

**Festkörper-Kernspinresonanz (NMR)**

## **Praktikum-Festkörperphysik**

**Lehrstuhl für Experimentelle Physik III**

Julia Jacob  
julia.jacob@udo.edu

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

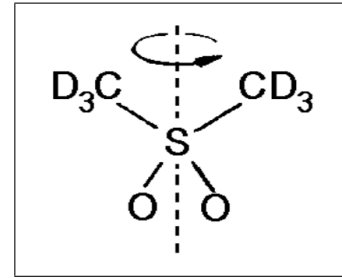
27. August 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
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 . . . . .	9
2.5	Stimuliertes Echo . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Das Experiment</b>	<b>10</b>
3.1	Das Spektrometer . . . . .	10
3.2	Durchführung . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>13</b>
4.1	Abstimmung des Probekopfes . . . . .	13
4.2	Bestimmung der Phase . . . . .	13
4.3	Bestimmung der Pulslänge . . . . .	14
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
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>20</b>
	<b>Literatur</b>	<b>22</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>23</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Versuch soll mittels magnetischer Kernresonanz (NMR) Spektroskopie die Molekül- und Ionendynamik der vorliegenden Pulver-Probe untersucht werden. Diese Probe besitzt unzählige isotrop orientierte Kristalle (Dimethylsulfon-Kristalle, siehe Abbildung (1)). Die Untersuchungen werden mit einem Deuteronen-NMR durchgeführt. 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:** Dimethylsulfon-Kristall (siehe Versuchsanleitung [1][S.2]).

## 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  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis, welches element- und isotopenspezifisch ist.

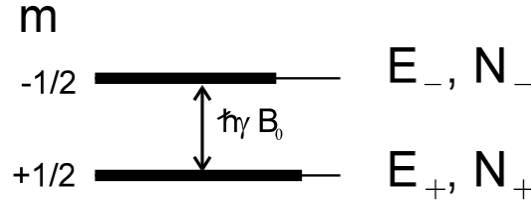
In einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  richten sich die magnetischen Dipolmomente der Atomkerne aus. Klassisch betrachtet ist die Energie dann abhängig vom Relativwinkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}_0$ . In der quantenmechanischen Betrachtung sind jedoch nur bestimmte Winkel zugelassen. Erlaubt 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,  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Die Larmorfrequenz der Deuteronen liegt bei 46,233 MHz. Diese Präzessionsbewegung ist senkrecht zum externen Magnetfeld, womit der Winkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}_0$  zeitlich konstant ist. Betrachtet wird



**Abbildung 2:** Aufspaltung der Energieniveaus für eine Atom mit Kernspin  $\frac{1}{2}$  (siehe Versuchsanleitung [1][S.3]).

die Summe aller Kernmomente  $M = \sum_i \mu_i$ . Im Gleichgewicht besitzen alle Summanden die gleiche  $z$ -Komponente,  $M = (0, 0, M_z)^T$ . Für die Gesamtmagnetisierung ergibt sich

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

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  $\Omega$ , 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:

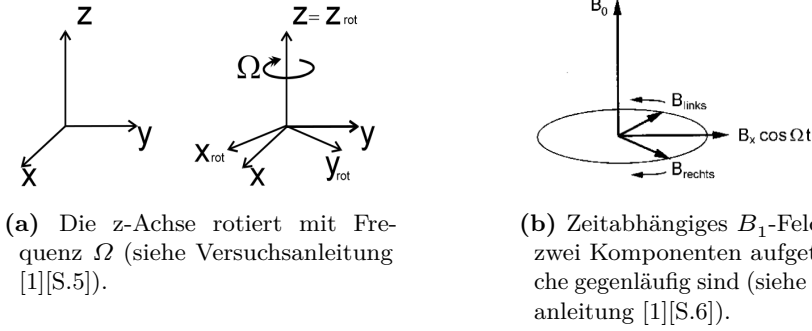
$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B_{eff} \Rightarrow B_{eff} = B - \frac{\Omega}{\gamma}$$

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:

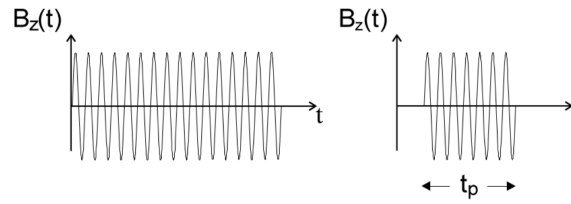
$$B_1(t) = B_x \cos(\Omega t)$$

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  $-2\Omega$  und ist im Allgemeinen vernachlässigbar.

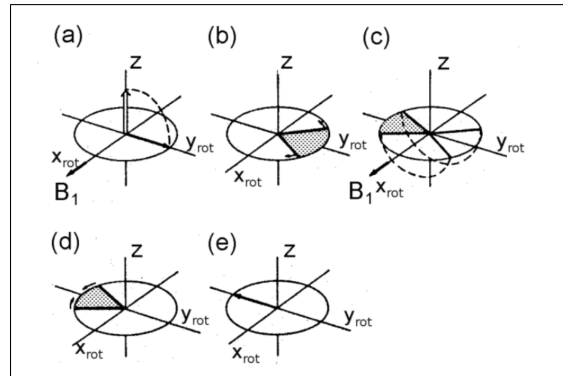
**Abbildung 3:** Rotierendes Koordinatensystem.



**Abbildung 4:** Erzeugung eines HF-Pulses mit Länge  $t_p$  (siehe Versuchsanleitung [1][S.7]).



**Die Auswirkungen von Hochfrequenzpulsen** Ein Frequenzgenerator erzeugt ein konstantes Sinussignal, welches in Abbildung 4 (links) dargestellt ist. Wird ein Puls der Dauer  $t_p$  aus dem Sinussignal herausgeschnitten, lässt sich so ein Hochfrequenzpuls (HF-Puls) erzeugen. Dieser ist in Abbildung 4 (rechts) dargestellt. Der HF-Puls wird nun mittels einer Spule in das zu untersuchende System eingestrahlt. Solch ein HF-Puls weist genau die Länge  $t_p$  auf, dass sich die Magnetisierung um  $90^\circ$  dreht und sich eine Quermagnetisierung einstellt. Daher wird der HF-Puls häufig auch als  $90^\circ$ -Puls oder  $\frac{\pi}{2}$ -Puls bezeichnet. Nachdem ein  $90^\circ$ -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  $90^\circ$ -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



**Abbildung 5:** Erzeugung eines Hahn-Echos durch die einen  $90^\circ$ -Puls (a) gefolgt von einem  $180^\circ$ -Puls (c) (siehe Versuchsanleitung [1][S.8]).

einen danach eingeschalteten  $180^\circ$ -Puls kommt es zur Rephasierung der Dipolmomente (Abbildung (5d)). Das Zusammentreffen der Signale (Abbildung (5e)) wird als Hahn-Echo bezeichnet und kann gemessen werden. Bisher wurden die Wechselwirkungen zwischen den Spins und ihrer Umgebung noch nicht betrachtet. Sowohl durch rotatorische, als auch durch translatorische Molekularbewegung zerfällt die Magnetisierung irreversibel. Daher ist zu beachten, dass die Magnetisierung im Hahn-Echo nicht der Magnetisierung nach dem  $90^\circ$ -Puls entspricht.

## 2.2 Relaxationen

Die Magnetisierung  $M(t)$  welche nach einem 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

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

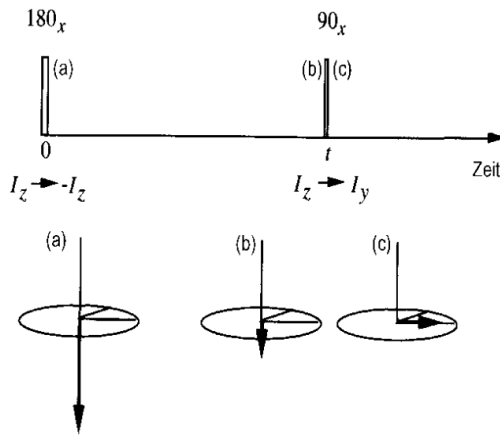
und zum Anderen die transversale Relaxation in der x,y-Ebene

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

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  $180^\circ$ -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 externes Wechselfeld induziert werden. Denn die rotatorische und translatorische Bewegung der Spins erzeugen selber ein Wechselfeld, wodurch die Übergänge 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  $180^\circ$ -Puls ein  $90^\circ$ -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



**Abbildung 6:** Oben die Pulssequenz für eine Inversionserholung zur Messung der  $T_1$ -Zeit. Darunter ist die dazugehörige Magnetisierung veranschaulicht (siehe Versuchsanleitung [1][S.10]).

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:

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

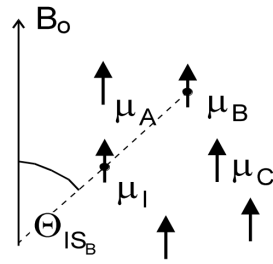
Solch eine Abschätzung ist wichtig, da sichergestellt werden soll, dass jede neue Messung wieder mit im Gleichgewichtszustand starten soll. Um dies zu gewährleisten soll zwischen zwei Messungen eine Wartezeit von  $t \approx 4 \cdot T_1$  sein. Dadurch wird auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert.

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** Lösen der Blochgleichung 3 ergibt für die Magnetisierung in der x,y-Ebene

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

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,  $\vartheta$ , zwischen  $B_0$  und  $r$  (Abbildung (7)). Mathematisch ergeben sich die Zusatzfelder der



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Spin-Spin-Wechselwirkung (siehe Versuchsanleitung [1][S.12]).

Nachbarspins zu:

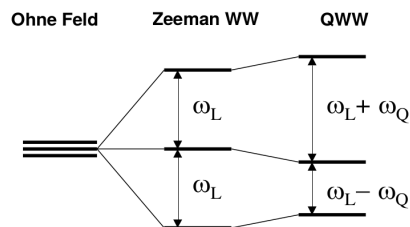
$$B_z^{DD} = \sum_s \hbar \gamma_s S (3 \cos^2(\vartheta_{IS}) - 1) \frac{1}{r_{IS}^3}$$

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

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 (siehe Versuchsanleitung [1][S.19]).

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



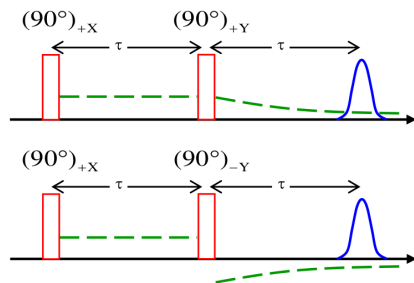
## 2.4 Echo-Signale in der NMR

In der Festkörper-NMR ist die Dephasierung der Spins oft auf Grund der breiten Frequenzspektren sehr schnell. 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  $90^\circ$ - und einem  $180^\circ$ -Puls erzeugt. Auf Grund von Inhomogenitäten im Magnetfeld dephasieren die Spins nach dem  $90^\circ$ -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  $180^\circ$ -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  $90^\circ$ -Pulsen verwendet, welche um  $\frac{\pi}{2}$  zueinander phasenverschoben sind, erzeugt. Das zweite  $90^\circ$ -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  $\tau$  in der Abbildung entspricht der Zeit  $t_p$  (siehe Versuchsanleitung [1][S.18]).

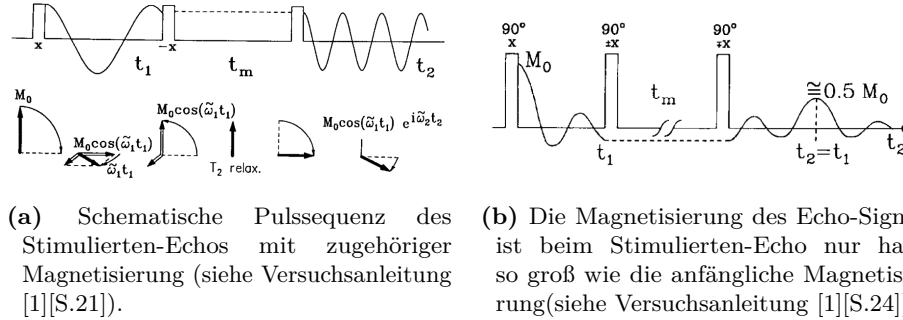
aufgezeichnet. Zu sehen ist dort auch, dass es für das erzeugte Echo keinen Unterschied macht, ob der zweite Puls eine Rotation um die  $+Y$ - oder  $-Y$ -Achse ausführt. Lediglich das Vorzeichen des FID hängt von der Phase des zweiten Pulses ab.

## 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

**Abbildung 10:** Stimuliertes-Echo.



sind die 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 die 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).

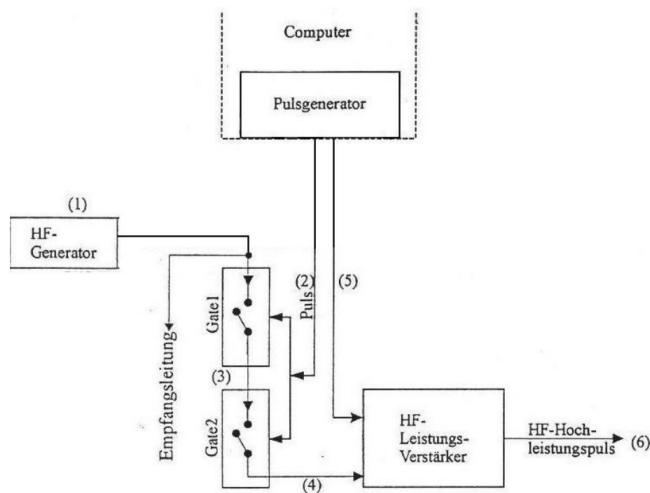
## 3 Das Experiment

### 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.

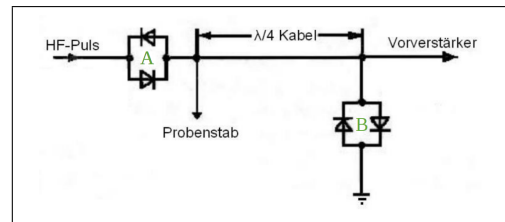
Der Aufbau des Senderkreises ist in Abbildung (11) schematisch dargestellt. Mit dem HF-Generator (1) wird ein Signal mit Larmorfrequenz generiert, welches über zwei schalter (3) geschickt wird. Diese Schalter werden zeitlich vom Pulsgenerator (2) so gesteuert, dass die HF-Pulse mit der richtigen Länge 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.

Damit HF-Pulsen in der Probenspuln ein maximales  $B_1$ -Magnetfeld erzeugen, muss



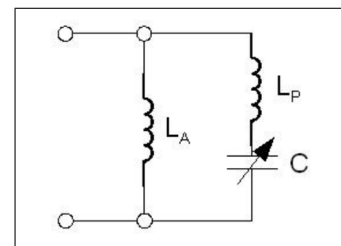
**Abbildung 11:** Aufbau des Senderkreises zur Erzeugung der HF-Pulse. (1) erzeugt ein HF-Signal. Über (2) und (5) kann der Pulsgenerator die Schalter und den Vorverstärker zeitlich ansteuern. Mittels der Schalter (3) wird ein HF-Puls generiert, welches zum Vorverstärker (4) geführt wird. Und über (6) kann der HF-Puls zur Probe geführt werden (siehe Versuchsanleitung [1][S.28]).

möglichst viel Leistung in den Probenstab gebracht werden. Hierfür ist zum einen die Abstimmung des Probenkopfs wichtig und zum anderen 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 kleinen Kerninduktionssignal. Anders ausgedrückt verhindert das Diodenpaar (B), dass starke Pulse in den Vorverstärker gelangen können und ist für die Impedanztransformation wichtig. Zusätzlich wird das Restrauschen des Leistungsverstärker von dem Diodenpaar (A) nicht durchgelassen. Eine weitere sehr wichtige Funktion des  $\lambda/4$ -Kabels ist das Umschalten von Sende- zu Empfangssignal und andersherum.



**Abbildung 12:** Schaltbild des  $\lambda/4$ -Kabels (siehe Versuchsanleitung [1][S.28]).

**Probenkopf** Der Aufbau des Probenkopfes besteht aus einem Reihenresonanzkreis. Die Resonanzfrequenz entspricht hierbei der Lamorfrequenz und die Impedanz ist auf  $50\Omega$  justiert. In Abbildung (13) ist der Reihenresonanzkreis schematisch dargestellt. Die Probenspule  $L_P$  ist Teil des Schwingkreises. Auf Grund dessen muss



**Abbildung 13:** Schaltbild des Reihenresonanzkreis im Probenkopf (siehe Versuchsanleitung [1][S.30]).

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:

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

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

**Detektions** Das zu detektierende Kerninduktionssignal  $\omega_{RF}$  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  $\omega_2$  herausgefiltert. Im nächsten Schritt lässt sich  $\omega_2$  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  $90^\circ$  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  $180^\circ$ -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

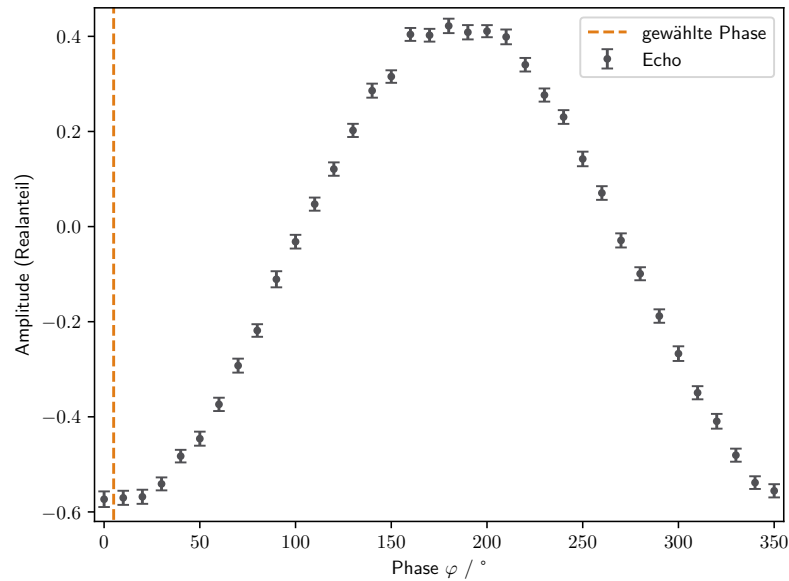
Der Schwingkreis wird auf eine Resonanzfrequenz von 46,223 MHz eingestellt und am Netzwerkanalysator ein Stehwellenverhältnis  $VSWR = 1,27$  abgelesen. Damit ergibt sich nach:

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

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

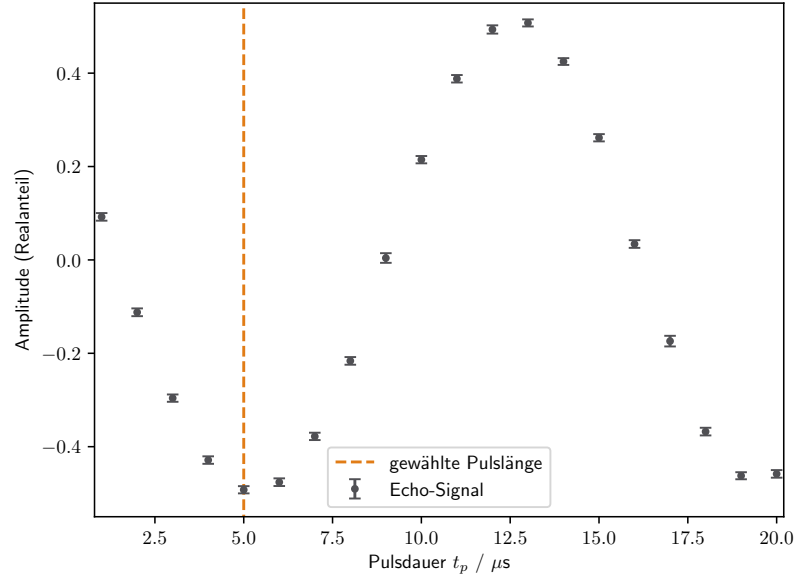
In Abbildung 14 ist der Realteil der Signalintensität  $I(\varphi)$  in Abhängigkeit der Phase  $\varphi$  für eine volle Periode dargestellt. Ein Maximum befindet sich in etwa bei  $180^\circ$ . Hingegen zeigt sich eine betragsmäßig maximale Signalintensität bei  $\varphi \approx 5^\circ$  (gestrichelte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



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

### 4.3 Bestimmung der Pulslänge

Um die Pulslänge  $t_\pi$  des  $180^\circ$ -Pulses zu bestimmen, wird die Signalintensität für Pulsdauern von  $1\text{ }\mu\text{s}$  bis  $20\text{ }\mu\text{s}$  gemessen und das Resultat in Abbildung 15 aufgetragen. Eine maximale Signalintensität ist bei einer Pulsdauer  $t_\pi = 5\text{ }\mu\text{s}$  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  $t_\pi$  ist in orange dargestellt. Die Signalintensität  $I(t_p)$  ist auf die Schwingungsbreite normiert.

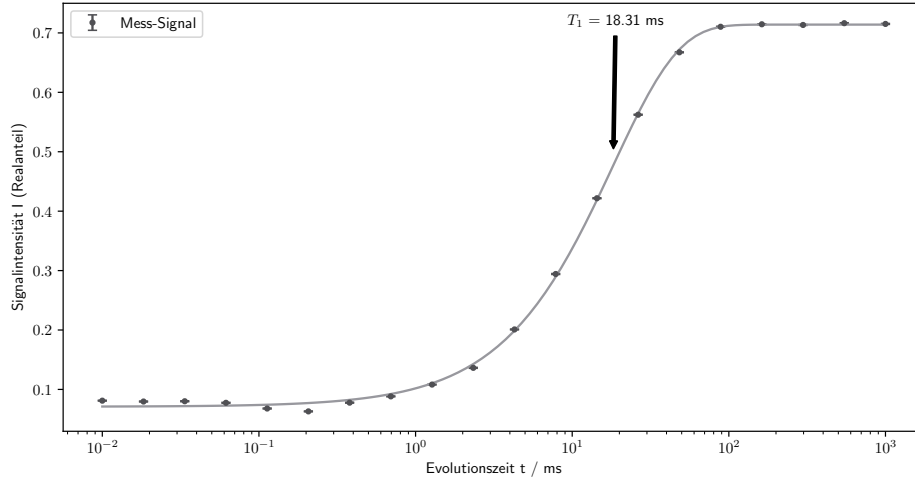
### 4.4 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_1$

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 $T_2$

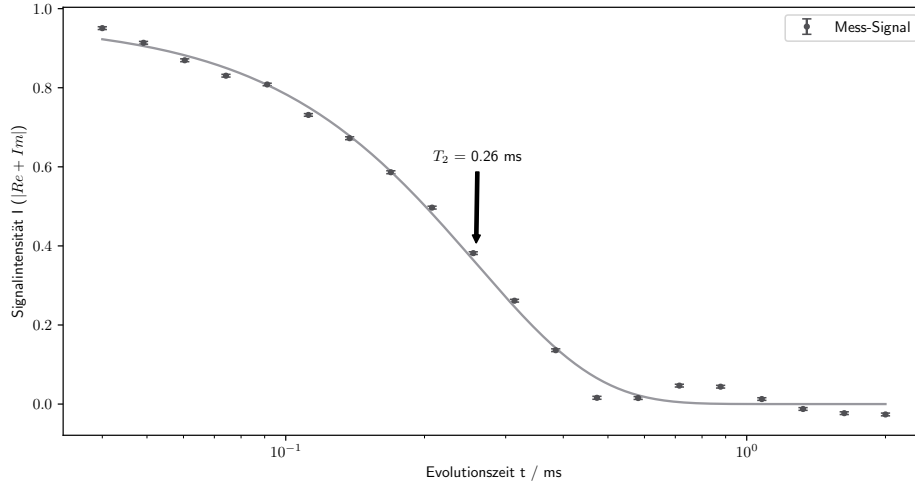
Um die  $T_2$ -Zeit zu ermitteln, wird die Signalintensität eines Festkörperecho für Evolutionszeiten zwischen  $20\ \mu\text{s}$  und  $1\ \text{s}$  gemessen. Die Messung ist in Abbildung 17 wieder zu finden. Aus einer ähnlichen Kohlrauschfunktion, wie die in Unterkapitel 4.4

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

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  $\varphi$  (Unterkapitel 4.2),  $t_\pi$  (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:

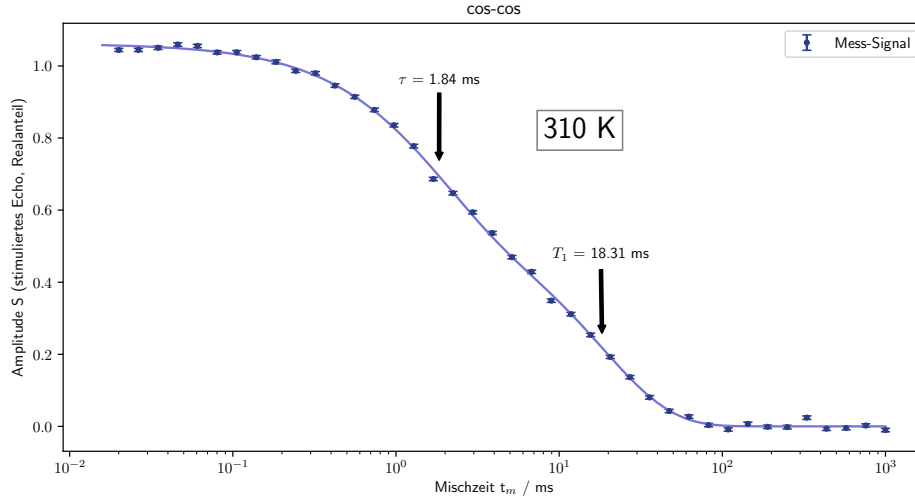
$$S(t) = S_0 + \left\{ A \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{\tau_{\text{cos}}}\right]^{b_1}\right) + B \right\} \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{T_1}\right]^{b_2}\right)$$

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

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

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





**Abbildung 18:** Stimulierte-Echo-Messung zu Bestimmung der Korrelationszeit  $\tau_{\text{COS}}$ . Die eingestellte  $T_1$ -Zeit, sowie die resultierende Korrelationszeit  $\tau_{\text{COS}}$  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.

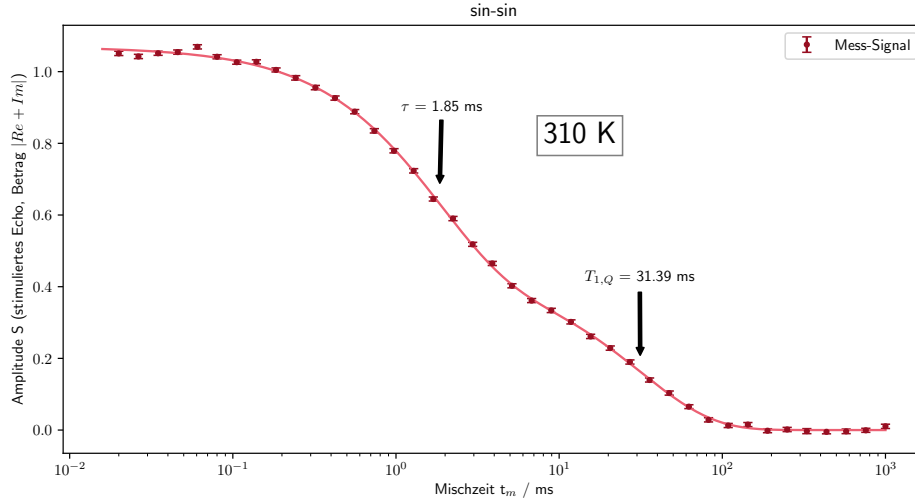
Die *sin-sin*-Messung wird mit der gleichen Fit-Funktion untersucht, nur das hier die  $T_1$ -Zeit nun auch als Parameter  $T_{1,Q}$  freigegeben wird:

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

*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  $\tau_{\text{sin}}$ . Die eingestellte  $T_1$ -Zeit, sowie die resultierende Korrelationszeit  $\tau_{\text{sin}}$  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

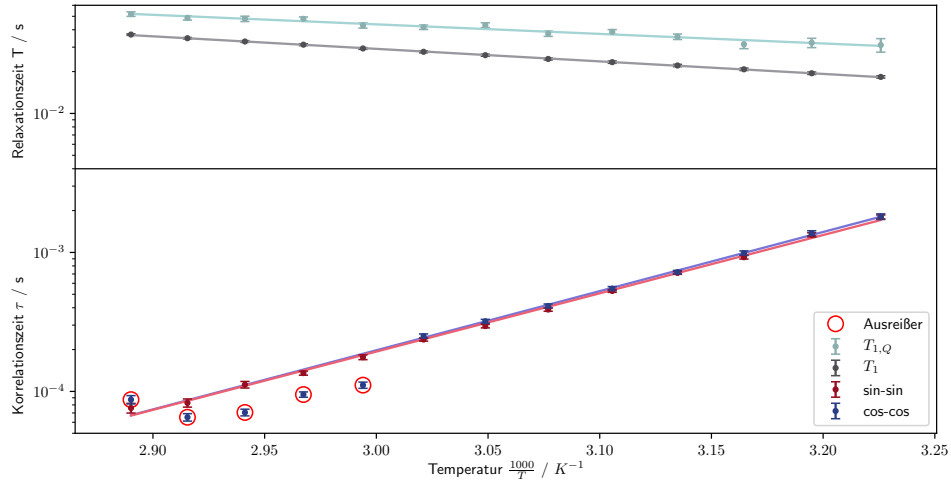
Analog zu der Messung aus dem Unterkapitel 4.6, wird nun die Korrelationszeit  $\tau$  Temperaturen zwischen 310 K und 346 K bestimmt. In Abbildung 20 ist die Korrelationszeit  $\tau$  für die *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Dabei weichen die fünf *cos-cos*-Messwerte 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:

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

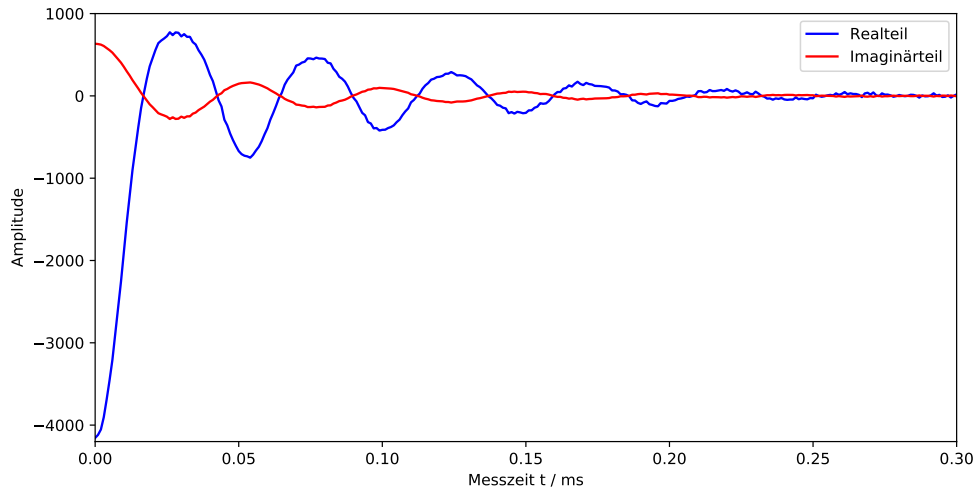
Zusätzlich sich die Spin-Gitter Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_{1,Q}$  der jeweiligen *cos-cos*- und *sin-sin*-Messung in das Arrheniusdiagramm eingetragen.



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

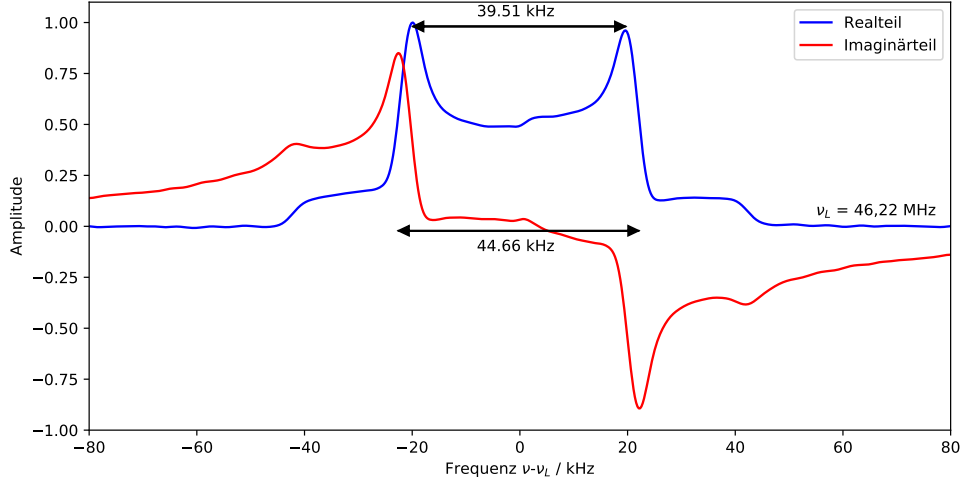
## 4.8 Spektrum

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  $\varphi$  bestimmt. Dabei fällt in Abbildung 14 auf, dass die Signal-Amplitude im Minimum (etwa bei  $5^\circ$ ) betragsmäßig größer ist als das Maximum (etwa bei  $185^\circ$ ), woraus sich deuten lässt, dass das Mess-Signal um  $180^\circ$  gedreht ist. Auch bei der Bestimmung der Pulslänge  $t_\pi$  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  $180^\circ$  verschoben ist. Die Pulslänge beträgt  $t_\pi = 5 \mu\text{s}$  und es kann schätzungsweise angenommen werden, dass das eingestrahelte  $B_1$ -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  $\tau$  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  $\tau$  (siehe Tabelle 1) stark unterscheiden. Der Bedingung:  $T_2 \ll \tau \ll T_1$  zufolge, ist die Korrelationszeit  $\tau_{\cos}$  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  $\tau$  aus dem Unterkapitel 4.6

$\tau_{\cos}$ / ms	$T_1$ / ms	$\tau_{\sin}$ / 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  $\tau$  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  $\tau$  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 und scheint damit dem Arrhenius-Gesetz zu folgen. Allerdings würde sich bei einer umfangreicheren Messung ein komplexeres Verhalten der  $T_1$ -Zeit zeigen. Die Spin-Spin-Relaxationszeit konnten leider nicht genauer untersucht werden (s.o.).

**Tabelle 2:** Aktivierungsenergie  $E$  und Vorfaktor  $\tau_0$  aus Unterkapitel 4.7

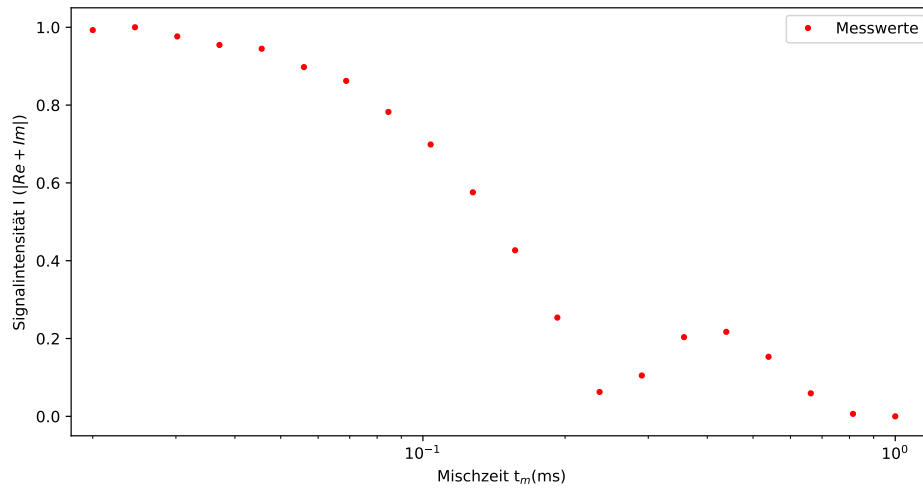
cos-cos		sin-sin	
$E / \text{eV}$	$\tau_0 / 10^{-17} \text{ s}$	$E / \text{eV}$	$\tau_0 / 10^{-17} \text{ s}$
$0,84 \pm 0,01$	$3,39 \pm 0,06$	$0,83 \pm 0,01$	$5,16 \pm 0,06$

In dem Spektrum in Abbildung 22 ist eine Dublettförmige 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 Quadropolwechselwirkung diese beiden Niveaus. Da es sich hier um eine Pulver-Probe handelt, sind sämtliche Polarwinkel  $\theta$  präsent. Hingegen ist die Wahrscheinlichkeit für eine Umorientierung für bestimmte Winkel  $\theta$  größer. Zusätzlich besitzt die Abhängigkeit der Quadropolwechselwirkung Extremstellen, wodurch auch Extremstellen im Spektrum entstehen. Die Quadropolkopplungskonstante  $\delta = 39,51 \text{ kHz}$  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](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.