

**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

1	Theorie	1
1.1	Kernmomente in äußeren Magnetfeldern	1
1.1.1	Einführung einiger Kenngrößen	1
1.1.2	Einfluss von Hochfrequenzspulen	2
1.2	Relaxation	3
1.2.1	Spin-Gitter-Relaxation	3
1.2.2	Spin-Spin-Relaxation	4
1.3	Messmethoden	4
1.3.1	Hahn-Echo	4
1.3.2	Stimulierte Echos	4
2	Durchführung	4
3	Auswertung	4

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 μ induziert, abhängig von ihrem isotopenspezifischen gyromagnetischen Faktors γ . 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 ω_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.

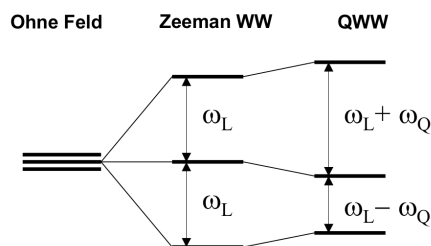


Abbildung 1: Niveaufspaltungen durch Zeeman-Effekt und Quadrupolwechselwirkung eines Spin-1-Teilchens

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 μ , 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 Ω 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 Ω gegenläufig rotieren. Die Komponente B_{rechts} wird nun festgehalten und die andere läuft nun mit -2Ω , die vernachlässigbar wird, da sie von der Larmorfrequenz zu weit entfernt ist. Die Kernspins rotieren nun gleich mit B_{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 $\omega_1 = \gamma|B_{\text{eff}}|$.

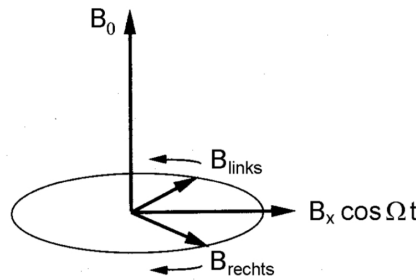


Abbildung 2: Zerlegung des HF-Felds

Wird dieses HF-Feld nun für eine gewisse Zeit eingeschaltet, wird der Magnetisierungsvektor um einen bestimmten Winkel α gedreht. Eine Drehung um 90° 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 ω_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 (π) -Pulses, was in Abbildung 3 anschaulich wird. Zu Beginn wird ein $(\pi/2)$ -Puls durchgeführt, woraufhin die Spins präzedieren und dephasieren. Der (π) -Puls erhält den Drehsinn und die Drehgeschwindigkeit, wodurch die Spins rephasieren. Das schließliche Zusammentreffen wird Hahn-Echo bezeichnet.

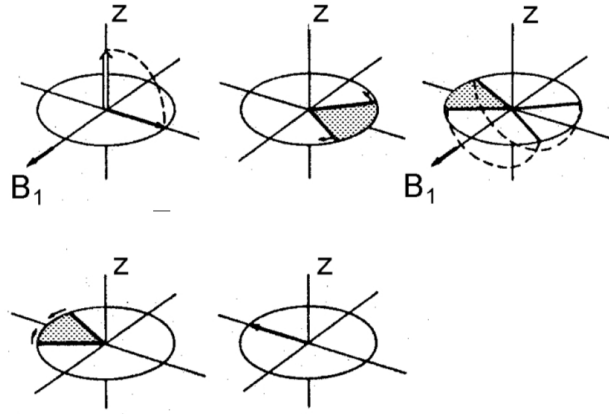


Abbildung 3: Zerlegung des HF-Felds

1.2 Relaxation

Die durch den HF-Puls kreierte Magnetisierung strebt ihrem Gleichgewichtszustand M_{eq} durch Wechselwirkung der Spins mit ihrer Umgebung, auch Gitter genannt. Die Längs- 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 (π) -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, das ein Wechselfeld mit ω vorkommt. Je größer $J(\omega_L)$, umso effizienter der Kernspinübergang und damit T_1 auch. T_1 wird dann minimal, wenn Larmorfrequenz und Korrelationszeit τ_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 Messmethoden

1.3.1 Hahn-Echo

1.3.2 Stimulierte Echos

2 Durchführung

3 Auswertung

Literatur