Festkörper-Kernspinresonanz (NMR)

Praktikum-Festkörperphysik

Lehrstuhl für Experimentelle Physik III

Julia Jacob
julia.jacob@udo.edu

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

30. Juli 2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

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 unteranderem 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 fuür verschiedene Temperaturen aufzunehmen.

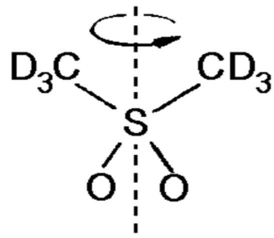


Abbildung 1: Dimethylsulton-Kristall.

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 $\overrightarrow{B_0}$ richten sich die magnetischen Dipolmomente der Atomkern aus. Klassisch betrachtet ist die Energie dann abhängig vom Relativwinkel zwischen $\vec{\mu}$ und $\overrightarrow{B_0}$. In der quantenmechanischen Betrachtung sind jedoch nur bestimmte Winkel zugelasssen. Erlaubt sind die Winkeleinstellungen, welche folgende Bedingung erfüllen:

$$\begin{aligned} E &= -m\hbar\gamma_I B_0 \\ \text{mit: } m &= +I, +(I-1), ..., -(I-1), -I \end{aligned} \tag{1}$$

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 $\overrightarrow{B_0}$ dazu. Die Spins präzedieren mit der Lamorfrequenz, $\omega_0 = \gamma B_0$. In diesem Experiment beträgt die Lamorfrequenz $2\pi \cdot 90$ MHz. Diese Präzessionsbewegung ist senkrecht zum externen Magnetfeld, womit der Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und $\overrightarrow{B_0}$ zeitlich konstant ist. Betrachtet wird die Summe aller Kernmomente $M = \sum_i \mu_i$. Im Gleichgewicht besitzen alle Summanden

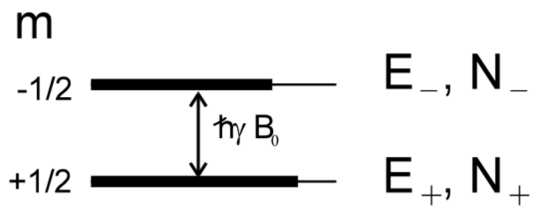


Abbildung 2: Aufspaltung der Energieniveaus für eine Atom mit Kernspin $\frac{1}{2}$.

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

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

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:

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

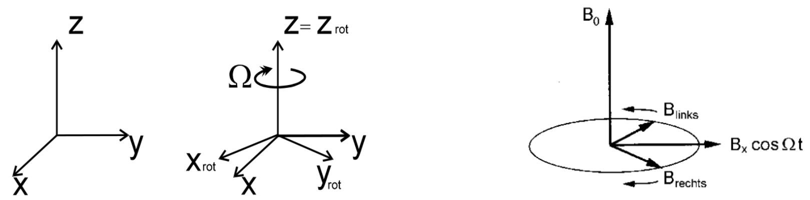
Somit wirkt das fiktive Feld $-\frac{\Omega}{\gamma}$ dem äußeren Magnetfeld entgegen. Das Hochfrequenzfeld wir mit einer Spule erzeugt und ist im Labor gegeben durch:

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

Im rotierenden Koordinatensystem wird diese HF-Feld in eine linke $B_{1,\text{links}}$ und eine rechte $B_{1,\text{rechts}}$ 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 weißt genau die Länge t_p auf, dass sich die

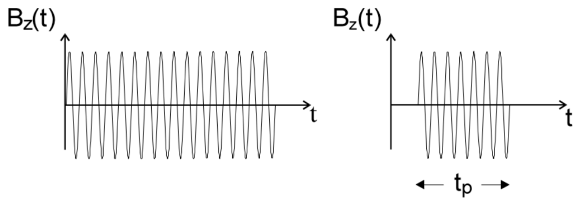
Abbildung 3: Rotierendes Koordinatensystem.



(a) Die z-Achse rotiert mit Frequenz Ω.

(b) Zeitabhängiges B_1-Feld wird in zwei Komponenten aufgeteilt, welche gegenläufig sind.

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



Magnetisierung um 90° dreht und sich eine Quermagnetisierung einstellt. Daher wir 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 $\overrightarrow{B_0}$. 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) abgeküzt. Durch einen danach eingeschalteten 180°-Puls kommt es zur Rephasierung der Dipolmomente (Abbildung (5d)). Das Zusammentreffen der Signalpunkte (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.

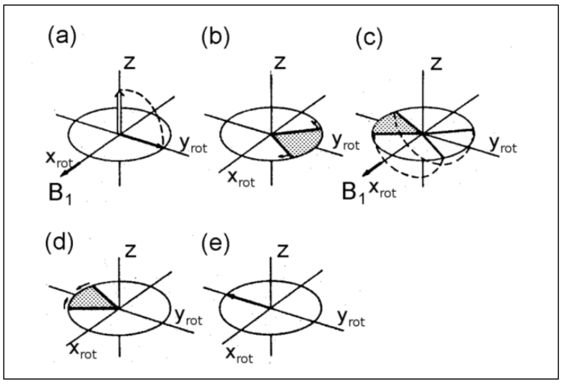


Abbildung 5: Erzeugung eines Hahn-Echos durch die einen 90°-Puls (a) gefolgt von einem 180°-Puls (c).

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

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

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

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

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 Besetzungszinversion 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 relatiiv 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 proportiuonal zu der longitudinalen Magnetisierung ist, kann daraus dann die Relaxationszeit T_1 bestimmt werden. Zusätzlich dazu kann aus der ersten Blochgleichung die zeitabhängige longitudianle Magnetisierung ermittelt werden.

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

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

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

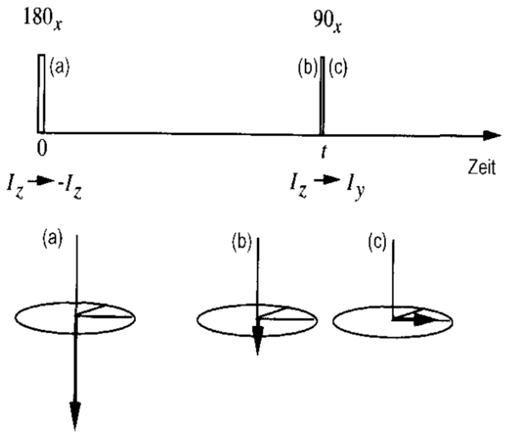


Abbildung 6: Oben die Pulssequenz für eine Inversionserholung zur Messung der T_1-Zeit. Darunter ist die dazugehörige Magnetisierung veranschaulicht.

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

Neben der Inversionserholung gibt es noch die Möglichkeit mittels einer Sättigungserholung die T_1-Zeit du bestimmen. Hierbei wird zunächst die Magnetisierung duch zufällig hintereinander geschaltete Pulse zerstört. Durch den Wideraufbau der Längmagnetisierung 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:

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

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

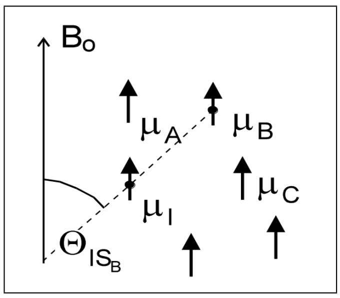


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Spin-Spin-Wechselwirkung.

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

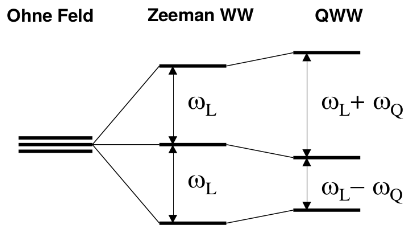


Abbildung 8: Aufspaltung der Energieniveaus im externen Magnetfeld unter berücksichtigung der Zeeman- und Quadropol-Wechselwirkung.

also nicht nur die Zeeman-Wechselwirkung, sondern auch die Quadropol-Wechselwirkung berücksichtigt werden, da das Quadropolmoment mit dem elektrischem Feldgradienten wechselwirkt. Dadurch verschieben sich 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, dasss 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 unterschiedliecher Lamorfrequenz präzedieren. Wie in Abbildung (5 b) zu sehen, laufen Spins mit schnellerer und langsamerer Lamorfrequenz auseinander. Durch den dahinter geschalteten 180°-Puls werden die Spins so gedreht, dass sie nun alle auf einem Punk 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

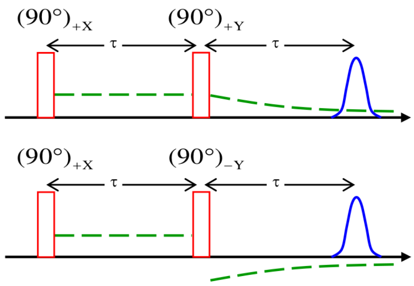


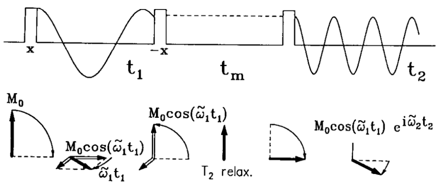
Abbildung 9: Zwei verschiedene Pulssequenzen zur Erzeugung eines Festkörper-Echos. Die Variable τ in der Abbildung entspricht der Zeit t_p.

aufgezeicht. 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 Vorzezichen des FID hängt von der Phase des zweiten Pulses ab.

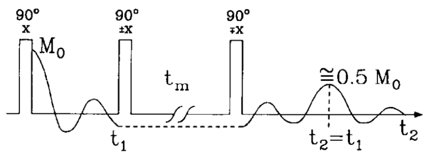
2.5 Stimuliertes Echo

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-Signal 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 gedrehtund 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 Lamorfrequenz 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 erzuegt werden. Die HF-Pulse werden über (4) zim 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.

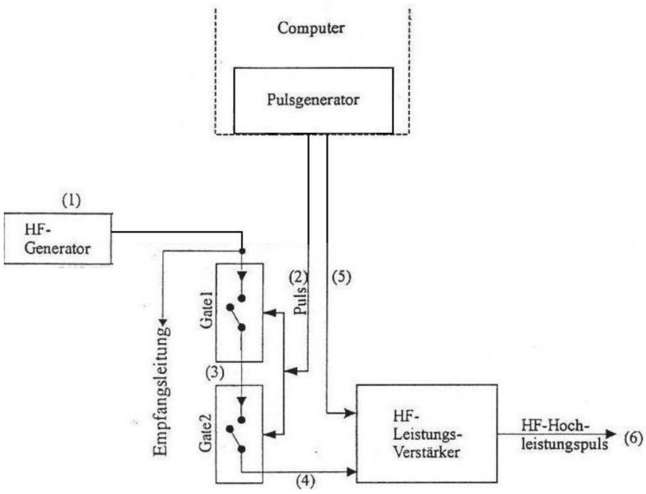


Abbildung 11: Aufbau des Senderkreises zur Erzeugung der HF-Pulse. (1) erzeugt ein HF-Signal. Über (2) und (5) kann der Pulsgenerator die Schalter und den Vorverstärker zeitlich ansteuern. Mittels der Schalter (3) wird ein HF-Puls generiert, welches zum Vorverstärker (4) geführt wird. Und über (6) kann 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 Diodenpäarchen benötigt, siehe Abbildung (12). Während der Zeit eines HF-Pulses liegt an dem Diodenpäarchen (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 t, ist ein zweites Diodenpaar (B) in der Sendeleitung eingebaut. Auch dieses lässt nur hochfrequente Pulse durch und sperrt für das kleinen Kerninduktionssignal. Außerdem wird das Restrauschen des Leistungsverstärker von dem Diodenpaar (B) nicht durchgelassen.

Plots/diodengruen.png

Abbildung 12: els.

Probenkopf Der Aufbau des Probenkopfes bestehlt aus einem Reihenresonanzkreis. Die Resonanzfrequenz entspricht hierbei der Lamorfrequenz 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 Resoanzfrequenz 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 tranmitterten (U_T) und der reflektierten (U_R) Welle berechnen:

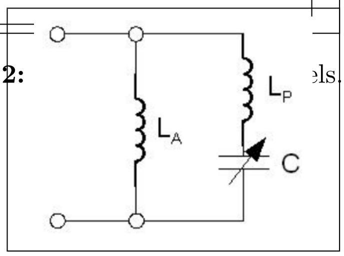


Abbildung 13: Schaltbild des Reihenresonanzkreis im Probenkopf.

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

Eine optimale Impedanzanpassung wird bei 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 bestitzen jedoch nur ein schlechtes Auflöungsvermögen. Zur Lösung des Probles 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 Differenfrequenz analysiert wird, kann dadurch experimentell nicht geschlussfolgert werden welche der beiden Frequenzen größer beziehungsweise kleiner ist. Um diese Hürde zu überwinden wir einen Quadraturdetektion durchgeführt. Hierbei wird das Kerninduktionssignal zusätzlich noch mit einem um 90° phasenverschobenen Signal gemischt. In der NMR werden die Komponenten, die sich daruch ergeben, mit Real- und Imaginärteil gekennzeichnet.

3.2 Durchführung

Bevor mit der ersten Messung gestartet werden kann, wird dir Probe in den Probenkopf eingesetzt. Dieser wird dann in das NMR-Spekrometer 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 stimuliertes Echo für verschiedene Temperaturen gemessen. Zunächst müssen hierfür alle Parameter bestmmt 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:

$$\mathrm{VSWR} = \frac{\sqrt{P_\mathrm{T}} + \sqrt{P_\mathrm{R}}}{\sqrt{P_\mathrm{T}} - \sqrt{P_\mathrm{R}}} \iff P_\mathrm{R} = \left(\frac{1 - \mathrm{VSWR}^2}{1 + \mathrm{VSWR}}\right) \cdot P_\mathrm{T} \tag{4}$$

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 $P_\mathrm{R} \approx 14\,\mathrm{W}$

4.2 Bestimmung der Phase

In Abbildung 14 ist der Reailteil der Signalintensität I(φ) in Abhängigkeit der Phase φ für eine voll Periode dargestellt. Dabei wird eine maximale Signalintensität von 185° (gestrichelte orangene Linie) gewählt.

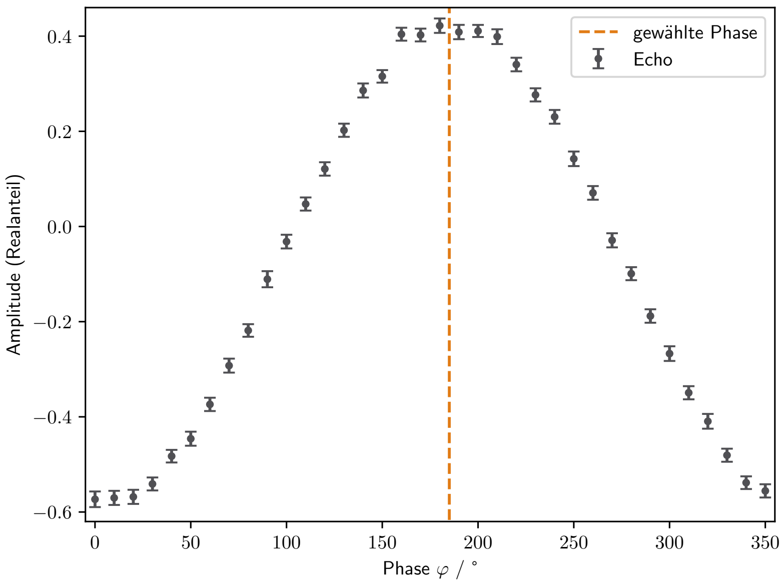


Abbildung 14: Die Signalintensität I(φ) in Abhängigkeit der Phase φ. Die für weitere Experimente gewähle Phase φ ist in orange dargestellt. Die Signalintensität I(φ) ist auf die Schwinungsbreite normiert.

4.3 Bestimmung der Pulslänge

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

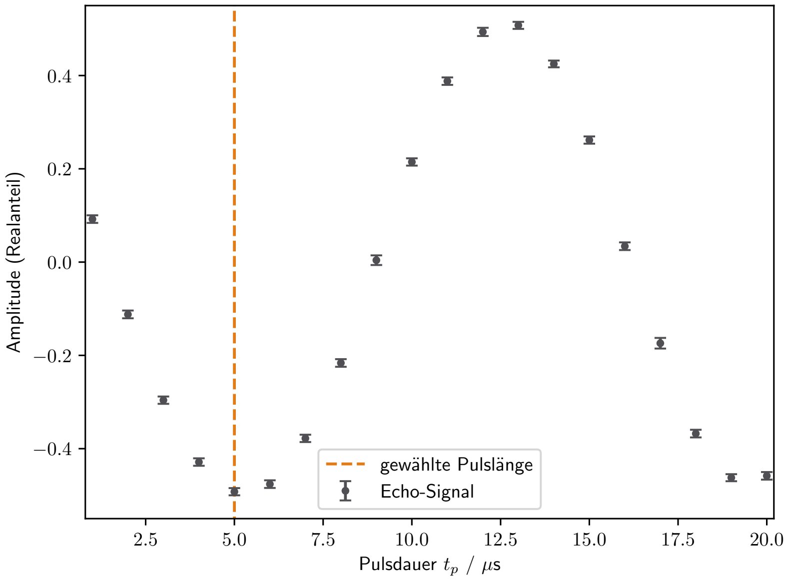


Abbildung 15: Die Signalintensität I(t_p) in Abhängigkeit der Pulsdauer t_p. Die für weitere Experimente gewähle Pulsdauer t_π ist in orange dargestellt. Die Signalintensität I(t_p) ist auf die Schwinungsbreite normiert.

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 Kohlrausch-funktion:

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

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

$$A = -0{,}984 \pm 0{,}006 \quad B = 0{,}546 \pm 0{,}004 \quad b = 0{,}546 \pm 0{,}004 \quad T_1 = (18{,}313 \pm 0{,}350)\,\mathrm{ms}$$

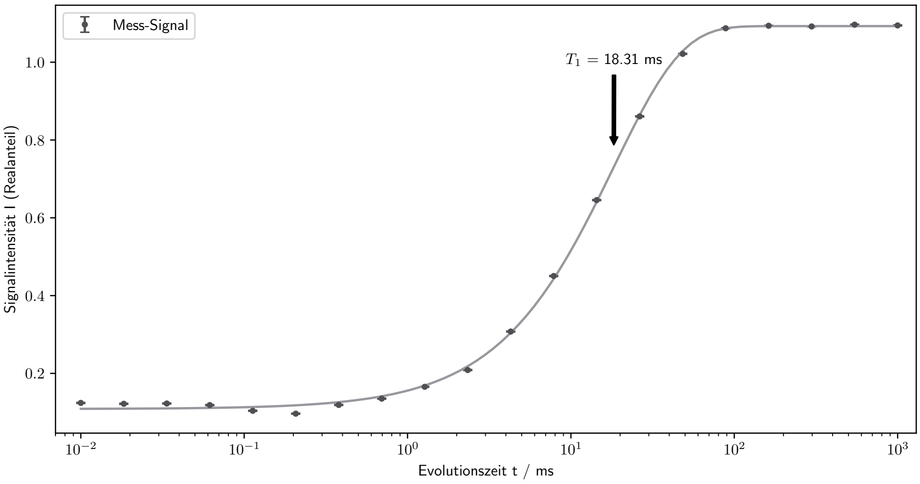


Abbildung 16: *Saturation-recovery*-Messung zu Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit. Die T_1-Zeit wird mittels einer Kohlrauschfunktion (hellgrau) ermittelt. Der Offset wird durch den Fitparameter B korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplituden $A + B$ normiert.

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 µs und 1 s gemessen. Die Messung ist in Abbildung 17 wieder zu finden. Aus einer ähnlichen Kohlrauschfunktion, wie die in Unterkapitel 4.4

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

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 ($t_{\text{dep}} = t_{\text{rep}} \to 2t$).
Für die Kohlrausch-Parameter ergben sich mittels *Python 3.7.6–scipy.optimize* folgende Werte:

$A = 1{,}007 \pm 0{,}034 \quad B = -1{,}060 \pm 0{,}060 \quad b = -1{,}359 \pm 0{,}173 \quad T_2 = (0{,}160 \pm 0{,}011)\,\text{ms}$

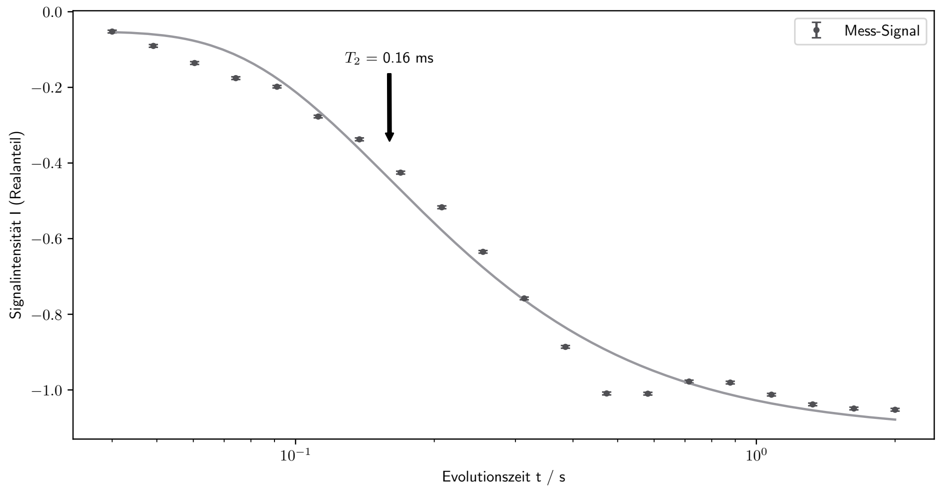


Abbildung 17: *Saturation-recovery*-Messung zu Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit. Die T_2-Zeit wird mittels einer Kohlrauschfunktion (hellgrau) ermittelt. Der Offset wird durch den Fitparameter B korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplituden $A + B$ normiert.

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 µs wird die transversale Magnetisierung zunächst dephasieren und die Signalintensität $I(t_\mathrm{m})$ für unterschiedliche Mischzeiten t_m zwischen 20 µs und 1 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 dargstellt.
Die *cos-cos*-Messung wird durch folgende Fit-Funktion genauer untersucht:

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

, mit der Korrelationszeit τ_cos. Folgende Parameter ergeben sich mittels *Python 3.7.6–scipy.optimize*:

$$S_0 = -0{,}067 \pm 0{,}003 \quad A = 0{,}468 \pm 0{,}012 \quad B = 0{,}599 \pm 0{,}012 \quad b_1 = 1{,}028 \pm 0{,}048$$

$$b_2 = 1{,}021 \pm 0{,}042 \quad \tau_\mathrm{cos} = (1{,}810 \pm 0{,}084)\,\mathrm{ms}$$

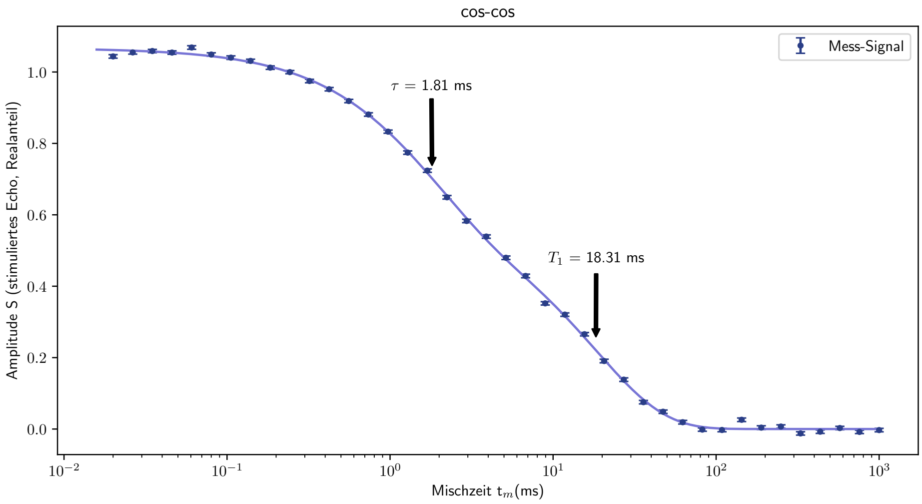


Abbildung 18: Stimulierte-Echo-Messung zu Bestimmung der Korrelationszeit $\tau_{\cos}$. Die eingestellte T_1-Zeit, sowie die resultierende Korrelationszeit $\tau_{\cos}$ ist durch die beiden Pfeile gekennzeichnet. Der Offset wird durch den Fitparameter S_0 korrigiert und die Singalintensität auf ihre 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:

$$S_0 = -0{,}080 \pm 0{,}010 \quad A = 0{,}589 \pm 0{,}037 \quad B = 0{,}491 \pm 0{,}024 \quad b_1 = 1{,}119 \pm 0{,}148$$

$$b_2 = 0{,}907 \pm 0{,}113 \quad \tau_{\text{sin}} = (0{,}253 \pm 0{,}019)\,\text{ms} \quad T_{1,Q} = (42{,}754 \pm 3{,}911)\,\text{ms}$$

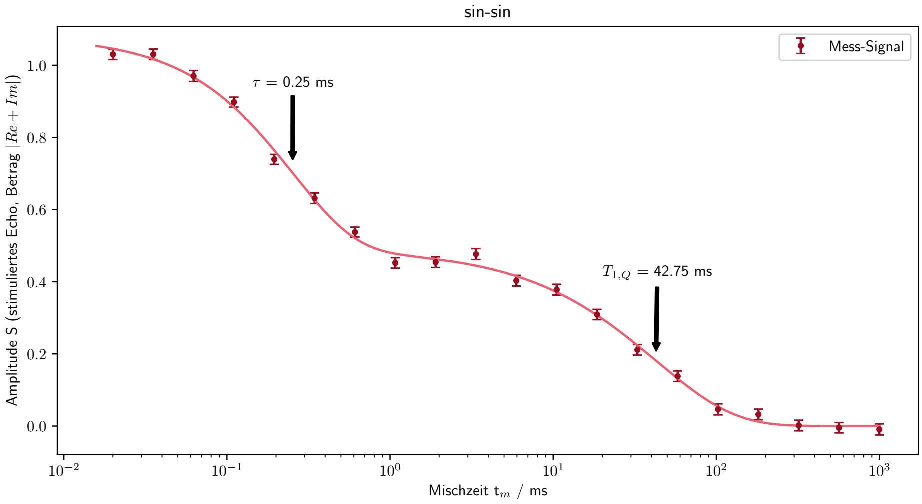


Abbildung 19: Stimulierte-Echo-Messung zu Bestimmung der Korrelationszeit τ_{sin}. Die eingestellte T_1-Zeit, sowie die resultierende Korrelationszeit τ_{sin} ist durch die beiden Pfeile gekennzeichnet. Der Offset wird durch den Fitparameter S_0 korrigiert und die Singalintensität auf ihre Amplitude $S_0 + A + B$ 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 der *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Korrelationszeit folgt dem Arrhenius-Gesetz $\tau = \tau_0 \exp E/k_\text{B}T$, sodass man den Messwerten folgende Ausgleichsgerade anlegt:

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

und damit die Aktivierungsenergie $E = \text{m} \cdot k_\text{B}$ und den Vorfaktor $\tau_0 = \exp(b)$ erhält. Es ergeben sich mittels *Python 3.7.6–scipy.optimize* folgende Werte:

$$\text{m}_{\cos} = (10\,588{,}585 \pm 594{,}569)\,\text{K} \quad \rightarrow \quad E = (0{,}912 \pm 0{,}051)\,\text{eV}$$

$$\text{b}_{\cos} = (-33{,}536 \pm 1{,}816) \quad \rightarrow \quad \tau_0 = (27{,}258 \pm 0{,}012) \cdot 10^{-13}\,\text{s}$$

$$\text{m}_{\sin} = (9641{,}512 \pm 140{,}781)\,\text{K} \quad \rightarrow \quad E = (0{,}831 \pm 0{,}012)\,\text{eV}$$

$$\text{b}_{\sin} = (-30{,}597 \pm 0{,}430) \quad \rightarrow \quad \tau_0 = (515{,}100 \pm 0{,}012) \cdot 10^{-13}\,\text{s}$$

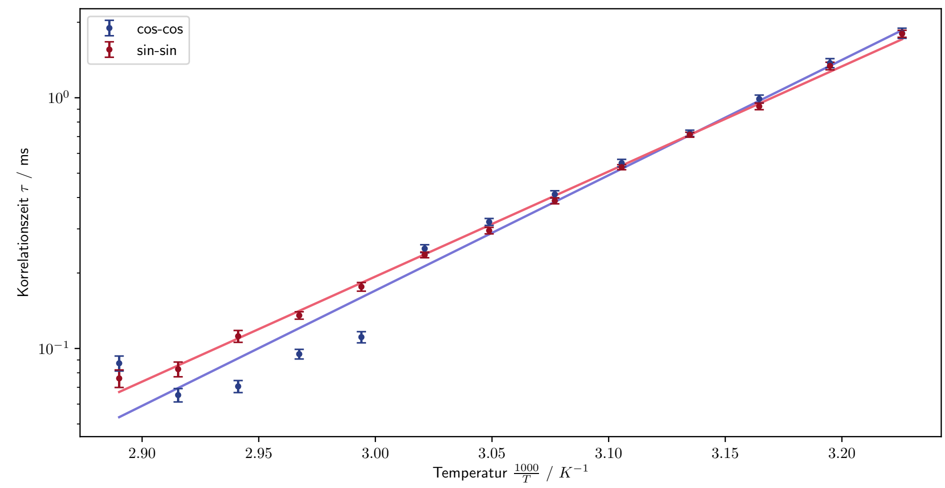


Abbildung 20

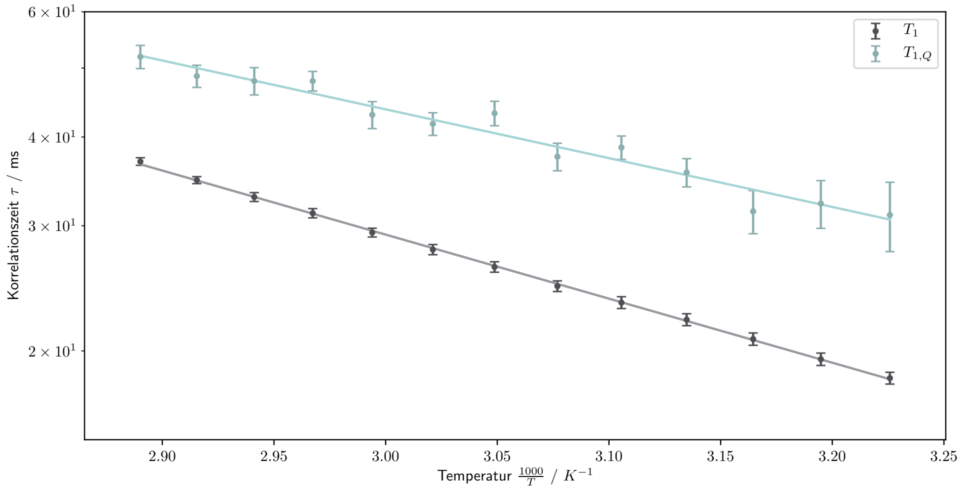


Abbildung 21

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 iduction decay*) zunächst an der Stelle abgeschnitten, an dem der Realteil maximal ist (siehe Abbildung 22).

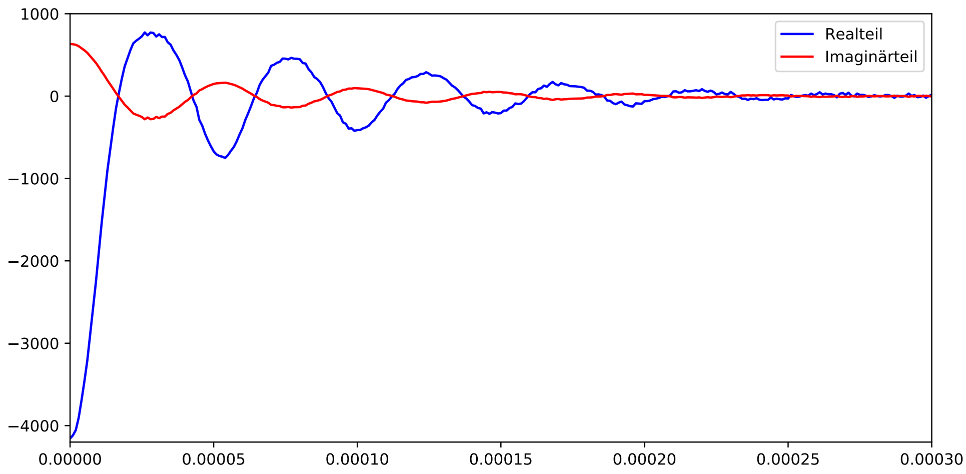


Abbildung 22

Die Phasenverschiebung zwischen Real- und Imaginärteil wird durch die Phase $\phi = \arctan\left(\frac{\mathrm{Im}}{\mathrm{Re}}\right) = 171,33\,°$ korrigiert. Es ergibt sich nach Anwendung der FFT das in Abbildung 23 dargestelle Spektrum.

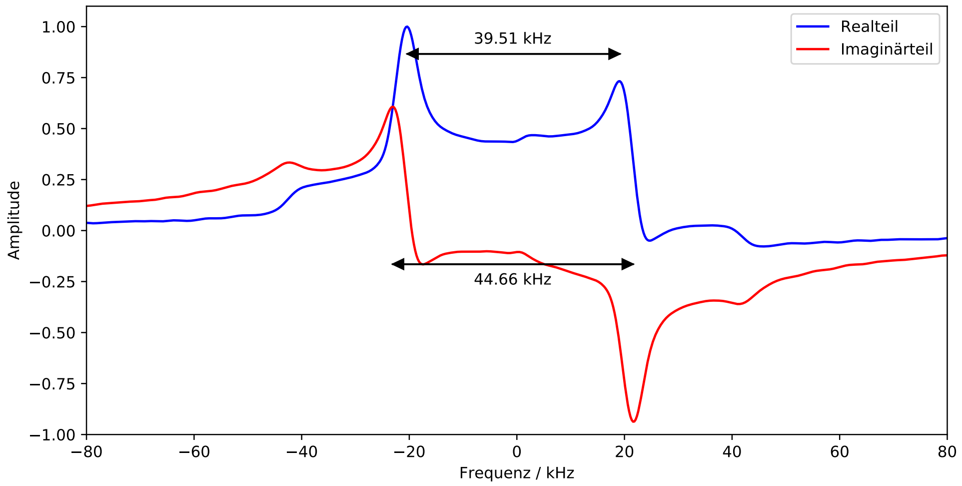


Abbildung 23

5 Diskussion