

Festkörper-Kernspinresonanz (NMR)

Praktikum-Festkörperphysik

Lehrstuhl für Experimentelle Physik III

Julia Jacob
julia.jacob@udo.edu

Mario Alex Hollberg
mario-alex.hollberg@udo.edu

17. August 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Grundlagen der magnetischen Kernresonanz	3
2.2	Relaxationen	6
2.3	Der Kernspin des Deuterons	8
2.4	Echo-Signale in der NMR	8
2.5	Stimuliertes Echo	9
3	Das Experiment	10
3.1	Das Spektrometer	10
3.2	Durchführung	12
4	Auswertung	12
4.1	Abstimmung des Probekopfes	12
4.2	Bestimmung der Phase	12
4.3	Bestimmung der Pulslänge	13
4.4	Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1	14
4.5	Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2	15
4.6	Messungen des stimulierten Echos	16
4.7	Temperaturabhängigkeit	18
4.8	Spektrum	19
5	Diskussion	20
	Literatur	22
6	Anhang	23

1 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Molekül- und Ionendynamik von Dimethylsulton-Kristalle mittels magnetischer Kernresonanz (NMR) Spektroskopie untersucht werden. Dazu wird ein Deuteronen-NMR verwendet. Mit der magnetische Kernresonanz können unter anderem Informationen über dynamische Bewegungsprozesse ermittelt werden. Ziel dieses Versuches ist es, die Relaxationszeiten T_1 und T_2 der vorliegenden Probe zu bestimmen. Sowie stimulierte Echos für verschiedene Temperaturen aufzunehmen.

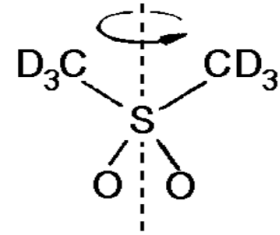


Abbildung 1:
Dimethylsulton-Kristall.

2 Theorie

2.1 Grundlagen der magnetischen Kernresonanz

Die meisten Atomkerne besitzen neben Kernladung und Masse, auch einen Eigendrehimpuls, welcher als Spin I bezeichnet wird. Der Spin und das magnetische Dipolmoment des Atomkerns sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}$$

hierbei ist γ das gyromagnetische Verhältnis, welches element- und isotopenspezifisch ist.

In einem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 richten sich die magnetischen Dipolmomente der Atomkerne aus. Klassisch betrachtet ist die Energie dann abhängig vom Relativwinkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{B}_0 . In der quantenmechanischen Betrachtung sind jedoch nur bestimmte Winkel zugelassen. Erlaubt sind die Winkeleinstellungen, welche folgende Bedingung erfüllen:

$$E = -m\hbar\gamma_I B_0 \quad (1)$$

mit: $m = +I, +(I-1), \dots, -(I-1), -I$

In einem äußeren Magnetfeld befinden sich die Atomkerne somit auf verschiedenen Energieniveaus.

Atome mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ sind die wichtigsten Kerne für die NMR-Spektroskopie. In Abbildung (2) ist Aufspaltung der Energieniveaus für solche Atome zu sehen, mit der Übergangsenergie $\Delta E = \hbar\gamma B_0$ zwischen den Niveaus. Durch die unterschiedlichen Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus kommt es zur makroskopischen Magnetisierung der Probe, dem sogenannten Kernmagnetismus. Zusätzlich zu der Ausrichtung kommt auf Grund des Drehimpulses eine Präzessionsbewegung um \vec{B}_0 dazu. Die Spins präzedieren mit der Larmorfrequenz, $\omega_0 = \gamma B_0$. In diesem Experiment beträgt die Larmorfrequenz $2\pi \cdot 90$ MHz. Diese Präzessionsbewegung ist senkrecht zum externen Magnetfeld, womit der Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{B}_0 zeitlich konstant ist. Betrachtet wird die Summe aller Kernmomente $M = \sum_i \mu_i$. Im Gleichgewicht besitzen alle Summanden

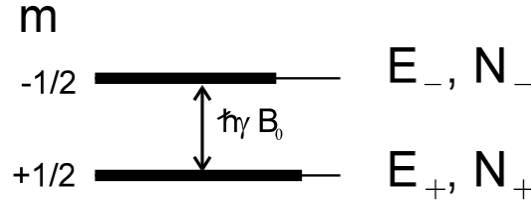


Abbildung 2: Aufspaltung der Energieniveaus für eine Atom mit Kernspin $\frac{1}{2}$.

die gleiche z -Komponente, $M = (0, 0, M_z)^T$. Für die Gesamtmagnetisierung ergibt sich

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \gamma M_x B_0$$

Dabei sind M und B_0 parallel zueinander und damit zeitlich konstant.

Rotierendes Koordinatensystem Da im folgenden senkrecht zu dem konstanten Magnetfeld ein zeitliches Hochfrequenzfeld (HF-Feld) $B_1(t)$ hinzugeschaltet wird, wird hier nun zunächst das rotierende Koordinatensystem als Konzept eingeführt. In solch einem rotierenden Koordinatensystem ergeben sich B_0 und $B_1(t)$ zusammen zu einem effektiven Magnetfeld B_{eff} . Dreht sich die Z -Achse beispielsweise mit der Frequenz Ω , siehe Abbildung (3a), um sich selbst, so gilt für die Gesamtmagnetisierung:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B - \Omega \times M = \gamma M \times \left(B - \frac{\Omega}{\gamma} \right)$$

damit folgt für das effektive Magnetfeld:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B_{eff} \Rightarrow B_{eff} = B - \frac{\Omega}{\gamma}$$

Somit wirkt das fiktive Feld $-\frac{\Omega}{\gamma}$ dem äußeren Magnetfeld entgegen. Das Hochfrequenzfeld wird mit einer Spule erzeugt und ist im Labor gegeben durch:

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

Im rotierenden Koordinatensystem wird diese HF-Feld in eine linke $B_{1,links}$ und eine rechte $B_{1,rechts}$ Komponente aufgeteilt, siehe Abbildung (3b). Beide Komponenten rotieren mit einer Frequenz von $|\Omega|$ und einer Amplitude von $\frac{B_x}{2}$. Nun kann die Komponente, die sich mit dem Koordinatensystem rotiert, als stationär betrachtet werden. Im Gegenschluss rotiert dann die andere Komponente mit -2Ω und ist im Allgemeinen vernachlässigbar.

Die Auswirkungen von Hochfrequenzpulsen Um mit dem Hochfrequenzfeld, welches mit einer Spule erzeugt wird, einen Hochfrequenzpuls (HF-Puls) zu erzeugen, wird aus dem kontinuierlichen Feld der Spule ein Puls mit bestimmter Länge herausgeschnitten, siehe Abbildung (5). Solch ein HF-Puls weist genau die Länge t_p auf, dass sich die

Abbildung 3: Rotierendes Koordinatensystem.

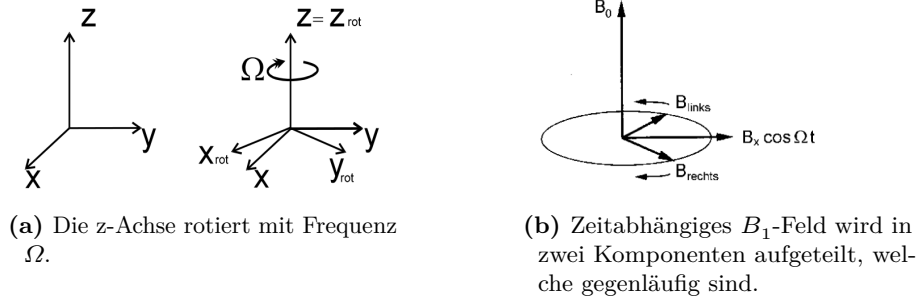
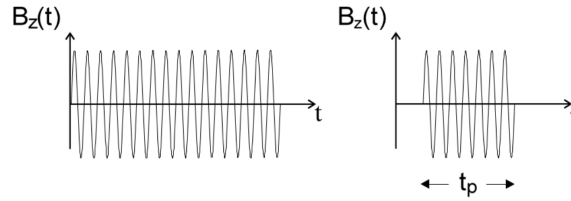


Abbildung 4: Erzeugung eines HF-Pulses mit Länge t_p .



Magnetisierung um 90° dreht und sich eine Quermagnetisierung einstellt. Daher wird der HF-Puls häufig auch als 90° -Puls oder $\frac{\pi}{2}$ -Puls bezeichnet. Nachdem ein 90° -Puls eingeschaltet wurde, präzediert die Magnetisierung M um \vec{B}_0 . Diese Präzessionsbewegung der magnetischen Momente induziert dann eine Spannung in der Spule, in der die Probe sich befindet. Es wird ein Kerninduktionssignal erzeugt. Gemessen wird der Momentanwert der Längsmagnetisierung. Die durch den 90° -Puls erzeugte Quermagnetisierung wird mit der Zeit kleiner, da die effektive Quermagnetisierung anfängt zu dephasieren, siehe Abbildung (5b). Der Zerfall der Quermagnetisierung wird auch als freier Induktionszerfall bezeichnet und mit FID (**F**ree **I**nduction **D**ecay) abgekürzt. Durch einen danach eingeschalteten 180° -Puls kommt es zur Rephasierung der Dipolmomente (Abbildung (5d)). Das Zusammentreffen der Signalepunkte (Abbildung (5e)) wird als Hahn-Echo bezeichnet und kann gemessen werden. Dabei ist zu beachten, dass die Magnetisierung im Hahn-Echo nicht der Magnetisierung nach dem 90° -Puls entspricht.

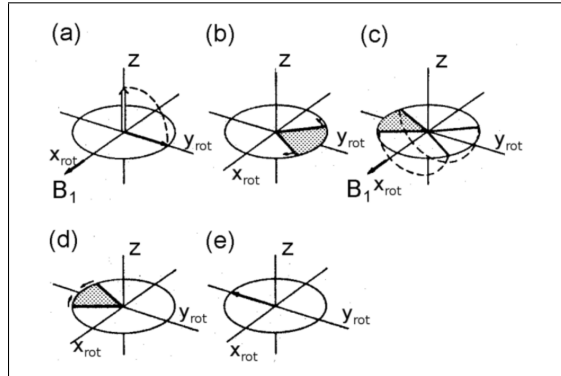


Abbildung 5: Erzeugung eines Hahn-Echos durch die einen 90° -Puls (a) gefolgt von einem 180° -Puls (c).

2.2 Relaxationen

Die Magnetisierung $M(t)$ welche nach einen HF-Puls in der Probe vorliegt strebt wieder den Gleichgewichtswert M_{eq} an. Die Relaxation der Magnetisierung beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Spins und deren Umgebung und wird in zwei Komponenten geteilt. Zum Einen die longitudinale Relaxation entlang der z-Achse

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_{eq}}{T_1} \quad (2)$$

und zum Anderen die transversale Relaxation in der x,y-Ebene

$$\frac{dM_{x,y}(t)}{dt} = -\frac{M_{x,y}(t)}{T_2}. \quad (3)$$

Diese beiden Gleichungen (2) und (3) sind als die Bloch-Gleichungen bekannt. Dabei ist T_1 die Spin-Gitter-Relaxationszeit und T_2 die Spin-Spin-Relaxationszeit. Im folgenden wird näher auf die beiden Relaxationen eingegangen.

Spin-Gitter-Relaxation Die longitudinale Relaxation wird auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Um die Spin-Gitter-Relaxation mikroskopisch zu beschreiben, werden die verschiedenen Energieniveaus betrachtet, wie in Abbildung (2) zu sehen. Durch einen 180° -Puls folgt eine Besetzungsinversion in den energetisch ungünstigeren Zustand. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beschreibt nun die Zeit, die benötigt wird, bis das Spinsystem wieder im Gleichgewichtszustand ist. Somit beschreibt T_1 wie schnell die Spins in den energetisch günstigen Zustand übergehen. Diese Übergänge müssen nicht durch ein Wechselfeld induziert werden, da diese durch die rotatorische und translatorische Bewegung der Spins geschehen. Einhergehend mit diesen Übergängen ist ein Fluss von Energiequanten ($\hbar\omega_0$) zwischen Kernspinsystem und Gitter. Jedoch ist der Energiequantenfluss relativ klein.

Die dazugehörige T_1 Zeit kann mit der Inversionserholung gemessen werden. Hierbei folgt auf einen 180° -Puls ein 90° -Puls. In Abbildung (6) ist diese Pulssequenz schematisch gezeigt. Nach den zwei eingeschalteten Pulsen zerfällt die erzeugte Quermagnetisierung wieder und ein FID-Signal ist messbar. Da die Amplitude dieses Signals proportional zu der longitudinalen Magnetisierung ist, kann daraus dann die Relaxationszeit T_1 bestimmt werden. Zusätzlich dazu kann aus der ersten Blochgleichung die zeitabhängige longitudinale Magnetisierung ermittelt werden.

$$M_z(t) = M_{eq} \left(1 - 2\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right)$$

Um eine grobe Abschätzung der longitudinalen Relaxationszeit vorzunehmen, kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$t_{\frac{1}{2}} = T_1 \cdot \ln(2) \Rightarrow M_z(t) = 0$$

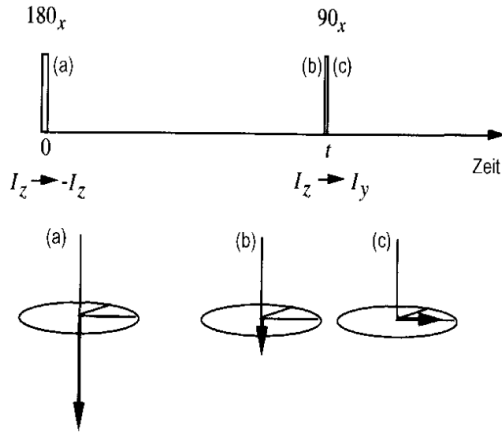


Abbildung 6: Oben die Pulssequenz für eine Inversionserholung zur Messung der T_1 -Zeit. Darunter ist die dazugehörige Magnetisierung veranschaulicht.

Solch eine Abschätzung ist wichtig, da sichergestellt werden soll, dass jede neue Messung wieder mit im Gleichgewichtszustand starten soll. Um dies zu gewährleisten soll zwischen zwei Messungen eine Wartezeit von $t \approx 4 \cdot T_1$ sein. Dadurch wird auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert.

Neben der Inversionserholung gibt es noch die Möglichkeit mittels einer Sättigungserholung die T_1 -Zeit zu bestimmen. Hierbei wird zunächst die Magnetisierung durch zufällig hintereinander geschaltete Pulse zerstört. Durch den Wiederaufbau der Längsmagnetisierung kann dann die T_1 -Zeit bestimmt werden.

Spin-Spin-Relaxation Die zweite Relaxation beruht auf der Spin-Spin-Wechselwirkung, welche auch als magnetische Wechselwirkung zwischen den Dipolen aufgefasst werden kann. Und anders als bei der Spin-Gitter-Relaxation fließt hierbei kein Energiefluss ins Gitter. Durch die Wechselwirkung zwischen den Spins ist die Stärke der Zusatzfelder abhängig von dem Winkel, ϑ , zwischen B_0 und r (Abbildung (7)). Mathematisch ergeben sich die Zusatzfelder der Nachbarspins zu:

$$B_z^{DD} = \sum_s \hbar \gamma_s S (3 \cos^2(\vartheta_{IS}) - 1) \frac{1}{r_{IS}^3}$$

und $B_{x,y}^{DD} = \sum_s \hbar \gamma_s S \left(\frac{3}{2} \cdot \sin(2\vartheta_{IS}) \right) \frac{1}{r_{IS}^3}$

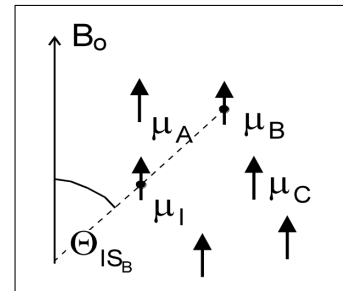


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Spin-Spin-Wechselwirkung.

Zusätzlich kann aus der zweiten Blochgleichung (siehe Formel (3)) die zeitabhängige transversale Magnetisierung ermittelt werden. Diese ergibt sich zu:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

Im Vergleich zu T_1 -Relaxationszeit ist die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 in Festkörpern immer kleiner. Nur in Flüssigkeiten sind beide Relaxationszeiten in dergleichen Größenordnung.

2.3 Der Kernspin des Deuterons

Befindet sich ein Atomkern in einem externen Magnetfeld so spalten sich die Energieniveaus. Dieser Effekt ist auch unter dem Namen Zeeman-Effekt bekannt. Anders als die bisher behandelten Atomkerne hat das Deuteron einen Spin von $I = 1$. Zusätzlich besitzt das Deuteron auch ein elektrisches Quadrupolmoment. Im externen Magnetfeld muss nun

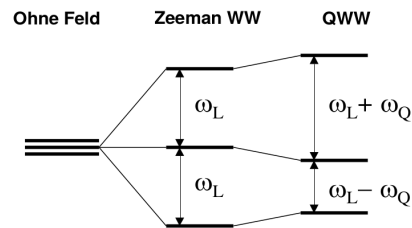


Abbildung 8: Aufspaltung der Energieniveaus im externen Magnetfeld unter Berücksichtigung der Zeeman- und Quadrupol-Wechselwirkung.

also nicht nur die Zeeman-Wechselwirkung, sondern auch die Quadrupol-Wechselwirkung berücksichtigt werden, da das Quadrupolmoment mit dem elektrischen Feldgradienten wechselwirkt. Dadurch verschieben sich die Energieniveaus, siehe Abbildung (8). Zu sehen ist, dass sich der Abstand zwischen den Energieniveaus einmal um ω_Q vergrößert und einmal verkleinert.

2.4 Echo-Signale in der NMR

In der Festkörper-NMR sind die Signale oft auf Grund der schnellen Dephasierung der Spins sehr breit. Um eine Rephasierung der Spins, und somit ein Echo-Signal, herbeizuführen und die sonst sehr kurze Beobachtungszeit zu überwinden, wird ein zweiter HF-Puls verwendet. Zwischen den beiden Pulsen sollte die Wartezeit der Totzeit entsprechen, um sicherzustellen, dass die Spins wieder in Phase gebracht werden. Im Folgenden werden zwei Echo-Signale näher erläutert.

Hahn-Echo Wie schon in Kapitel (2.1) erwähnt, wird das Hahn-Echo mit einem 90° - und einem 180° -Puls erzeugt. Auf Grund von Inhomogenitäten im Magnetfeld rephasieren die Spins nach dem 90° -Puls, da die Spins mit unterschiedlicher Larmorfrequenz präzedieren. Wie in Abbildung (5 b) zu sehen, laufen Spins mit schnellerer und langsamerer Larmorfrequenz auseinander. Durch den dahinter geschalteten 180° -Puls werden die Spins so gedreht, dass sie nun alle auf einem Punkt zusammentreffen und ein Echo erzeugen.

Das Hahn-Echo wird meist für die Refokussierung von Wechselwirkungen verwendet, welche linear in \hat{I}_z sind.

Festkörper-Echo Das Festkörper-Echo wird durch eine Pulssequenz von zwei aufeinander folgenden 90° -Pulsen verwendet, welche um $\frac{\pi}{2}$ zueinander phasenverschoben sind, erzeugt. Das zweiten 90° -Puls dient hierbei zur Refokussierung der gegenseitigen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne im Festkörper. Wird dieser zweite Puls zur Zeit t_p eingestrahlt, so folgt die Rephasierung der Spins zum Zeitpunkt $2t_p$. Mit dem Festkörper-Echo kann somit der Informationsverlust während der Totzeit umgangen werden. In Abbildung (9) ist die Pulssequenz für solch ein Festkörper-Echo schematisch

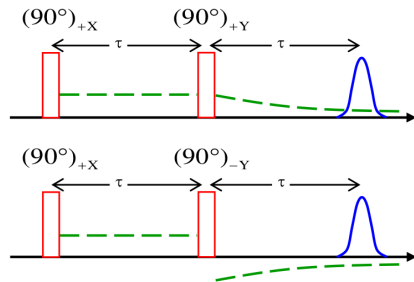


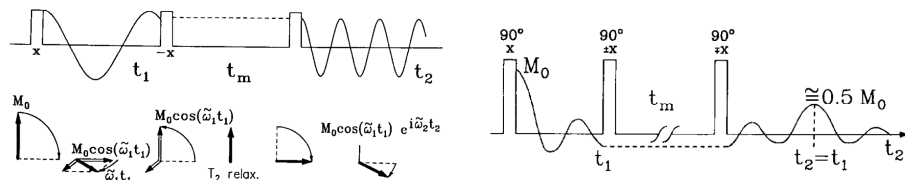
Abbildung 9: Zwei verschiedene Pulssequenzen zur Erzeugung eines Festkörper-Echos. Die Variable τ in der Abbildung entspricht der Zeit t_p .

aufgezeichnet. Zu sehen ist dort auch, dass es für das erzeugte Echo keinen Unterschied macht, ob der zweite Puls eine Rotation um die $+Y$ - oder $-Y$ -Achse ausführt. Lediglich das Vorzeichen des FID hängt von der Phase des zweiten Pulses ab.

2.5 Stimuliertes Echo

Ist es nun erwünscht sehr langsame Prozesse zu studieren, so ist es sinnvoll die Dephasierung von der Rephasierung zu trennen. Dies kann mit dem stimulierten Echo erreicht werden. Dafür wird bei einer Pulssequenz der zweite HF-Puls aufgeteilt. Die Zeit zwischen dem dann zweiten und dritten Puls ist die sogenannte Mischzeit t_m . Anschaulich sind die

Abbildung 10: Stimuliertes-Echo.



(a) Schematische Pulssequenz des Stimulierten-Echos mit zugehöriger Magnetisierung.

(b) Die Magnetisierung des Echo-Signals ist beim Stimulierten-Echo nur halb so groß wie die anfängliche Magnetisierung.

drei HF-Pulse in Abbildung (10a) zu sehen. Mit dem ersten Puls wird die transversale Magnetisierung hergestellt, welche bekanntlich während der t_1 Zeit dephasiert. Nun kann mit dem zweiten Puls die cos- oder sin-Komponente ausgewählt werden. Diese ausgewählte Komponente wird zurück in die z-Richtung gedreht und somit in die langlebige longitudinale Magnetisierung gebracht, welche nur noch mit T_2 zerfällt. Der zweite Puls

wird daher auch oft als Scheicherpuls bezeichnet. Erfüllt die Mischzeit t_m folgende Bedingung: $T_2 \ll t_m \ll T_1$, so dephasiert die Quermagnetisierung, welche vom Speicherpuls unberührt in der xy-Ebene verblieben ist. Mittels des dritten 90° -Pulses wird gespeicherte Magnetisierung abgerufen und kann nach der Zeit $t_1 = t_2$ als Stimuliertes-Echo gemessen werden. Die Magnetisierung des Echos ist dabei nur halb so groß, siehe Abbildung (10b).

3 Das Experiment

3.1 Das Spektrometer

Ein NMR-Spektrometer besteht aus zwei miteinander verbundenen Teilen, dem Sender- und Empfängerkreis. Der Senderkreis ist zur Erzeugung der HF-Pulse verantwortlich und der Empfängerkreis detektiert das Kernspininduktionssignals.

Der Aufbau des Senderkreises ist in Abbildung (11) schematisch dargestellt. Mit dem HF-Generator (1) wird ein Signal mit Larmorfrequenz generiert, welches über zwei schalter (3) geschickt wird. Diese Schalter werden zeitlich vom Pulsgenerator (2) so gesteuert, dass die HF-Pulse mit der richtigen Länge aus dem kontinuierlichen Signal erzeugt werden. Die HF-Pulse werden über (4) zum Leistungsverstärker geführt. Um zu gewährleisten, dass nur die eintreffenden Pulse um den Faktor 10^6 verstärkt werden, besitzt der Leistungsverstärker einen weiteren Eingang, den Gating-Eingang. Der Pulsgenerator kann über diesen zweiten Eingang den Verstärker gezielt ein- und ausschalten. Über ein Kabel (6) werden die verstärkten HF-Pulse dann zur Probe geleitet.

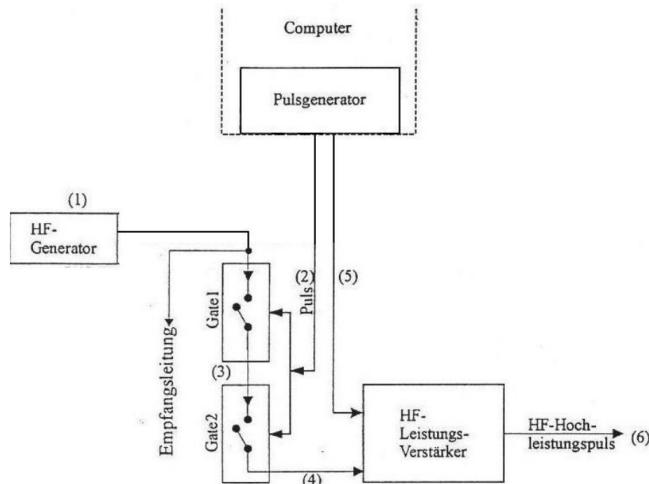


Abbildung 11: Aufbau des Senderkreises zur Erzeugung der HF-Pulse. (1) erzeugt ein HF-Signal. Über (2) und (5) kann der Pulsgenerator die Schalter und den Vorverstärker zeitlich ansteuern. Mittels der Schalter (3) wird ein HF-Puls generiert, welches zum Vorverstärker (4) geführt wird. Und über (6) kann der HF-Puls zur Probe geführt werden.

Damit HF-Pulsen in der Probenspulen ein maximales B_1 -Magnetfeld erzeugen, muss möglichst viel Leistung in den Probenstab gebracht werden. Hierfür wird eine Kombination aus einem $\lambda/4$ -Kabel und zwei Diodenpärchen benötigt, siehe Abbildung (12). Während der Zeit eines HF-Pulses liegt an dem Diodenpärchen (A) eine so hohe Spannung an, dass diesen den ankommenden HF-Puls durchgelassen. Das $\lambda/4$ -Kabel bewirkt für diese Zeit durch eine Impedanztransformation einen unendlich hohen Wellenwiderstand, sodass die

Welle des HF-Pulses den Weg in den Probenstab nehmen muss. Anders als bei dem kleinen Kerninduktionssignal, hier sperrt das Diodenpaar (A). Um zu gewährleisten, dass das Kerninduktionssignal vollständig zum Vorverstärker gelangt, ist ein zweites Diodenpaar (B) in der Sendeleitung eingebaut. Auch dieses lässt nur hochfrequente Pulse durch und sperrt für das kleine Kerninduktionssignal. Außerdem wird das Restrauschen des Leistungsverstärkers von dem Diodenpaar (B) nicht durchgelassen.

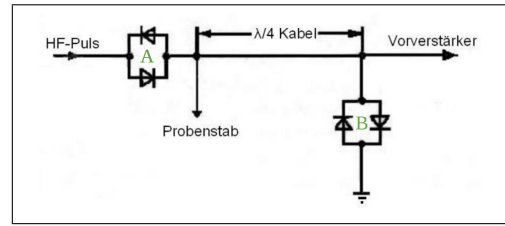


Abbildung 12: Schaltbild des $\lambda/4$ -Kabels.

Probenkopf Der Aufbau des Probenkopfes besteht aus einem Reihenresonanzkreis. Die Resonanzfrequenz entspricht hierbei der Larmorfrequenz und die Impedanz ist auf 50Ω justiert. In Abbildung (13) ist der Reihenresonanzkreis schematisch dargestellt. Die Probenspule L_P ist Teil des Schwingkreises. Auf Grund dessen muss die Resonanzfrequenz vor jeder Messung und auch nach jeder Temperaturänderung erneut angepasst werden. Die Anpassung erfolgt über ein Netzwerkanalysator, der das Stehwellenverhältnis (VSWR) misst. Diese lässt sich auch wie folgt aus den Spannungsamplituden aus der transmittierten (U_T) und der reflektierten (U_R) Welle berechnen:

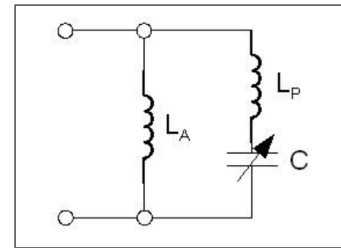


Abbildung 13: Schaltbild des Reihenresonanzkreises im Probenkopf.

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

Eine optimale Impedanzanpassung wird bei $\text{VSWR} = 1$ erreicht.

Detektions Das zu detektierende Kerninduktionssignal ω_{RF} besitzt eine Frequenz im MHz-Bereich. Für die direkte Detektion so hoher Frequenzen werden schnellen Analog-Digital Wandler benötigt. Diese Analog-Digital Wandler besitzen jedoch nur ein schlechtes Auflösungsvermögen. Zur Lösung des Problems wird das Kerninduktionssignal mit dem Signal der Hochfrequenzquelle gemischt und in zwei Komponenten zerlegt. Die erste Komponente ist die Summe der beiden Kreisfrequenzen, $\omega_1 = \omega_L + \omega_{RF}$, und die zweite Komponente ist die Differenzfrequenz, $\omega_2 = \omega_L - \omega_{RF}$. Mittels eines Tiefpassfilters wird die niederfrequente Komponente ω_2 herausgefiltert. Im nächsten Schritt lässt sich ω_2 nun exakt digitalisieren. Da lediglich die Differenzfrequenz analysiert wird, kann dadurch experimentell nicht geschlussfolgert werden welche der beiden Frequenzen größer beziehungsweise kleiner ist. Um diese Hürde zu überwinden wird eine Quadraturdetektion durchgeführt. Hierbei wird das Kerninduktionssignal zusätzlich noch mit einem um 90° phasenverschobenen Signal gemischt. In der NMR werden die Komponenten, die sich dadurch ergeben, mit Real- und Imaginärteil gekennzeichnet.

3.2 Durchführung

Bevor mit der ersten Messung gestartet werden kann, wird die Probe in den Probenkopf eingesetzt. Dieser wird dann in das NMR-Spektrometer eingebaut. Um im ersten Schritt den Probenkopf abzustimmen, wird dieser mit einem Netzwerkanalysator verbunden und das Stehwellenverhältnis (VSWR) zu bestimmen. Für die weiteren Messungen wird der Probenkopf mit dem $\lambda/4$ -Kabel und den Steuergeräten verbunden.

Alle Messungen werden über ein Python-Skript angesteuert. Experimente können ausgewählt und Variablen, so wie beispielsweise die t_p -Zeit, verändert werden. So werden die Pulslänge eines 180° -Pulses, die T_1 - und die T_2 -Relaxationszeit bestimmt.

Im zweiten Teil des Versuches wird ein stimulierte Echo für verschiedene Temperaturen gemessen. Zunächst müssen hierfür alle Parameter bestimmt und eingestellt werden.

4 Auswertung

4.1 Abstimmung des Probekopfes

Der Schwingkreis wird auf eine Resonanzfrequenz von 46,223 MHz eingestellt und am Netzwerkanalysator ein Stehwellenverhältnis $VSWR = 1,27$ abgelesen. Damit ergibt sich nach:

$$VSWR = \frac{\sqrt{P_T} + \sqrt{P_R}}{\sqrt{P_T} - \sqrt{P_R}} \Leftrightarrow P_R = \left(\frac{1 - VSWR}{1 + VSWR} \right)^2 \cdot P_T \quad (4)$$

eine reflektierende Leistung P_R von circa 1,4% der transmittierten Leistung P_T . Die transmittierte Leistung P_T beträgt etwa 1 kW und damit ergibt sich eine reflektierende Leistung $P_R \approx 14 \text{ W}$

4.2 Bestimmung der Phase

In Abbildung 14 ist der Realteil der Signalintensität $I(\varphi)$ in Abhängigkeit der Phase φ für eine volle Periode dargestellt. Ein Maximum befindet sich in etwa bei 180° . Hingegen zeigt sich eine betragsmäßig maximale Signalintensität bei $\varphi \approx 5^\circ$ (gestrichelte orangene Linie), weshalb diese auch für die weiteren Einstellungen gewählt wird.

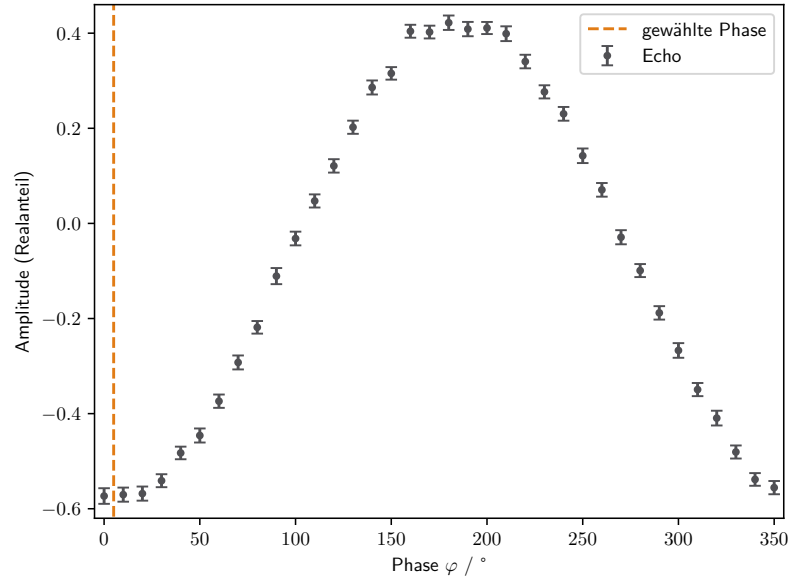


Abbildung 14: Die Signalintensität $I(\varphi)$ in Abhängigkeit der Phase φ . Die für weitere Experimente gewählte Phase φ ist in orange dargestellt. Die Signalintensität $I(\varphi)$ ist auf die Schwingungsbreite normiert.

4.3 Bestimmung der Pulslänge

Um die Pulslänge t_π des 180° -Pulses zu bestimmen, wird die Signalintensität für Pulsdauern von $1\,\mu\text{s}$ bis $20\,\mu\text{s}$ gemessen und das Resultat in Abbildung 15 aufgetragen. Eine maximale Signalintensität ist bei einer Pulsdauer $t_\pi = 5\,\mu\text{s}$ zu beobachten (siehe gestrichelte orangene Linie in Abbildung 15).

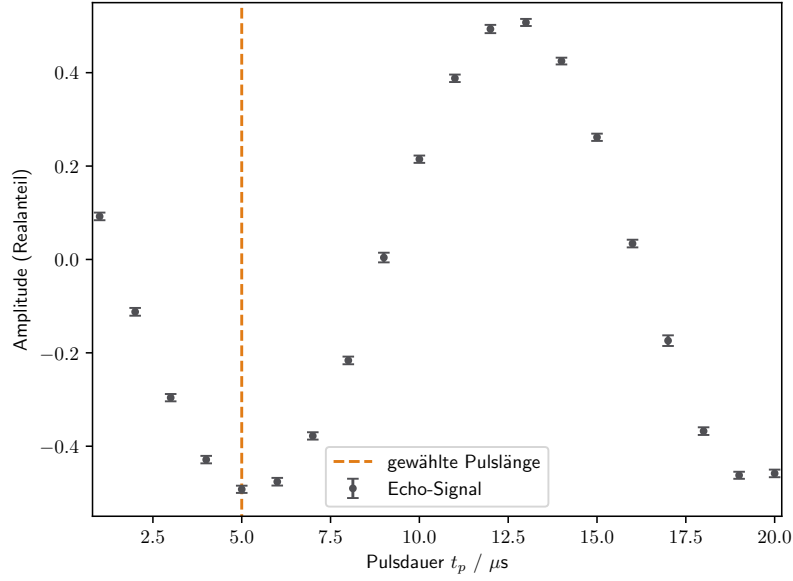


Abbildung 15: Die Signalintensität $I(t_p)$ in Abhängigkeit der Pulsdauer t_p . Die für weitere Experimente gewählte Pulsdauer t_π ist in orange dargestellt. Die Signalintensität $I(t_p)$ ist auf die Schwingungsbreite normiert.

4.4 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1

Zur Bestimmung der T_1 -Zeit wird eine *saturation-recovery*-Messung durchgeführt. Die gemessene Signalintensität $I(t)$ ist in Abbildung 16 aufgeführt. Mittels der Kohlrauschfunktion:

$$I(t) = A \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{T_1}\right]^b\right) + B \quad (5)$$

kann die T_1 -Zeit ermittelt werden. Es ergeben durch *Python 3.7.6-scipy.optimize* sich dabei folgenden Parameter:

$$A = -0,643 \pm 0,004 \quad B = 0,357 \pm 0,003 \quad b = 1,037 \pm 0,024 \quad T_1 = (18,313 \pm 0,350) \text{ ms}$$

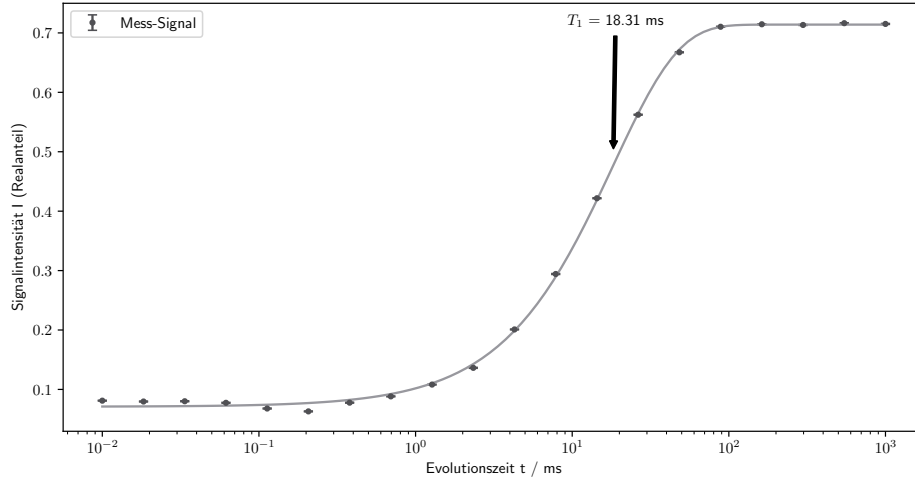


Abbildung 16: *Saturation-recovery*-Messung zu Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit. Die T_1 -Zeit wird mittels einer Kohlrauschfunktion (hellgrau) ermittelt. Der Offset wird durch den Fitparameter B korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplituden $A + B$ normiert.

4.5 Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2

Um die T_2 -Zeit zu ermitteln, wird die Signalintensität eines Festkörperecho für Evolutionszeiten zwischen $20\text{ }\mu\text{s}$ und 1 s gemessen. Die Messung ist in Abbildung 17 wieder zu finden. Aus einer ähnlichen Kohlrauschfunktion, wie die in Unterkapitel 4.4

$$I(t) = A \cdot \exp\left(-\left[\frac{2t}{T_2}\right]^b\right) + B \quad (6)$$

lässt die T_2 -Zeit gewinnen. Dabei wird nun die Evolutionszeit t zweifach gewählt, da die transversale Magnetisierung zunächst dephasiert und durch den Echo-Puls wieder rephasiert ($t_{\text{dep}} = t_{\text{rep}} \rightarrow 2t$).

Für die Kohlrausch-Parameter ergeben sich mittels *Python 3.7.6-scipy.optimize* folgende Werte:

$$A = 0,033 \pm 0,010 \quad B = 0,967 \pm 0,029 \quad b = 1,642 \pm 0,124 \quad T_2 = (0,259 \pm 0,008) \text{ ms}$$

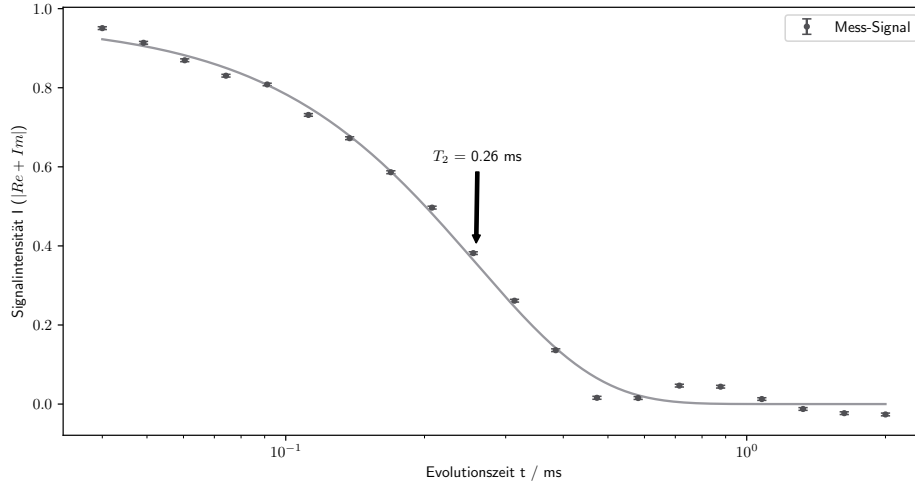


Abbildung 17: Festkörper-Echo-Messung zu Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit. Die T_2 -Zeit wird mittels einer Kohlrauschfunktion (hellgrau) ermittelt. Der Offset wird durch den Fitparameter B korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplituden $A + B$ normiert.

4.6 Messungen des stimulierten Echos

Das stimulierte Echo-Verfahren wird mit den Parametern φ (Unterkapitel 4.2), t_π (Unterkapitel 4.3), T_1 (Unterkapitel 4.4) und T_2 (Unterkapitel 4.5) eingestellt. Für eine feste Zeit t_1 von $25\ \mu\text{s}$ wird die transversale Magnetisierung zunächst dephasieren und die Signalintensität $I(t_m)$ für unterschiedliche Mischzeiten t_m zwischen $20\ \mu\text{s}$ und $1\ \text{s}$ gemessen. Die Magnetisierung ist unterteilt in einen *cos-cos*- und *sin-sin*-Anteil, welche mittels zweier seperater Experimente untersucht werden. Die Messung des *cos-cos*-Anteils ist in Abbildung 18, und die des *sin-sin*-Anteils in Abbildung 19 dargestellt.

Die *cos-cos*-Messung wird durch folgende Fit-Funktion genauer untersucht:

$$S(t) = S_0 + \left\{ A \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{\tau_{\cos}}\right]^{b_1}\right) + B \right\} \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{T_1}\right]^{b_2}\right)$$

, mit der Korrelationszeit τ_{\cos} . Folgende Parameter ergeben sich mittels *Python 3.7.6-scipy.optimize*:

$$S_0 = -0,062 \pm 0,003 \quad A = 0,469 \pm 0,013 \quad B = 0,593 \pm 0,013 \quad b_1 = 1,024 \pm 0,051$$

$$b_2 = 1,010 \pm 0,044 \quad \tau_{\cos} = (1,838 \pm 0,093) \text{ ms}$$

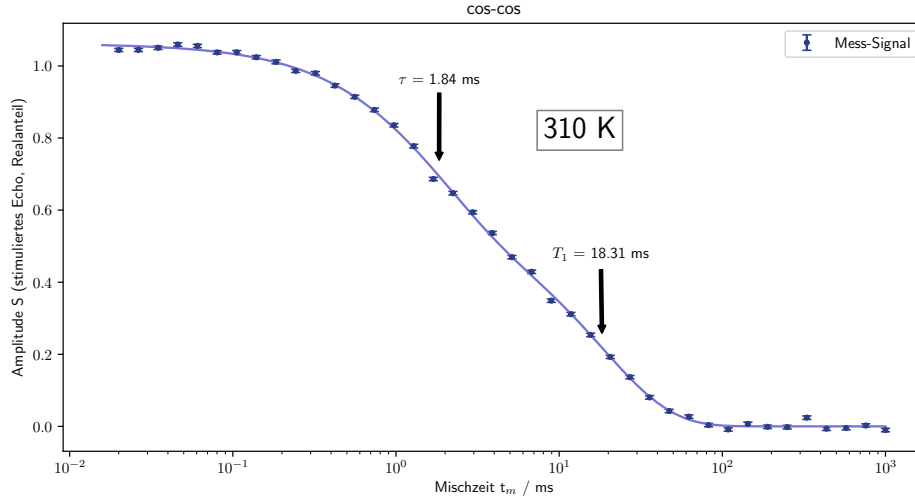


Abbildung 18: Stimulierte-Echo-Messung zu Bestimmung der Korrelationszeit τ_{COS} . Die eingestellte T_1 -Zeit, sowie die resultierende Korrelationszeit τ_{COS} ist durch die beiden Pfeile gekennzeichnet. Der Offset wird durch den Fitparameter S_0 korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplituden $S_0 + A + B$ normiert.

Die *sin-sin*-Messung wird mit der gleichen Fit-Funktion untersucht, nur das hier die T_1 -Zeit nun auch als Parameter $T_{1,Q}$ freigegeben wird:

$$S(t) = S_0 + \left\{ A \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{\tau_{\text{sin}}}\right]^{b_1}\right) + B \right\} \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{T_{1,Q}}\right]^{b_2}\right)$$

Python 3.7.6-scipy.optimize gibt dabei folgende Parameter wieder:

$$S_0 = -0,069 \pm 0,003 \quad A = 0,627 \pm 0,032 \quad B = 0,443 \pm 0,031 \quad b_1 = 0,991 \pm 0,038$$

$$b_2 = 0,967 \pm 0,093 \quad \tau_{\text{sin}} = (1,854 \pm 0,064) \text{ ms} \quad T_{1,Q} = (31,385 \pm 2,661) \text{ ms}$$

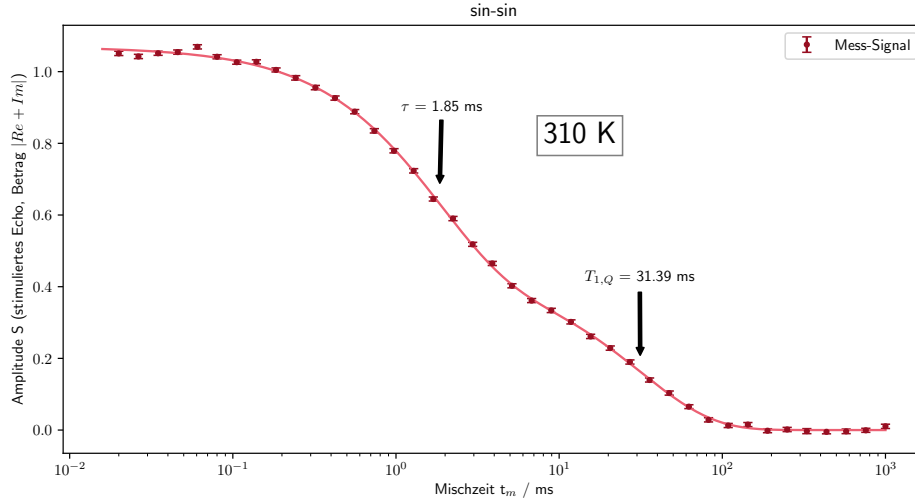


Abbildung 19: Stimulierte-Echo-Messung zu Bestimmung der Korrelationszeit τ_{sin} . Die eingestellte T_1 -Zeit, sowie die resultierende Korrelationszeit τ_{sin} ist durch die beiden Pfeile gekennzeichnet. Der Offset wird durch den Fitparameter S_0 korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplitude $S_0 + A + B$ normiert.

4.7 Temperaturabhängigkeit

Analog zu der Messung aus dem Unterkapitel 4.6, wird nun die Korrelationszeit τ Temperaturen zwischen 310 K und 346 K bestimmt. In Abbildung 20 ist die Korrelationszeit τ für die *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Dabei weichen die fünf *cos-cos*-Messwerte unterhalb von $1 \cdot 10^{-4}$ s von den anderen Messwerte ab. Deshalb werden diese in der weiteren Auswertung nicht mehr berücksichtigt. Die Korrelationszeit folgt dem Arrhenius-Gesetz: $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$, sodass den Messwerten folgende Ausgleichsgerade anlegt wird:

$$\ln(\tau) = m \cdot \frac{1}{T} + b$$

und damit die Aktivierungsenergie $E = m \cdot k_B$ und den Vorfaktor $\tau_0 = \exp(b)$ erhält. Es ergeben sich mittels *Python 3.7.6-scipy.optimize* die Werte:

$$\begin{array}{llll} m_{\text{cos}} = (9798,17 \pm 116,90) \text{ K} & \rightarrow & E = (0,84 \pm 0,01) \text{ eV} \\ b_{\text{cos}} = (-37,92 \pm 0,37) & \rightarrow & \tau_0 = (3,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-17} \text{ s} \\ m_{\text{sin}} = (9651,51 \pm 140,78) \text{ K} & \rightarrow & E = (0,83 \pm 0,01) \text{ eV} \\ b_{\text{sin}} = (-37,50 \pm 0,43) & \rightarrow & \tau_0 = (5,16 \pm 0,06) \cdot 10^{-17} \text{ s} \end{array}$$

Zusätzlich sich die Spin-Gitter Relaxationszeiten T_1 und $T_{1,Q}$ der jeweiligen *cos-cos*- und *sin-sin*-Messung in das Arrheniusdiagramm eingetragen.

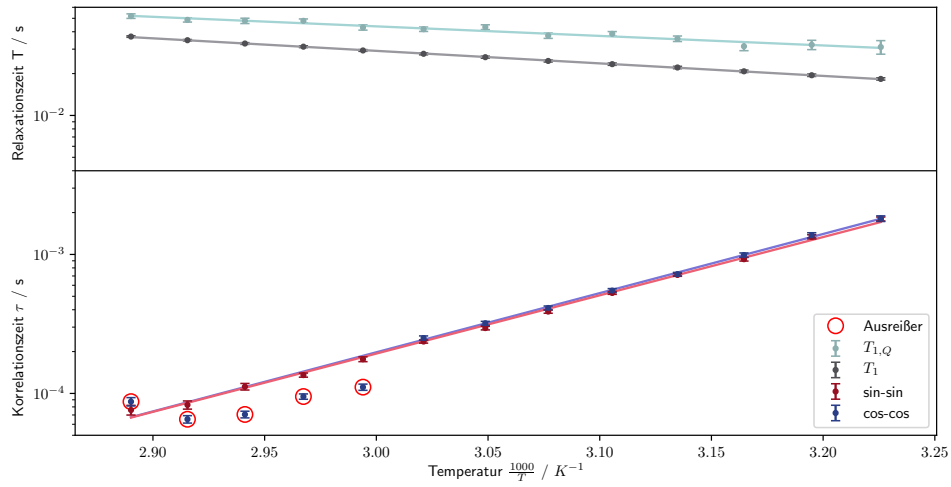


Abbildung 20: Arrheniusdiagramm für die Relaxationszeiten T_1 und $T_{1,Q}$, sowie für Korrelationszeit τ . Die Ausreißer aus der *cos-cos*-Messungen werden bei der linearen Regression nicht berücksichtigt.

4.8 Spektrum

Um ein Spektrum zu erhalten, wird eine T_2 -Messung mittels FFT (*fast Fourier transform*) in seine Frequenzanteile zerlegt. Damit das Echo genau bei dem Signal anfängt, wird das FID (*free induction decay*) zunächst an der Stelle abgeschnitten, an dem der Realteil maximal ist (siehe Abbildung 21).

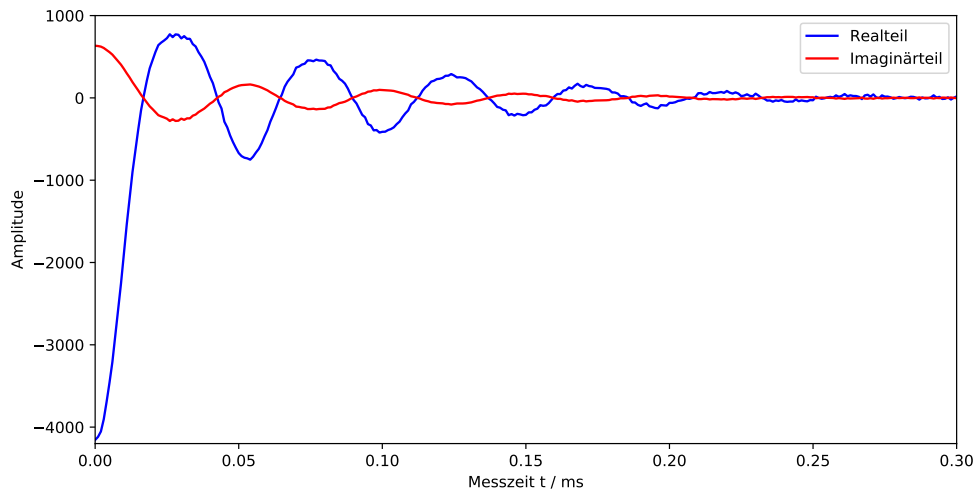


Abbildung 21: Aufbereitetes FID-Signal

Die Phasenverschiebung zwischen Real- und Imaginärteil wird durch die Phase $\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im}}{\text{Re}}\right) = 188,67^\circ$ korrigiert. Es ergibt sich nach Anwendung der FFT das in Abbildung 22 dargestellte Spektrum.

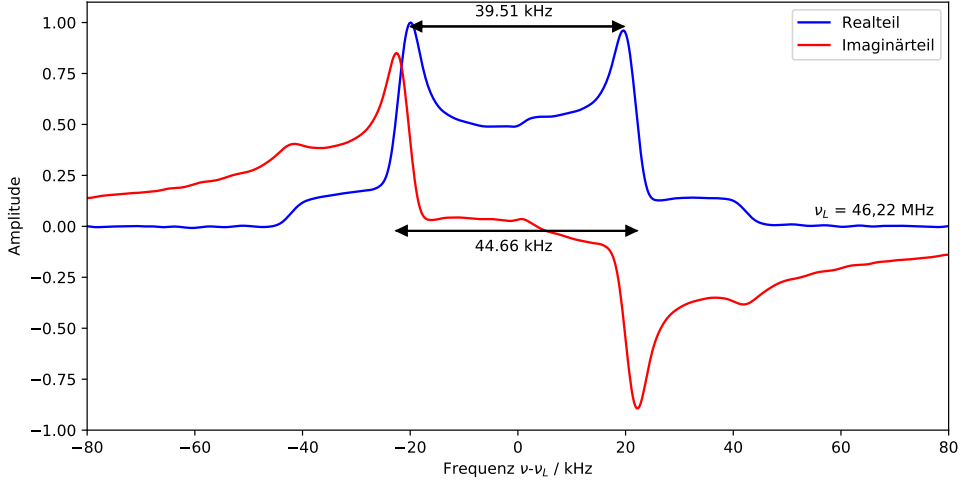


Abbildung 22: Nach FFT resultierendes Spektrum für den Real und Imaginärteil des FIDs mit einer Phasenkorrektur von $\varphi = 188,67^\circ$.

5 Diskussion

Zunächst wird auf die im Unterkapitel 4.1 bis 4.5 bestimmten Einstellparameter eingegangen. Bei der Abstimmung des Probekopfes wird etwa 1,4 % der Eingangsleistung P_T reflektiert, womit das Magnetfeld der RF-Spule genügend stark sein sollte.

Im Unterkapitel 4.2 wurde die Phase φ bestimmt. Dabei fällt in Abbildung 14 auf, dass die Signal-Amplitude im Minimum (etwa bei 5°) betragsmäßig größer ist als das Maximum (etwa bei 185°), woraus sich deuten lässt, dass das Mess-Signal um 180° gedreht ist. Auch bei der Bestimmung der Pulslänge t_π im Unterkapitel 4.3 zeigt sich in Abbildung 15, dass das Mess-Signal gedreht ist. Denn das Mess-Signal verhält sich wie eine Sinus-Funktion, welche um 180° verschoben ist. Die Pulslänge beträgt $t_\pi = 5 \mu\text{s}$ und es kann schätzungsweise angenommen werden, dass das eingestrahlte B_1 -Feld stark genug ist.

Die im Unterkapitel 4.4 bestimmte T_1 -Zeit liegt bei $T_1 = (18,313 \pm 0,350) \text{ ms}$ und für den Exponenten b der Kohlrauschfunktion ergibt sich ein Wert von $b = 1,037 \pm 0,024$ und liegt damit erwartungsgemäß bei einem Wert von eins. Denn bei $b=1$ würde sich die longitudinale Magnetisierung M_z , wie in der Theorie unter Gleichung 2.2 beschrieben, verhalten. In Abbildung 16 zeigt sich das typische Verhalten der T_1 -Relaxation. Nachdem die Magnetisierung M in die transversale Ebene gekippt ist, kann anfangs kaum longitudinale Magnetisierung M_z gemessen werden. Erst nachdem einige Millisekunden

vergangen sind, kann bedingt durch die Spin-Gitter Relaxation eine Magnetisierung M_z gemessen werden. Nach der Erholungszeit $t = T_1$ hat sich etwa 63 % der Magnetisierung aufgebaut. Schließlich ist nach ungefähr 100 ms die longitudinale Magnetisierung M_z etwa auf den ursprünglichen Wert relaxiert ist.

Die T_2 -Zeit wird im Unterkapitel 4.5 bestimmt und ergibt eine Spin-Spin Relaxationszeit von $(0,259 \pm 0,008)$ ms. Damit sei die Bedingung: $T_1 \gg T_2$ erfüllt. Für den Exponenten ergibt sich ein Wert von $b = 1,624 \pm 0,124$ und weicht damit ein wenig von der Theorie ab. Hier ist nach Gleichung 2.2 ein Exponenten b von eins zu erwarten gewesen. In Abbildung 17 zeigt sich das Verhalten der Spin-Spin Relaxation. Sobald die Magnetisierung M in die transversale Ebene gekippt ist, zeigt sich betragsmäßig das Signal am stärksten. Nach der Erholungszeit $t = T_2$ ist etwa 37 % der transversalen Magnetisierung M_{xy} dephasiert. Aufgrund eines Problems mit dem Phasenzyklus wird hier der Betrag des Mess-Signals: $|\text{Re}+\text{Im}|$ dargestellt. Damit ist das Problem leider nur teilweise behoben, denn in Abbildung 17 bei einer Evolutionszeit von ungefähr 0,6 ms zeigt sich eine erneuerte Ansteigung des Mess-Signals. Die ist vermutlich auch der Grund für die Abweichung des Exponenten b . Dieser fälschliche Anstieg ist in den meisten T_2 -Messung so sehr ausgeprägt, dass das anlegen einer Kohlrauschfunktion an die Messwerte nicht mehr gelingt (siehe Abbildung 23 im Anhang).

Zunächst werden die beiden Abbildungen 18 und 19 aus den stimulierten Echo Messungen verglichen. Der Kurvenverlauf der beiden Messungen unterscheiden sich geringfügig. Bedingt durch die Dynamik bei der Umorientierung des Dimethylsulfon Moleküls nimmt die Kurve anfänglich ab, wobei beide Messungen nach einer Mischzeit t_m von etwa 1 ms eine zunehmende abfallende Steigung zeigen. Im weiteren Kurvenverlauf zeigt sich nach ungefähr 4 ms, bedingt durch die eintretende Dekorrelation, eine Änderung der Steigung (Knick). Die Dynamik ist bei niedrigeren Temperaturen weniger, wodurch die Dekorrelations-Zeit τ näher an die $T_1/T_{1,Q}$ -Zeit rückt und deshalb der typische zweistufige Zerfall, bei der sich anstelle des Knickes ein Plateau zeigt, kaum zu erkennen ist. Zuletzt zeigen beide Kurven, aufgrund der Spin-Gitter Relaxation, ein abgeschwächtes abfallendes Verhalten. Für den Fall, dass die Mischzeit t_m gegen unendlich läuft, streben beide Funktionen gegen den Fitparameter S_0 , welche eine Ähnliche Amplitude besitzen ($S_{0_{\cos}} = -0,062 \pm 0,003$ und $S_{0_{\sin}} = -0,069 \pm 0,010$).

Es fällt besonders auf, dass sich die beiden Korrelationszeiten τ (siehe Tabelle 1) stark unterscheiden. Der Bedingung: $T_2 \ll \tau \ll T_1$ zufolge, ist die Korrelationszeit τ_{\cos} der sinnvollere Wert. Alledings haben die Messung der T_2 -Zeit Probleme bereitet, weswegen man nicht gewissenhaft auf den Wert vertrauen kann. Hingegen zeigt sich bei der *sin-sin*-Messung ein Kurvenverlauf, der dem der Versuchsanleitung [1][S.25] ähnlich ist. Die beiden Spin-Gitter-Relaxationszeiten sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Die als Fitparameter freigegebene $T_{1,Q}$ -Zeit ist dabei mehr als doppelt so lang, wie die T_1 -Zeit.

Tabelle 1: Korrelationszeit τ aus dem Unterkapitel 4.6

τ_{\cos} / ms	T_1 / ms	τ_{\sin} / ms	$T_{1,Q}$ / ms
$1,838 \pm 0,093$	$18,313 \pm 0,350$	$1,854 \pm 0,064$	$31,385 \pm 2,661$

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit im Unterkapitel 4.7 konnte in Abbildung 20 für die *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen ein exponentieller Anstieg der Korrelationszeit τ mit kleiner werdenden Temperatur beobachtet werden. Denn bei kleineren Temperaturen ist bedingt durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-E/K_B T)$, die Sprungrate kleiner als bei höheren Temperaturen. Es zeigt sich in den *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen eine annähernd übereinstimmende Aktivierungsenergie E . Nachdem die Ausreißer in Abbildung 20 aus der Auswertung ausgeschlossen wurden, liegen die beiden Vorfaktoren $\tau_{0,\cos}$ und $\tau_{0,\sin}$ in der gleichen Größenordnung von 10^{-17} s. (siehe Tabelle 2). Eine mögliche Begründung für das abweichende Verhalten der fünf Werte könnte darin liegen, dass die Korrelationszeit τ in der Größenordnung der gewählten Evolutionszeit liegt und die Dynamik damit bereits während der Evolutionszeit statt gefunden hat. Auffällig ist dabei, dass in der *sin-sin*-Messungen solche Ausreißer nicht zu beobachten sind. Die Spin-Gitter Relaxationszeit in Abbildung 20 wird hingegen bei kleineren Temperaturen kürzer, da auch diese dem Arrhenius-Gesetz folgt. Die Spin-Spin-Relaxationszeit konnten leider nicht genauer untersucht werden (s.o.).

Tabelle 2: Aktivierungsenergie E und Vorfaktor τ_0 aus Unterkapitel 4.7

cos-cos		sin-sin	
E / eV	$\tau_0 / 10^{-17}$ s	E / eV	$\tau_0 / 10^{-17}$ s
0,84±0,01	3,39±0,06	0,83±0,01	5,16±0,06

In dem Spektrum in Abbildung 22 ist eine Dubletförmige Struktur zu erkennen, welche durch die beiden Übergänge: $I_z = -1 \leftrightarrow I_z = 0$ und $I_z = 0 \leftrightarrow I_z = 1$ hervorgerufen werden. Dabei verschiebt die Quadrupolwechselwirkung diese beiden Niveaus. Da es sich hier um eine Pulver-Probe handelt, sind sämtliche Polarwinkel θ präsent. Hingegen ist die Wahrscheinlichkeit für eine Umorientierung für Winkel $0 < \theta < \pi$ größer. Zusätzlich besitzt die Abhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung Extremstellen, wodurch auch Extremstellen im Spektrum entstehen. Die Quadrupolkopplungskonstante $\delta = 39,51$ kHz lässt sich dabei am Abstand zwischen den beiden Maxima der Realteil-Kurve ablesen. Da die Maxima nicht scharf sind, hängt mit der eingestellten *Apodisation* bei der FFT und den weiteren Wechselwirkungen (z.B. Dipol-Dipol, inhomogenität der Magnetfelds) zusammen.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Molekül-und Ionendynamik in Festkörpern*. URL: https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1228126/mod_resource/content/2/SkriptNMR-2020-05-27.pdf (besucht am 12.07.2020).

6 Anhang

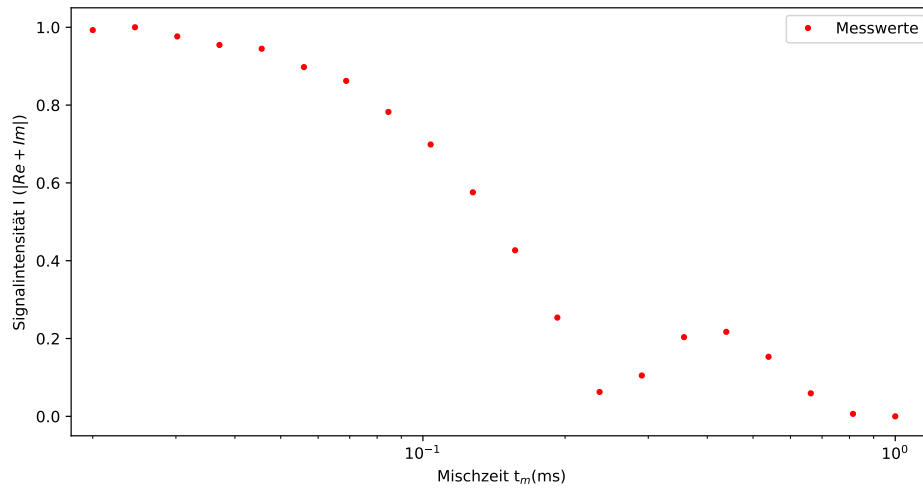


Abbildung 23: T_2 -Messung bei 319 K. Besonders auffällig ist der plötzliche Anstieg des Mess-Signals bei etwa 0,2 ms, welche das anlegen der Kohlrauschfunktion nicht möglich macht.