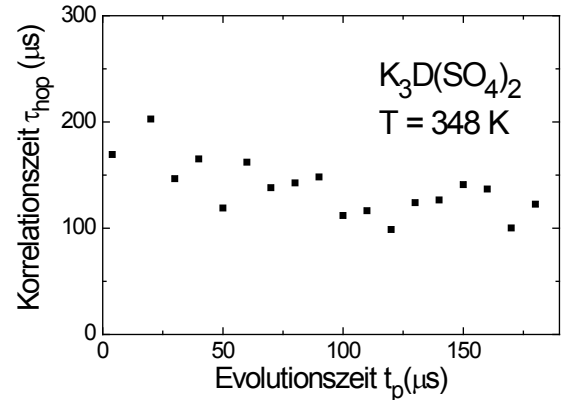
Die Funktion  $S(t_p, t_m) \propto \langle \exp(it_p \omega_1) \exp(-it_p \omega_2) \rangle$  ist analog zur inkohärenten, intermediären Streufunktion

$$S(q, t) \propto \langle \exp[-i\vec{q}\vec{r}(0)] \exp[i\vec{q}\vec{r}(t)] \rangle,$$

die man mit der Lichtstreuung, mit der inelastischen Neutronenstreuung und auch mit der Gradienten-NMR messen kann. Hier bezeichnet  $\vec{q}$  den Streuvektor und  $\vec{r}$  den Ort. Mit dem Betrag des Streuvektors kann man die räumliche Auflösung des Experimentes einstellen. Um eine möglichst hohe Phasendifferenz mittels  $\exp\{-i\vec{q}[\vec{r}(0) - \vec{r}(t)]\}$  während der Zeit zu erzielen, müssen entweder bei gegebenem  $\vec{q}$  die Teilchen besonders weit wandern ( $[\vec{r}(0) - \vec{r}(t)]$  groß) oder bei gegebenem  $[\vec{r}(0) - \vec{r}(t)]$  ein großer Streuvektor verwendet werden. Die räumliche Auflösung von Translationsbewegungen ist also umso größer je größer  $\vec{q}$  ist. Wenn die Translationsschritte, wie etwa bei Diffusionsbewegungen, sehr klein sind, dann hängt der Phasenverlust bzw. die entsprechende Korrelationszeit sehr stark von  $q$  ab und zwar gemäß  $\tau \propto q^{-2}$ . Sind hingegen die Schritte viel größer,  $[\vec{r}(0) - \vec{r}(t)] \gg q^{-1}$ , dann findet man  $\tau \approx \text{constant}$ .

Der Vergleich von  $S(t_p, t_m) \propto \langle \exp(it_p\omega_1)\exp(-it_p\omega_2) \rangle$  mit der intermediären Streufunktion zeigt, dass die Frequenzänderung  $(\omega_1 - \omega_2)$  und damit die Winkeländerung der CD-Bindung die Rolle der räumlichen Verschiebung  $[\vec{r}(0) - \vec{r}(t)]$  einnimmt und dass entsprechend die Winkelauflösung durch  $t_p$  vorgegeben werden kann. Die Evolutionszeit  $t_p$  ist analog zum Streuvektor  $\vec{q}$  eine Größe, die sich relativ bequem durch das Experiment vorgeben lässt.

Als Beispiel sind hier NMR-Messungen an  $K_3D(SO_4)_2$  gezeigt. Die Korrelationszeit ist praktisch unabhängig von  $t_p$ . Dies legt die Existenz großer Sprungwinkel nahe. Dies ist anhand der oben skizzierten Kristallstruktur und den daraus resultierenden Orientierungen der Deuteronen-EFGs plausibel.



Wenn die Protonen bzw. hüpfen möchten wird ihre Bewegung durch die Anwesenheit des Kristallfeldes gehindert: es ist jeweils eine Energiebarriere  $E$  mit der bei einer gegebenen Temperatur zur Verfügung stehenden thermischen Energie  $k_B T$  zu überwinden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass dies tatsächlich geschieht, gibt der Boltzmann-Faktor für die Sprungrate  $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E/k_B T)$  an. Dabei ist  $\Gamma_0$  die sogenannte Anklopfrequenz, die Schwingungsfrequenz also mit der das Ion gegen den Potentialwall anstößt. Der Faktor  $\exp(-E/k_B T)$  gibt an, welcher Bruchteil dieser Versuche "erfolgreich" in dem Sinne ist, dass die Barriere überwunden wird.

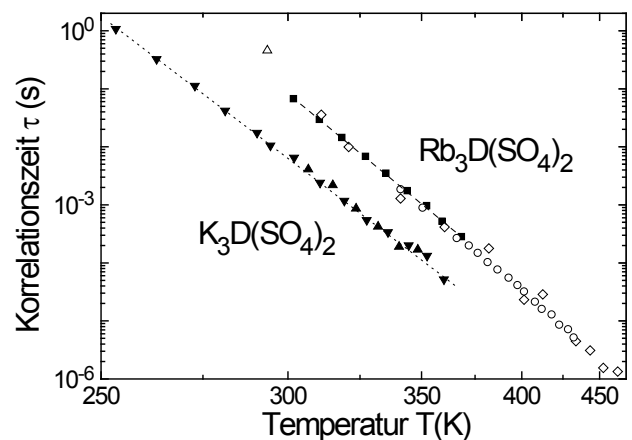
Die mittlere Zeitskala, welche angibt wie lange es zwischen zwei erfolgreichen Sprungprozessen dauert, ist durch  $\tau = \Gamma^{-1}$  gegeben. Damit erhält man für die Korrelationszeit das Arrhenius-Gesetz

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T).$$

Der Vorfaktor  $\tau_0$  ist durch  $\Gamma_0^{-1} \sim 10^{-13}$  s gegeben.

Als Beispiel sind hier wieder NMR-Messungen an  $K_3D(SO_4)_2$  und  $Rb_3D(SO_4)_2$  zu sehen.

Die Achsen in diesem Graphen sind so skaliert, dass das Arrhenius-Gesetz für die Korrelationszeiten als Funktion der Temperatur linearisiert wird. Die geschlossenen Symbole sind die aus stimulierten  $^2H$ -Echo-Messungen ermittelte Ergebnisse [(■)  $Rb_3D(SO_4)_2$  Einkristall, (▼)  $K_3D(SO_4)_2$  Pulver, (▲)  $K_3D(SO_4)_2$  Kristall]. Die offenen Symbole repräsentieren Resultate aus der Linienform-Analyse von eindimensionalen  $^{87}Rb$ -Spektren (O) und  $^2H$ -Spektren, (◇) sowie  $^2H$ -2D-Austausch-Spektren (∇). Die Linien mit ihren unterschiedlichen Steigungen spiegeln etwas unterschiedliche Energiebarrieren wieder.

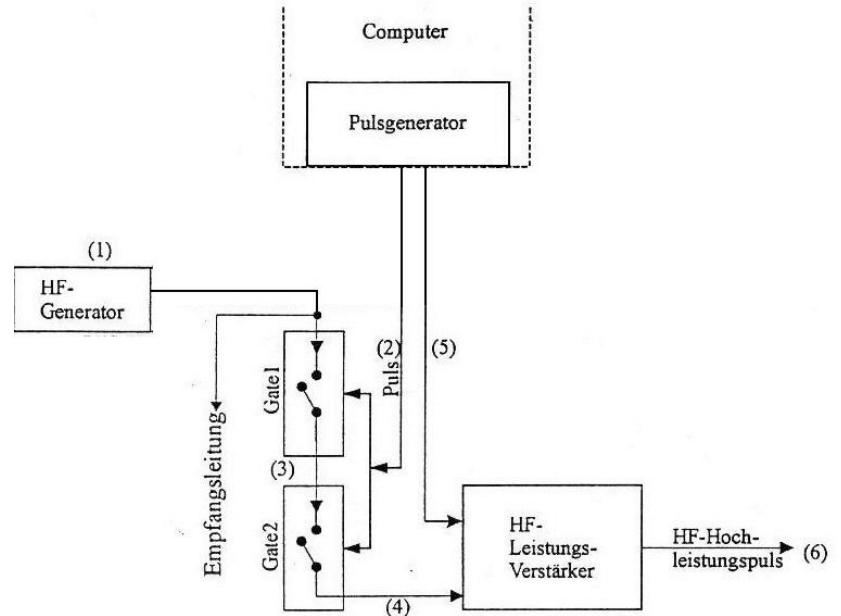




## 8. Das Spektrometer

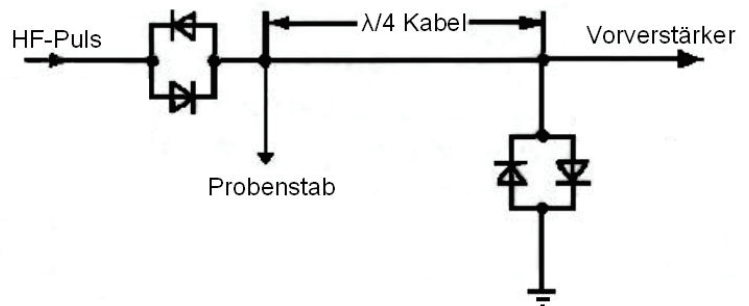
Ein NMR-Spektrometer besteht im wesentlichen aus zwei Teilen. Zum einem ist dies der Senderkreis für die Erzeugung der HF-Pulse, die die Manipulation des Spinsystems ermöglichen und zum anderen der Empfängerkreis für die Detektion des Kerninduktions-signals.

Für die Erzeugung der Pulse wird ein HF-Signal mit der Frequenz der Larmorpräzession über zwei Schalter auf einen Leistungsverstärker gegeben. Die Steuerung der Schalter wird über einen Pulsgenerator zeitlich exakt gesteuert. Dadurch werden die gewünschten Pulse aus dem kontinuierlichen Signal des HF-Generators herausgeschnitten. Da die eingehenden Signale im Leistungsverstärker etwa um den Faktor  $10^6$  verstärkt werden, würde das auch bei geöffneten Schaltern am Eingang anliegende thermische Rauschen einen erhöhten Rauschbeitrag am Ausgang, also auch auf der Detektorseite, liefern. Um dies zu verhindern, haben moderne Leistungsverstärker einen weiteren Eingang, der mit *gating* bezeichnet wird. Dieser ermöglicht es, die Verstärkung nur dann zu aktivieren, wenn sie benötigt wird. Die Steuerung des *gating*-Signals wird ebenfalls durch den im Computer eingebauten Pulsgenerator durchgeführt.



Die HF-Pulse sollen in der Probenstube ein möglichst großes  $B_1$ -Feld erzeugen. Daher muss möglichst viel Leistung in den Probenstab gelangen. Da jedoch auch der hochempfindliche Empfängerkreis direkt mit dem Sendekreis verbunden ist, ist es notwendig, die eingestrahlte HF-Welle in den Probenstab zu „zwingen“.

Dies wird über ein gegen Masse geschaltetes Diodenpärchen am Ende eines  $\lambda/4$ -Kabels ermöglicht. Während eines Hochleistungspulses sind die Dioden aufgrund der hohen anliegenden Spannung durchgeschaltet. Durch die daraus folgende Impedanztransformation wird der Weg zum Vorverstärker für exakt eine Frequenz mit einem unendlich hohen Wellenwiderstand belegt.

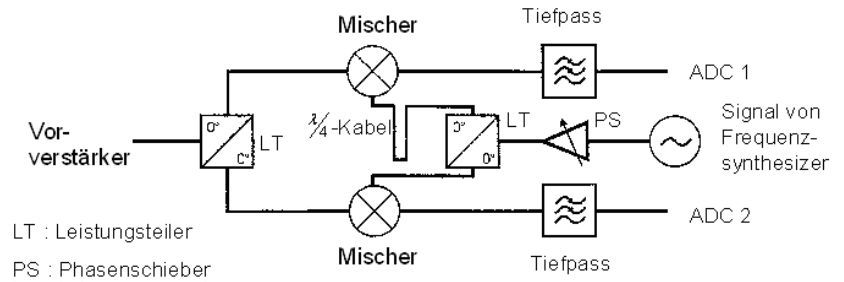


Während der Detektionsphase ist das vorher erwähnte Diodenpaar gesperrt und das Kerninduktionssignal kann zum Vorverstärker gelangen. Damit dieses ohnehin sehr kleine Signal nicht auch noch teilweise in den Leistungsverstärker fließt, ist in der Sendeleitung ein zweites Diodenpaar eingefügt. Dieses ist für die Hochfrequenzpulse durchgeschaltet. Für das kleine Kerninduktionssignal bleiben die Dioden allerdings geschlossen und es wird



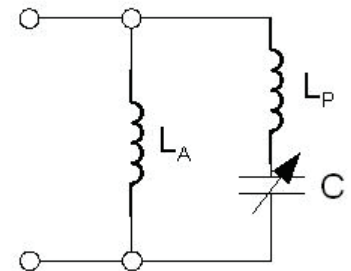
direkt zu dem Vorverstärker geführt. Das in der Sendeleitung befindliche Diodenpaar dient zudem der Unterdrückung des Restrauschens des Leistungsverstärkers während der Detektionsphase.

Die Frequenz des Kerninduktionssignals  $\omega_{RF}$  liegt im MHz-Bereich und könnte daher nur mit einem sehr schnellen Analog-Digital Wandler direkt detektiert werden. Solche Geräte bieten allerdings aufgrund der hohen Abtastrate nur ein unzureichendes Auflösungsvermögen der Spannungsamplitude. Daher wird das Kernsignal zunächst in einem Mischer mit dem Signal der Hochfrequenzquelle in zwei Komponenten zerlegt. Eine dieser Komponenten hat dann die additive Kreisfrequenz  $\omega_L + \omega_{RF}$ , die andere die Differenzfrequenz  $\omega_L - \omega_{RF}$ . Erstere lässt sich durch einen Tiefpassfilter unterdrücken, so dass nur die niederfrequente Komponente übrig bleibt. Diese lässt sich nun mit hoher Genauigkeit digitalisieren. Der



bisher beschriebene Aufbau mit einem Empfangskanal erlaubt allerdings nur die Bestimmung der Differenz zwischen  $\omega_L$  und  $\omega_{RF}$ . Ob  $\omega_{RF}$  größer oder kleiner als  $\omega_L$  ist, kann experimentell nicht bestimmt werden. Daher wird eine so genannte Quadraturdetektion durchgeführt, bei der das Kernsignal nicht nur mit dem direkten Signal der Hochfrequenzquelle gemischt wird, sondern zugleich auch mit einem um  $90^\circ$  phasenverschobenen Signal. Die so gewonnenen Signalkomponenten werden in der NMR auch als Real- und Imaginärteil bezeichnet.

Zuletzt soll an dieser Stelle kurz der Aufbau eines Probenkopfes beschrieben werden. Im Wesentlichen besteht dieser aus einem auf die Larmorfrequenz abgestimmten Reihenresonanzkreis mit einer auf  $50 \Omega$  angepassten Impedanz. Die Impedanzanpassung ist notwendig, um eine Reflektion der eingestrahnten Welle zu vermeiden und wird durch eine parallel geschaltete Induktivität  $L_A$  erreicht. Da die Probenspule  $L_P$  Teil des Schwingkreises ist und jedes Probenmaterial eine leicht unterschiedliche Permeabilitätszahl  $\mu_R$  besitzt, ist vor jeder Messung eine Anpassung der Resonanzfrequenz notwendig. Dies ist auch nach einer größeren Temperaturvariation aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Dielektrikums im Kondensator notwendig. Dafür ist die Kapazität  $C$  über einen gewissen Bereich variierbar. Für die Anpassung wird ein Netzwerkanalysator benutzt, der das Stehwellenverhältnis VSWR in einem vorgegebenen Frequenzbereich ausmisst. Das Stehwellenverhältnis ist ein Maß für den Anteil der reflektierten Leistung:



$$VSWR = \frac{U_T + U_R}{U_T - U_R}$$

Dabei entspricht  $U_T$  der Spannungsamplitude der transmittierten Welle und  $U_R$  die der reflektierten. Bei einem Wert von  $VSWR = 1$  wird damit keine Leistung reflektiert. Dies entspricht somit einer optimalen Impedanzanpassung.

## 9. Hinweise zur Durchführung

### 9.1 Abstimmen des Probenkopfes

Der Schwingkreis soll auf eine Resonanzfrequenz von 46,223 MHz eingestellt werden. Wie groß ist das Stehwellenverhältnis VSWR bei der Resonanzstelle? Welche reflektierte Leistung folgt daraus?

### 9.2 Bestimmung der Pulslänge

Die Dauer eines  $180^\circ$ -Pulses soll mithilfe eines Festkörperechos an DMS bestimmt werden. Die Sendeleistung des 2 kW Verstärkers darf dabei nicht verändert werden! Der Wert  $t_\pi$  ist zu notieren und für die folgenden Messungen zu verwenden.

### 9.3 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_1$

Die Spin-Gitter Relaxationszeit soll mit einer saturation-recovery Messung bestimmt werden. Welches  $T_1$  folgt daraus? Passen Sie die Magnetisierungskurve  $M(t)$  mit einer Kohlrauschfunktion  $\exp[-(t/T_1)^{1-\nu}]$  an. Was folgt für den Exponenten  $\nu$ ? Diskutieren Sie mögliche Schlussfolgerungen aus dieser Beobachtung.

### 9.4 Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$

Die Spin-Spin Relaxationszeit soll mit einem Festkörperecho bestimmt werden. Welches  $T_2$  folgt?

### 9.5 Messungen des stimulierten Echos

#### Einstellungen:

Mit den vorher bestimmten Parametern  $t_\pi$ ,  $T_1$  und  $T_2$  lege man die Einstellungen für das stimulierte Echo fest.

#### Parameter der Korrelationsfunktion

Messen Sie die  $t_m$ -Abhängigkeit der Echohöhe bei einem bestimmten  $t_p$  aus.

Welche Korrelationszeit  $\tau_c$  folgt daraus?

Was folgern Sie aus der für  $t_m \rightarrow \infty$  endlichen Echoamplitude?

#### Evolutionszeitabhängigkeit

Über Nacht werden die stimulierten Echos für eine Reihe von  $t_p$  gemessen. Fitten Sie die um  $M(t)$  korrigierten Echoamplituden  $F_2(t_m)$  für einige wenige Messungen mit einer Kohlrauschfunktion an. Was folgt für den Exponenten  $\beta$ ? Was schließen Sie daraus?

Tragen sie  $\tau_c(t_p)$  auf. Was folgern Sie aus der  $t_p$ -Abhängigkeit?

Tragen Sie die Werte  $F_2(t_m \rightarrow \infty)/F_2(t_m=0)$  gegen  $t_p$  auf. Was folgern Sie daraus?

### Temperaturabhängigkeit:

Verändern Sie die Temperatur und messen Sie nach einer angemessenen Wartezeit für die Temperaturstabilität erneut das stimulierte Echo für eine einzige Präparationszeit. Wählen Sie dazu einen  $t_p$ -Wert, für dem Sie schon vorher eine Messung durchgeführt hatten. Denken Sie daran, dass erneut  $T_1$  bestimmt werden muss, da sonst keine Korrektur der  $t_m$ -abhängigen Echoamplituden möglich ist.

Führen Sie zwei weitere Temperaturvariationen mit anschließender Messung des stimulierten Echos durch. Tragen Sie die gefundenen Korrelationszeiten in einem Arrheniusdiagramm auf.

Welche Aktivierungsenergie und welcher Vorfaktor folgen aus der  $\tau_c(T)$ -Abhängigkeit? Tragen Sie in das Arrheniusdiagramm auch die Werte für die longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten ein.

### **Kontakt und weitere Informationen**

Michael Storek,                      Tel. 755-3519, P1-E0-211

Prof. Roland Böhmer,              Tel. 755-3514, P1-O1-214