

**Molekül- und Ionendynamik in Festkörpern  
untersucht mit der  
Festkörper-NMR-Spektroskopie**  
TU Dortmund, Fakultät Physik  
Fortgeschrittenen-Praktikum

Jan Adam  
jan.adam@tu-dortmund.de

Dimitrios Skodras  
dimitrios.skodras@tu-dortmund.de

08. Mai 2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>1</b>
1.1	Kernmomente in äußeren Magnetfeldern . . . . .	1
1.1.1	Einführung einiger Kenngrößen . . . . .	1
1.1.2	Einfluss von Hochfrequenzspulen . . . . .	2
1.2	Relaxation . . . . .	2
1.2.1	Spin-Gitter-Relaxation . . . . .	3
1.2.2	Spin-Spin-Relaxation . . . . .	3
1.3	Untersuchungsmethoden . . . . .	4
1.3.1	Festkörperechos . . . . .	4
1.3.2	Stimulierte Echos . . . . .	4
1.4	Korrelationszeit . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>7</b>

# 1 Theorie

## 1.1 Kernmomente in äußeren Magnetfeldern

Ziel des Versuchs ist es, die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  von Dimethylsulfon-Kristallen mit der Deuteron-NMR als Sonde zu errechnen. Mit diesen Werten werden stimulierte Echos gemessen und die Korrelationszeit in Abhängigkeit von Evolutionszeit und Temperatur bestimmt.

### 1.1.1 Einführung einiger Kenngrößen

Eine charakteristische Größe für Atomkerne ist ihre Spinquantenzahl  $I$ , die ein magnetisches Moment  $\mu$  induziert, abhängig von ihrem isotopenspezifischen gyromagnetischen Faktors  $\gamma$ . Wirkt ein statisches äußeres Magnetfeld  $B_0$  auf diesen Kernspin ergibt sich quantenmechanisch eine Aufspaltung der Energieniveaus  $E_m \propto -m\gamma B_0 = -m\omega_L$  mit  $-I \leq m \leq +I$  als ganzen Zahl und  $\omega_L$  der Larmorfrequenz. Dieser Effekt ist als Zeeman-Effekt bekannt. Hinzu kommt eine Aufspaltung der Niveaus durch die Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Kerns mit einem elektrischen Feldgradienten. In Abbildung 1 sind die beiden Aufspaltungseffekte für ein  $I = 1$  Teilchen, wie das Deuteron dargestellt.

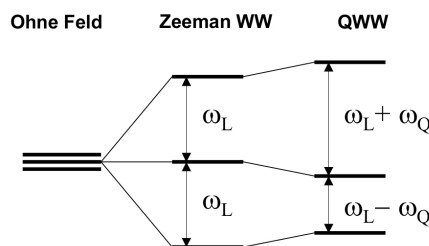


Abbildung 1: Niveaufspaltungen durch Zeeman-Effekt und Quadrupolwechselwirkung eines Spin-1-Teilchens

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Niveaus nach der Boltzmann-Verteilung besetzt, was zur makroskopischen Magnetisierung der Probe führt. Analog zur Ausweichbewegung eines rotierenden Kreisel im Gravitationsfeld erfolgt eine Präzessionsbewegung der Kernspins im Magnetfeld mit der Frequenz  $\omega_L = \gamma B_0$ . Hierbei steht das Drehmoment  $L \propto dI/dt$  senkrecht auf  $B_0$  und  $\mu$ , was sich schreiben lässt als

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma \mu \times B_0. \quad (1)$$

Da  $\vec{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$ , zeigt auch die makroskopische Magnetisierung  $M$  in  $z$ -Richtung, da die  $x$ - und  $y$ -Komponenten sich kompensieren, sodass (1) auch hierfür anwenden lässt

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B_0. \quad (2)$$

### 1.1.2 Einfluss von Hochfrequenzspulen

Beim Übergang auf zeitlich veränderliche, äußere Magnetfelder  $B_1(t)$  ist die Transformation in ein sich mit  $\Omega$  um die  $z$ -Achse rotierendes Koordinatensystem rechnerisch einfach zu handhaben. Die beiden Felder können dadurch in ein effektives Magnetfeld  $B_{\text{eff}} = B_1 + B_0$  überführt und (2) damit geschrieben werden. Im Fall  $\Omega = \omega_L$  verschwindet das effektive Feld. Explizit im Laborsystem wird das HF-Feld durch  $B_1(t) = B_x \cos(\Omega t)$  gegeben. Dieses wird in zwei Komponenten entsprechend Abbildung 2 aufgeteilt, die mit  $\Omega$  gegenläufig rotieren. Die Komponente  $B_{\text{rechts}}$  wird nun festgehalten und die andere läuft nun mit  $-2\Omega$ , die vernachlässigbar wird, da sie von der Larmorfrequenz zu weit entfernt ist. Die Kernspins rotieren nun gleich mit  $B_{\text{rechts}}$  und nehmen dieses als konstantes Feld mit Amplitude  $B_x/2$  wahr. Bei anfänglicher Längsmagnetisierung entlang  $z$ , ergibt sich eine Präzessionsbewegung um die transformierte  $x$ -Achse mit der Rabi-Frequenz  $\omega_1 = \gamma|B_{\text{eff}}|$ .

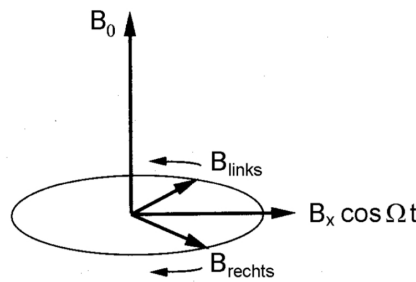


Abbildung 2: Zerlegung des HF-Felds

Wird dieses HF-Feld nun für eine gewisse Zeit eingeschaltet, wird der Magnetisierungsvektor um einen bestimmten Winkel  $\alpha$  gedreht. Eine Drehung um  $90^\circ$  wird  $(\pi/2)$ -Puls genannt. Bei Anwesenheit des statischen  $B_0$ -Feldes induziert die Quermagnetisierung durch Präzession eine Spannung, das Kerninduktionssignal, die mit einer Spule gemessen werden kann. Diese Quermagnetisierung verkleinert sich, was auch auf lokale Inhomogenitäten des Magnetfelds und dadurch auf verschiedene Larmorfrequenzen zurückführbar ist. Spinpakete mit gleichem  $\omega_L$ , genannt Isochromaten, rotieren schneller oder langsamer als andere, was zur Dephasierung und damit zum Verschwinden der Quermagnetisierung führt. Dieser Prozess ist jedoch reversibel durch Einstrahlen eines  $(\pi)$ -Pulses, was in Abbildung 3 anschaulich wird. Zu Beginn wird ein  $(\pi/2)$ -Puls durchgeführt, woraufhin die Spins präzedieren und dephasieren. Der  $(\pi)$ -Puls erhält den Drehsinn und die Drehgeschwindigkeit, wodurch die Spins rephasieren. Das schließliche Zusammentreffen wird Hahn-Echo bezeichnet.

## 1.2 Relaxation

Die durch den HF-Puls kreierte Magnetisierung strebt ihrem Gleichgewichtszustand  $M_{\text{eq}}$  durch Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung, auch Gitter genannt. Die Längs-

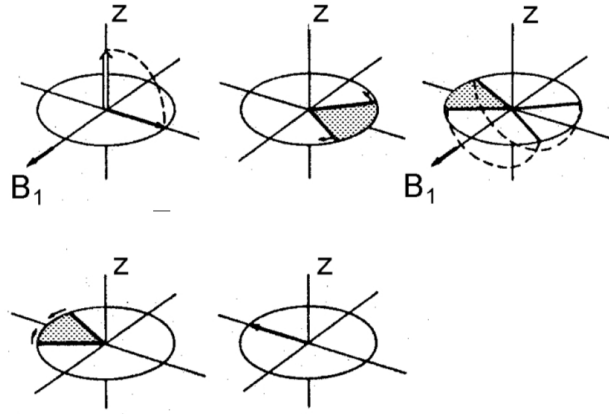


Abbildung 3: Erzeugung von Quermagnetisierung, Dephasierung,  $\pi$ -Puls und Hahn-Echo

und Querkomponenten der Magnetisierung werden hierbei getrennt betrachtet

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_{eq}}{T_1} \quad (3)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (4)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (5)$$

Die longitudinale Komponente  $M_z$  relaxiert durch Spin-Gitter Effekte mit  $T_1$ . Die transversalen Komponenten relaxieren durch Spin-Spin Effekte mit  $T_2$ .

### 1.2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Durch den ( $\pi$ )-Puls entsteht eine Besetzungsinversion entgegen der Boltzmann-Verteilung. Das thermische Gleichgewicht stellt sich durch Übergänge zwischen den Niveaus neu ein, was in der Größenordnung von  $T_1$  geschieht. Jedoch passiert das in diesem Frequenzbereich weniger durch spontane Emission, sondern durch magnetische Wechselfelder mit der Larmorfrequenz im Wesentlichen, die die Emission bedingt. Diese Inversionserholung kommt von stochastischen Bewegungen der Spins, die zu zeitlich fluktuierenden Magnetfeldern führt. Die Fouriertransformierte davon, die Spektraldichte  $J(\omega)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Wechselfeld mit  $\omega$  vorkommt. Je größer  $J(\omega_L)$ , umso effizienter der Kernspinübergang und damit  $T_1$  auch.  $T_1$  wird dann minimal, wenn Larmorfrequenz und Korrelationszeit  $\tau_c$  einander entsprechen -  $\omega_L \tau_c \approx 1$

### 1.2.2 Spin-Spin-Relaxation

Maßgeblich für diesen Prozess ist die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, wobei die Spins einerseits selbst ein Magnetfeld erzeugen, aber auch bei anderen Spins abhängig vom Winkel zwischen der Momentausrichtung und der internuklearen Verbindungslinie

zueinander. Bei einem Festkörper sollten die Spins statisch verteilt sein, weshalb eine breite Verteilung lokaler Zusatzfelder und damit ein breiter Frequenzbereich für Resonanzabsorption zu erwarten ist. Bei einfachen Flüssigkeiten mitteln sich die Zusatzfelder durch Molekularbewegungen auf experimentellen Zeitskalen hinaus, sodass nur noch bei der Larmorfrequenz Resonanzabsorption auftritt. Hierbei erzeugte Quermagnetisierung relaxiert wenig, was einem langen  $T_2$  entspricht.

### 1.3 Untersuchungsmethoden

Durch die Rephasierung der Isochromaten, also die Wiederherstellung der makroskopischen Magnetisierung, entsteht ein messbares Echo. Die verschiedenen Möglichkeiten, ein solches herzustellen geschieht durch die charakterisierenden Sequenzen. So das einfache Hahn-Echo, angesprochen in Abschnitt 1.1.2 und die hier Anwendung findenden Festkörperechos und die stimulierten Echos.

#### 1.3.1 Festkörperechos

Festkörperechos sind im Gegensatz zu Hahn-Echos nützlich zur Refokussierung von Wechselwirkungen, die bilinear in den homonuklearen Spinoperatoren sind, wie zum Beispiel der Säkularanteil der Dipolwechselwirkung oder der Spinanteil der Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung. Der  $(\pi)$ -Puls des Hahn-Echos ändert den Hamiltonian nicht, wohingegen die Sequenz des Festkörperechos (vgl. Abb.) 4 das erreicht. Zu Beginn ein  $(\pi/2)_x$ -Puls und wartet eine Zeit  $\tau$ , worauf ein  $(\pi/2)_y$ -Puls folgt, der um  $90^\circ$  zum vorigen phasenverschoben sein soll. Nach einer weiteren Wartezeit  $\tau$  ist das Echo dann messbar.

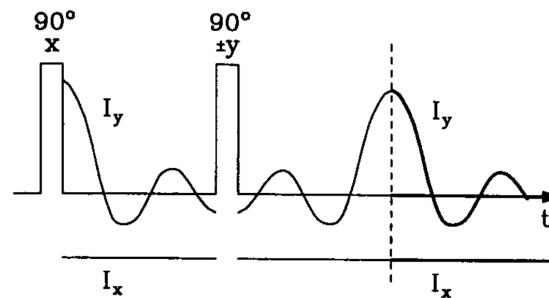


Abbildung 4: Pulsfolge des Festkörperechos

#### 1.3.2 Stimulierte Echos

Für Prozesse, die für die Anwendung des Hahn-Echos zu langsam sind, muss das Dephasierungs- und das Rephasierungsintervall getrennt werden. Der  $(\pi)$ -Puls aus dem Hahn-Echo wird unterteilt in zwei Sequenzen. So wird zu Beginn ein  $(\pi/2)$ -Puls gegeben, um transversale Magnetisierung mit Amplitude  $M_0$  zu erzeugen (vgl. Abb. 5). Die Spins dephasieren in der Zeit  $t_1$  und entwickeln eine Phase zueinander. Der zweite Puls kann nun

den cos- oder den sin-Anteil wieder zurückklappen. Dieser wird Speicherpuls genannt, da die longitudinale Magnetisierung mit  $T_1$  relaxiert, während der andere während der anschließenden Mischzeit  $t_m$  dephasiert und die transversale Magnetisierung verschwindet. Schließlich kann ein dritter Puls den gespeicherten Anteil in die Nachweisebene klappen. Die rephasierenden Spins erzeugen nach einer Zeit  $t_2 = t_1$  ein Echo beispielsweise für den cos-Anteil, welches stimulierte Echo bezeichnet wird. Die verbliebene Magnetisierung entspricht maximal der Hälfte von  $M_0$ . Bei chemischem Austausch sinkt dieser Maximalwert auf der Zeitskala der Korrelationszeit. Daher lässt sich  $\tau_c$  ermitteln aus der Echohöhe als Funktion der Mischzeit. Die stimulierten Echosignale  $\langle \cos(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_2) \rangle$  und  $\langle \sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) \rangle$  können für  $t_1 = t_2 = t_p$  zu  $S(t_p, t_m) \sim \langle \exp(i\omega_1 t_p) \exp(-i\omega_2 t_p) \rangle$  zusammengefasst werden. Die  $\omega_i$  sind zwei Präzessionsfrequenzen,  $t_p$  die Evolutionszeit.

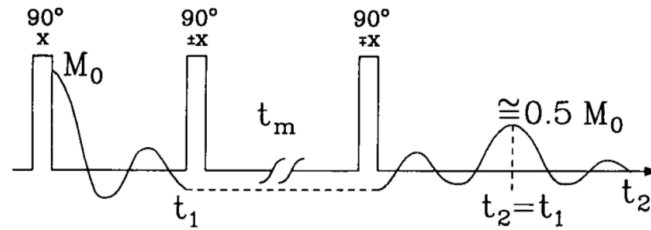


Abbildung 5: Pulsfolge des stimulierten Echos

Der Stoff  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  ist ein Ionenleiter, bei dem Deuteronen von Gitterplatz zu Gitterplatz kommen. In einem Einkristall davon gibt es zwei unterscheidbare elektrische Feldgradienten beim Deuteron bzw. bei einer Leerstelle. Findet ein Sprung statt, ändert sich die NMR-Frequenz, was nachgewiesen werden kann. Während relativ langer Mischzeiten können Deuteronen in die Leerstellen springen. Hierbei kann sich im Allgemeinen die Umgebung der Spins und damit die Präzessionsfrequenz ändern. Findet ein Sprung statt, entwickelt sich die Magnetisierung nach dem dritten Puls mit der neuen Frequenz. Je mehr Sprünge stattfinden, bei beispielsweise größerer Mischzeit, entwickelt sich ein immer größerer Teil der Magnetisierung mit der neuen Frequenz, was in Abbildung 6 dargestellt ist.

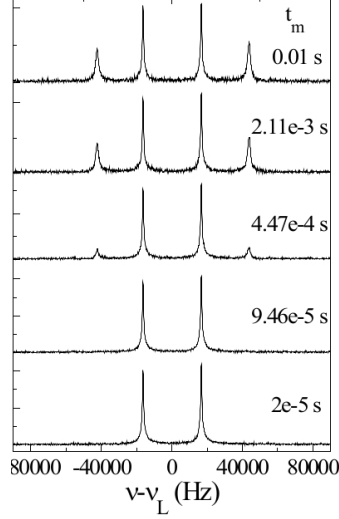


Abbildung 6:  $t_m$ -abhängige Austauschintensität

## 1.4 Korrelationszeit

Die Funktion  $S(t_p, t_m)$  ist analog zur inkohärenten, intermediären Streufunktion  $S(q, t) \sim \langle \exp(i\vec{q}\vec{r}(t)) \exp(-i\vec{q}\vec{r}(0)) \rangle$ , die messbar ist.  $\vec{q}$  ist der Streuvektor und  $\vec{r}$  der Ortsvektor. Für hohe Phasendifferenzen zu erreichen, muss  $\vec{q}$  oder  $|\vec{r}(0) - \vec{r}(t)|$  bzw.  $t_p$  oder  $(\omega_1 - \omega_2)$  groß sein. Dann findet man  $\tau \approx \text{const.}$  Beispielhaft an  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  sind NMR-Messungen in Abbildung 7 gezeigt. Die Korrelationszeit ist praktisch unabhängig von  $t_p$ , was an der Kristallstruktur und den elektrischen Feldgradienten der Deuteronen plausibel wird.

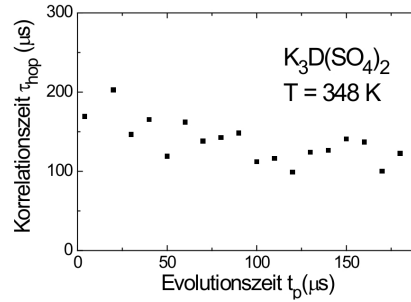


Abbildung 7:  $\tau_c$  als Funktion der Evolutionszeit  $t_p$

Wenn die Deuteronen hüpfen, überwinden sie die Energiebarriere  $E$  des Kristallfeldes durch thermischen Energie von  $E \propto T$  mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E/k_B T)$ . Dabei ist  $\Gamma_0$  die Anklopfrequenz, mit der das Ion an die Potentialbarriere stößt. mit  $\tau = \Gamma^{-1}$  ergibt sich das Arrhenius-Gesetz

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (6)$$



In Abbildung 8 sind hier NMR-Messungen für  $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  zu sehen. Die unterschiedlichen Steigungen entsprechen verschiedenen Energiebarrieren.

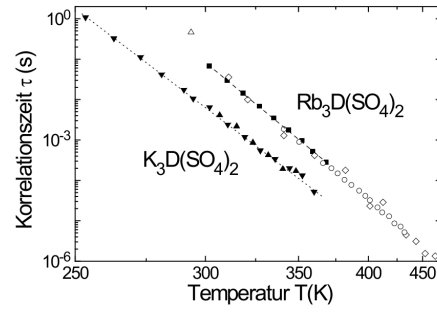


Abbildung 8:  $\tau_c$  als Funktion der Temperatur  $T$

**2 Durchführung**

**3 Auswertung**

Literatur