

**Festkörper-Kernspinresonanz (NMR)**

## **Praktikum-Festkörperphysik**

**Lehrstuhl für Experimentelle Physik III**

Julia Jacob  
julia.jacob@udo.edu

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

11. 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 . . . . .	8
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>12</b>
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
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>20</b>
	<b>Literatur</b>	<b>22</b>

# 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.

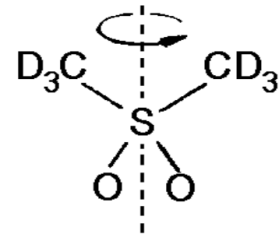


Abbildung 1:  
Dimethylsulton-Kristall.

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

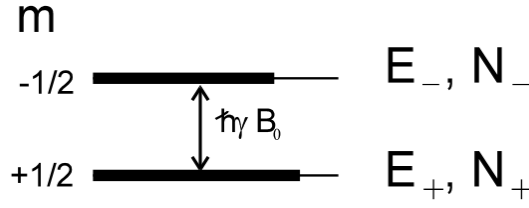
In einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  richten sich die magnetischen Dipolmomente der Atomkerne aus. Klassisch betrachtet ist die Energie dann abhängig vom Relativwinkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}_0$ . In der quantenmechanischen Betrachtung sind jedoch nur bestimmte Winkel zugelassen. Erlaubt 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,  $\omega_0 = \gamma B_0$ . 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 ein 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  $\Omega$ , 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:

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

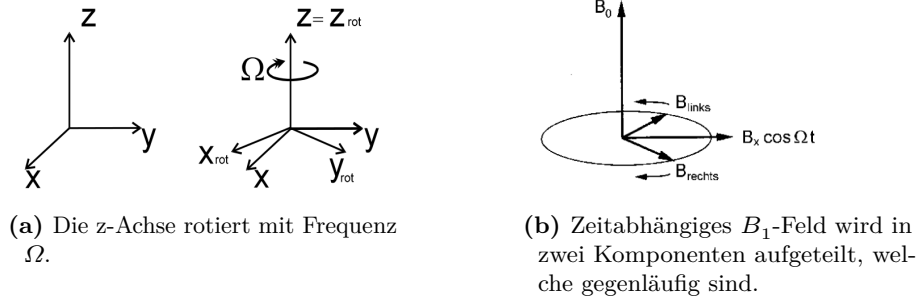
Somit wirkt das fiktive Feld  $-\frac{\Omega}{\gamma}$  dem äußeren Magnetfeld entgegen. Das Hochfrequenzfeld wird mit einer Spule erzeugt und ist im Labor gegeben durch:

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

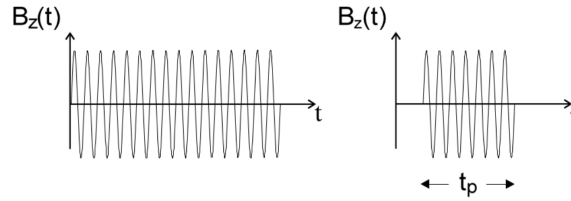
Im rotierenden Koordinatensystem wird diese HF-Feld in eine linke  $B_{1,links}$  und eine rechte  $B_{1,rechts}$  Komponente aufgeteilt, siehe Abbildung (3b). Beide Komponenten rotieren mit einer Frequenz von  $|\Omega|$  und einer Amplitude von  $\frac{B_x}{2}$ . Nun kann die Komponente, die sich mit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

**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

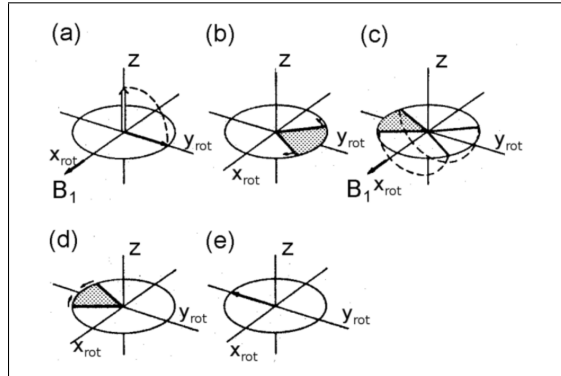
**Abbildung 3:** Rotierendes Koordinatensystem.



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



Magnetisierung um  $90^\circ$  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 einen danach eingeschalteten  $180^\circ$ -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  $90^\circ$ -Puls entspricht.



**Abbildung 5:** Erzeugung eines Hahn-Echos durch die einen  $90^\circ$ -Puls (a) gefolgt von einem  $180^\circ$ -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.

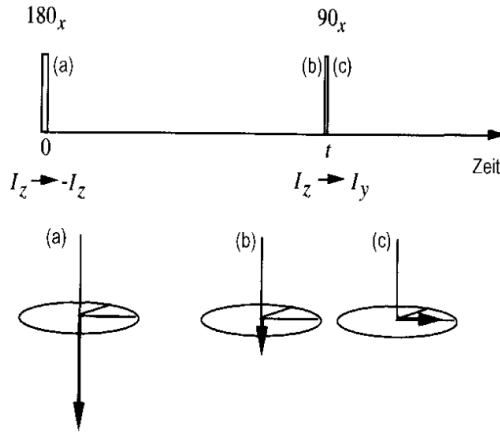
**Spin-Gitter-Relaxation** Die longitudinale Relaxation wird auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Um die Spin-Gitter-Relaxation mikroskopisch zu beschreiben, werden die verschiedenen Energieniveaus betrachtet, wie in Abbildung (2) zu sehen. Durch einen  $180^\circ$ -Puls folgt eine Besetzungsinversion 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 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  $180^\circ$ -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 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.

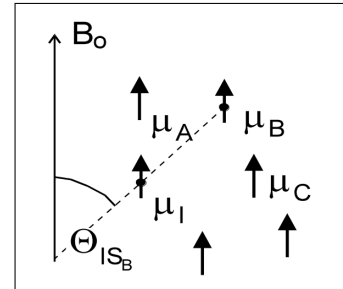
Solch eine Abschätzung ist wichtig, da sichergestellt werden soll, dass jede neue Messung wieder mit im Gleichgewichtszustand starten soll. Um dies zu gewährleisten soll zwischen zwei Messungen eine Wartezeit von  $t \approx 4 \cdot T_1$  sein. Dadurch wird auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert.

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,  $\vartheta$ , 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.

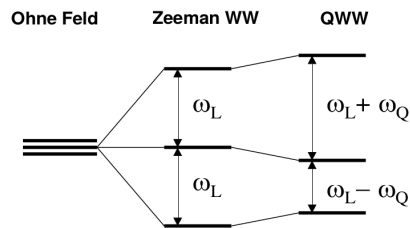
Zusätzlich kann aus der zweiten Blochgleichung (siehe Formel (3)) die zeitabhängige transversale Magnetisierung ermittelt werden. Diese ergibt sich zu:

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

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  $\omega_Q$  vergrößert und einmal verkleinert.

## 2.4 Echo-Signale in der NMR

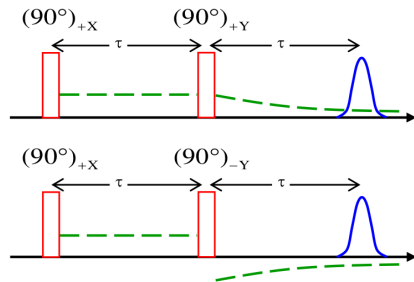
In der Festkörper-NMR sind die Signale oft auf Grund der schnellen Dephasierung der Spins sehr breit. Um eine Rephasierung der Spins, und somit ein Echo-Signal, herbeizuführen und die sonst sehr kurze Beobachtungszeit zu überwinden, wird ein zweiter HF-Puls verwendet. Zwischen den beiden Pulsen sollte 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  $90^\circ$ - und einem  $180^\circ$ -Puls erzeugt. Auf Grund von Inhomogenitäten im Magnetfeld rephasieren 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 zweiten  $90^\circ$ -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



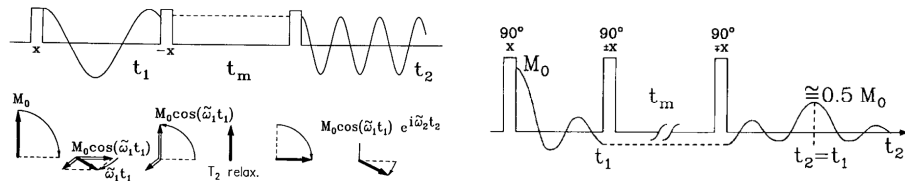
**Abbildung 9:** Zwei verschiedene Pulssequenzen zur Erzeugung eines Festkörper-Echos. Die Variable  $\tau$  in der Abbildung entspricht der Zeit  $t_p$ .

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

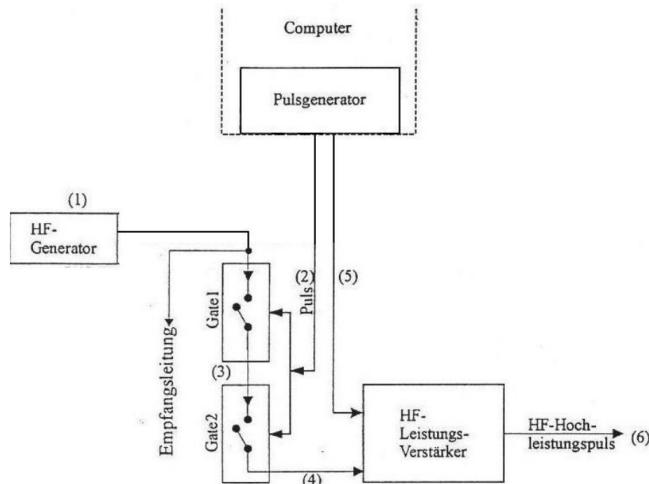
wird daher auch oft als Scheicherpuls bezeichnet. Erfüllt die Mischzeit  $t_m$  folgende Bedingung:  $T_2 \ll t_m \ll T_1$ , so dephasiert die Quermagnetisierung, welche vom Speicherpuls unberührt in der xy-Ebene verblieben ist. Mittels des dritten  $90^\circ$ -Pulses wird gespeicherte Magnetisierung 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.

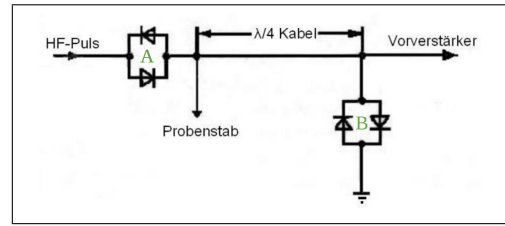
Der Aufbau des Senderkreises ist in Abbildung (11) schematisch dargestellt. Mit dem HF-Generator (1) wird ein Signal mit Larmorfrequenz generiert, welches über zwei schalter (3) geschickt wird. Diese Schalter werden zeitlich vom Pulsgenerator (2) so gesteuert, dass die HF-Pulse mit der richtigen Länge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

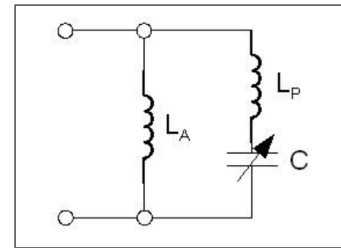
Damit HF-Pulsen in der Probenspulen ein maximales  $B_1$ -Magnetfeld erzeugen, muss möglichst viel Leistung in den Probenstab gebracht werden. Hierfür wird eine Kombination aus einem  $\lambda/4$ -Kabel und zwei Diodenpärchen benötigt, siehe Abbildung (12). Während der Zeit eines HF-Pulses liegt an dem 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  $50\Omega$  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  $\omega_{RF}$  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 stimuliertes Echo für verschiedene Temperaturen gemessen. Zunächst müssen hierfür alle Parameter bestimmt und eingestellt werden.

## 4 Auswertung

### 4.1 Abstimmung des Probekopfes

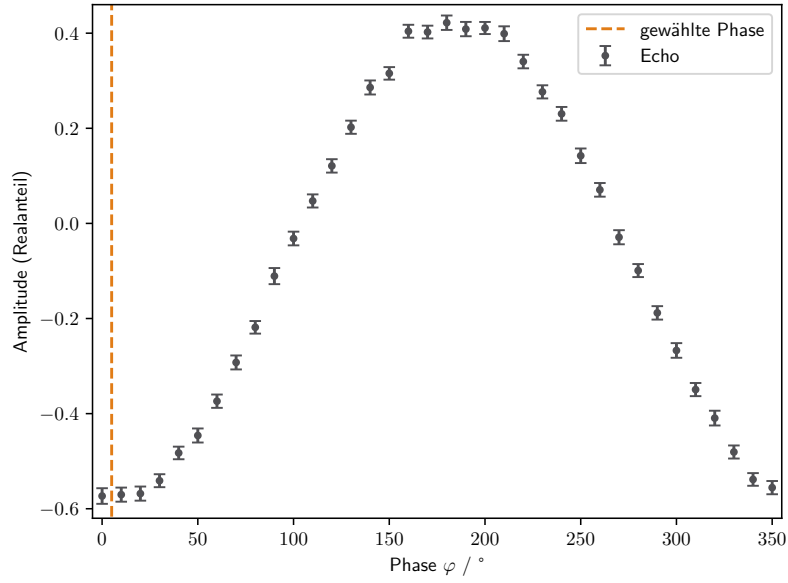
Der Schwingkreis wird auf eine Resonanzfrequenz von 46,223 MHz eingestellt und am Netzwerkanalysator ein Stehwellenverhältnis  $VSWR = 1,27$  abgelesen. Damit ergibt sich nach:

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

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

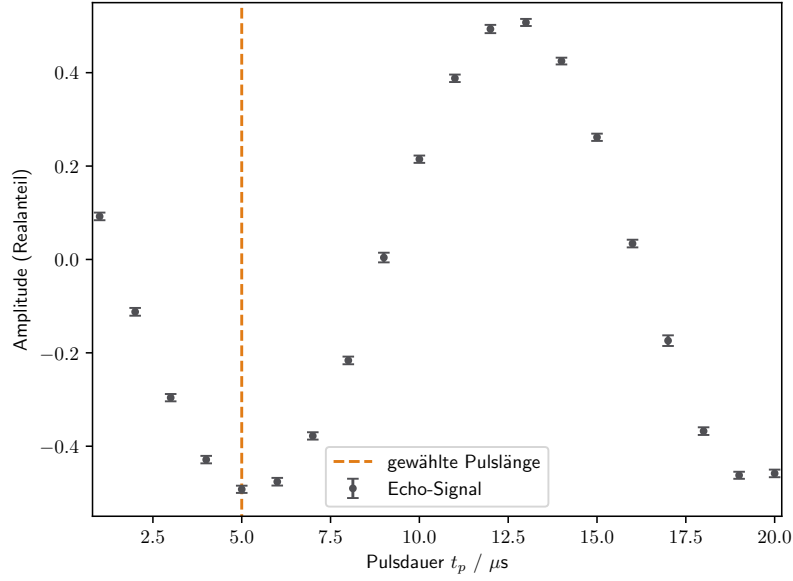
In Abbildung 14 ist der Realteil der Signalintensität  $I(\varphi)$  in Abhängigkeit der Phase  $\varphi$  für eine voll Periode dargestellt. Ein Maximum befindet sich in etwa bei  $180^\circ$ . Hingegen zeigt sich eine betragsmäßig maximale Signalintensität bei  $\varphi \approx 5^\circ$  (gestrichelte 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 Singalintensität für Pulsdauern von  $1\,\mu\text{s}$  bis  $20\,\mu\text{s}$  gemessen und das Resultat in Abbildung 15 aufgetragen. Eine maximale Singalintensität ist bei einer Pulsdauer  $t_\pi = 5\,\mu\text{s}$  zu beobachten (siehe gestrichelte orangene Linie in).



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

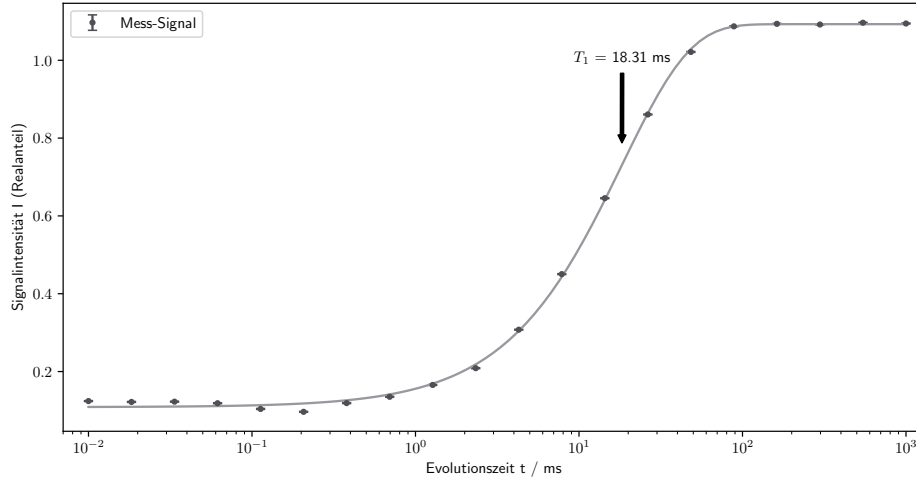
#### 4.4 Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_1$

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:

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



**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 $T_2$

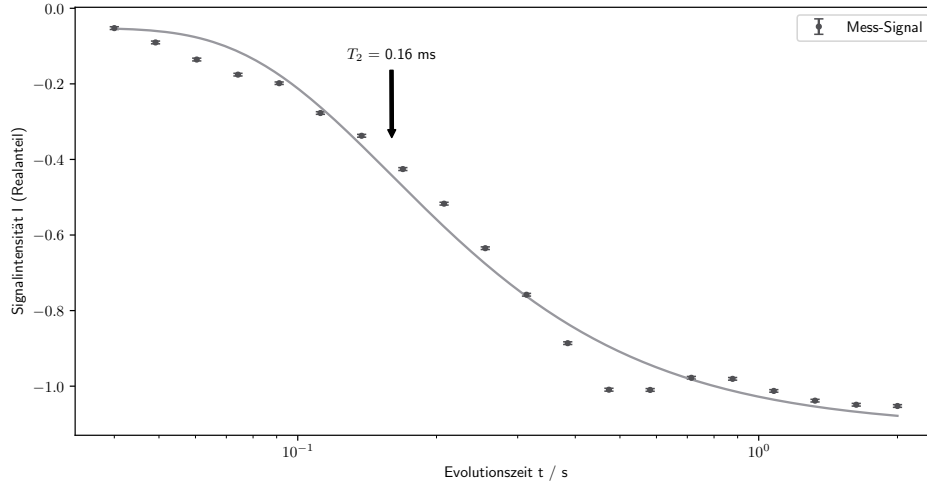
Um die  $T_2$ -Zeit zu ermitteln, wird die Signalintensität eines Festkörperecho für Evolutionszeiten zwischen  $20\ \mu\text{s}$  und  $1\ \text{s}$  gemessen. Die Messung ist in Abbildung 17 wieder zu finden. Aus einer ähnlichen Kohlrauschfunktion, wie die in Unterkapitel 4.4

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

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:

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



**Abbildung 17:** *Saturation-recovery*-Messung zu Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit. Die  $T_2$ -Zeit wird mittels einer Kohlranschfunktion (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:

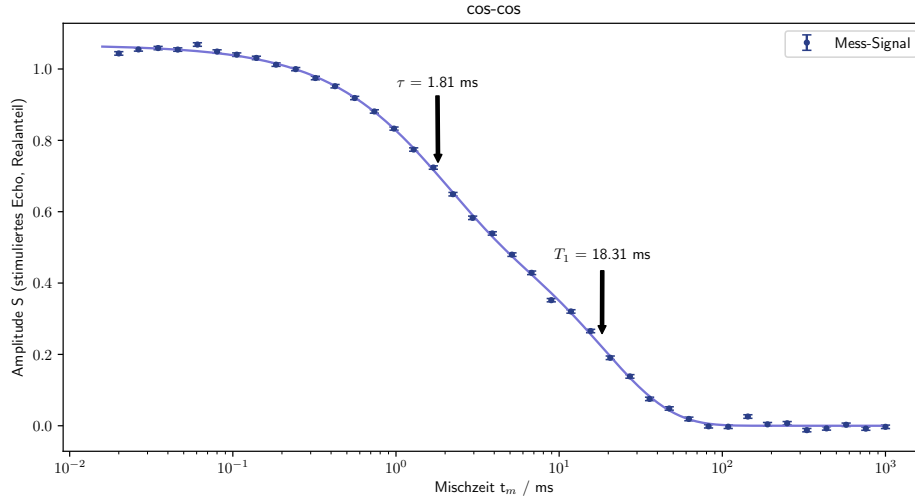
$$S(t) = S_0 + \left\{ A \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{\tau_{\cos}}\right]^{b_1}\right) + B \right\} \cdot \exp\left(-\left[\frac{t}{T_1}\right]^{b_2}\right)$$

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

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

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





**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.

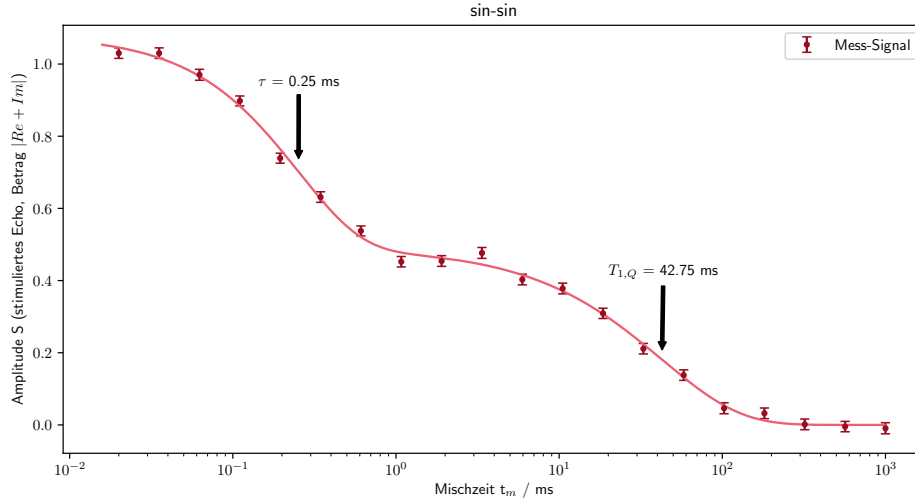
Die *sin-sin*-Messung wird mit der gleichen Fit-Funktion untersucht, nur das hier die  $T_1$ -Zeit nun auch als Parameter  $T_{1,Q}$  freigegeben wird:

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

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

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

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



**Abbildung 19:** Stimulierte-Echo-Messung zu Bestimmung der Korrelationszeit  $\tau_{\text{sin}}$ . 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

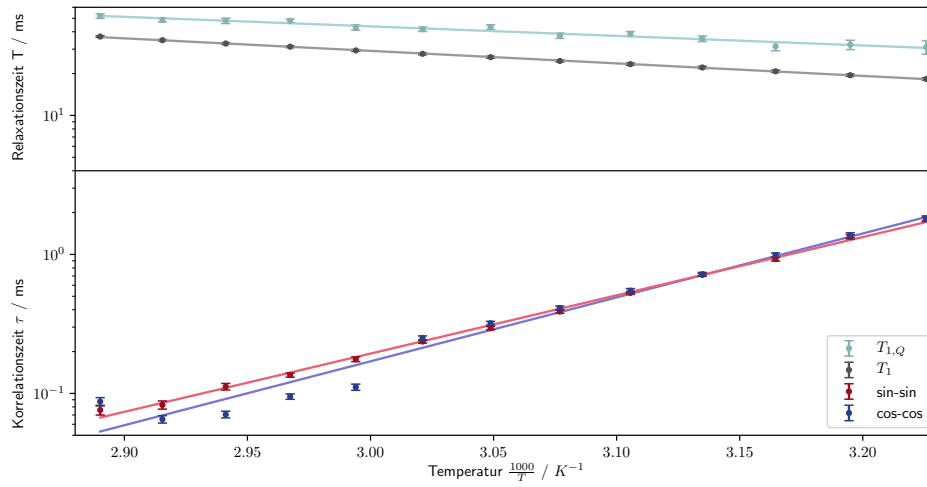
Analog zu der Messung aus dem Unterkapitel 4.6, wird nun die Korrelationszeit  $\tau$  Temperaturen zwischen 310 K und 346 K bestimmt. In Abbildung 20 ist die Korrelationszeit  $\tau$  der *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Korrelationszeit folgt dem Arrhenius-Gesetz:  $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$ , sodass den Messwerten folgende Ausgleichsgerade angelegt 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:

$$\begin{array}{ll} m_{\text{cos}} = (10\,588,585 \pm 594,569) \text{ K} & \rightarrow E = (0,912 \pm 0,051) \text{ eV} \\ b_{\text{cos}} = (-33,536 \pm 1,816) & \rightarrow \tau_0 = (27,258 \pm 1,476) \cdot 10^{-13} \text{ s} \\ m_{\text{sin}} = (9641,512 \pm 140,781) \text{ K} & \rightarrow E = (0,831 \pm 0,012) \text{ eV} \\ b_{\text{sin}} = (-30,597 \pm 0,430) & \rightarrow \tau_0 = (515,100 \pm 7,239) \cdot 10^{-13} \text{ s} \end{array}$$

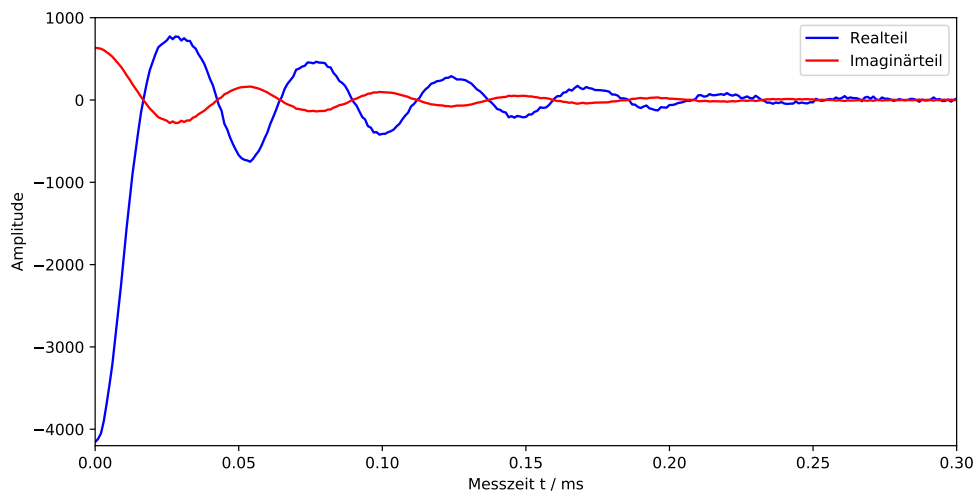
Zusätzlich sich die Spin-Gitter Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_{1,Q}$  der jeweiligen *cos-cos*- und *sin-sin*-Messung in das Arrheniusdiagramm eingetragen.



**Abbildung 20:** Arrheniusdiagramm für die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_{1,Q}$ , sowie für Korrelationszeit  $\tau$

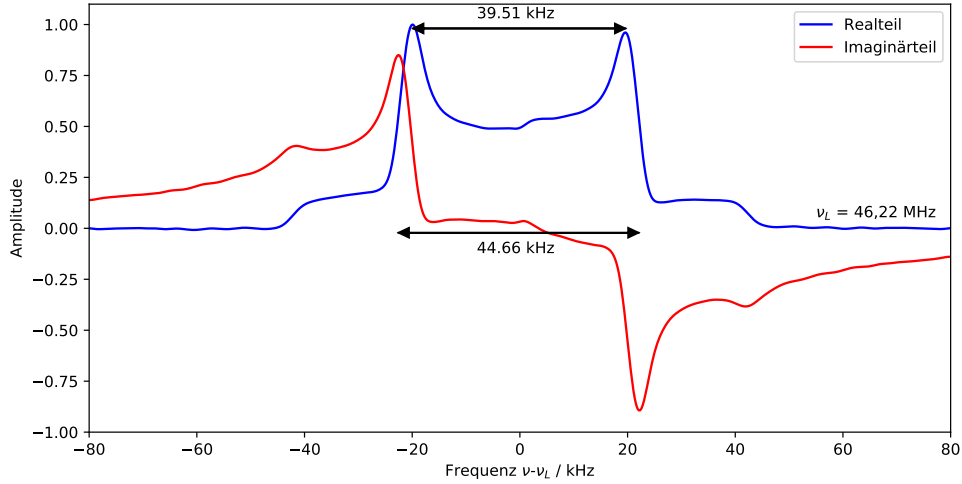
## 4.8 Spektrum

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 resultierende Spektrum für den Real und Imaginärteil des FIDs mit einer Phasenkorrektur von  $\varphi = 188,67^\circ$

## 5 Diskussion

Zunächst werden 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 genügen stark sein sollte. Ein besserer Probekopf würde dennoch vermutlich ein VSWR  $\approx 1$  erzielen können.

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 im Unterkapitel 4.4 bestimmte  $T_1$ -Zeit liegt bei  $T_1 = (18,313 \pm 0,350)$  ms und für den Exponenten  $b$  der Kohlrauschfunktion ergibt sich ein Wert von  $b = 0,546 \pm 0,004$ .  $b$  liegt dem optimalen Wert von eins nah. 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

Evolutionszeit  $t = T_1$  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  $T_2$  wird im Unterkapitel 4.5 bestimmt und ergibt eine Spin-Spin Relaxationszeit von  $(0,160 \pm 0,011)$  ms. Damit sei die Bedingung:  $T_1 \gg T_2$  erfüllt. Für den Exponenten ergibt sich ein Wert von  $b = -1,359 \pm 0,173$ , welcher stark von der Theorie abweicht. 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. Nachdem der Evolutionszeit  $t = T_2$  hat sich etwa 37 % der transversalen Magnetisierung  $M_{xy}$  wieder aufgebaut. Aufgrund eines Problems mit dem Phasenzklus 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 den fälschlichen Exponenten  $b$ . Im weiteren ist es nicht bei jeder  $T_2$ -Messung möglich, eine Kohlrauschfunktion an die Messwerte gelegt werden.

Zunächst werden die beiden Abbildungen 19 und 18 aus den stimulierten Echo Messungen verglichen. Der Kurvenverlauf der beiden Messungen unterscheiden sich. Die *sin-sin*-Messung in Abbildung 19 zeigt sofort am Anfang einen starken Abfall. Hingegen zeigt die *cos-cos*-Messung anfangs einen sehr schwachen Abfall. Bedingt durch die Dynamik bei der Umorientierung des Dimethylsulfon Moleküls wäre ein schneller Zerfall am Anfang zu erwarten. Dieser zeigt sich hingegen nur bei der *sin-sin*-Messung. Im weiteren Kurvenverlauf zeigt sich bedingt durch die eintretende Dekorrelation eine Änderung der Steigung. Bei der *cos-cos*-Messung etwa nach 3 ms und bei der *sin-sin*-Messung nach etwa 0,5 ms, wobei sich bei der *sin-sin*-Messung daraufhin ein leichtes Plateau bildet. Zuletzt zeigen beide Kurven wieder ein abfallendes Verhalten, wobei die Steigung des *cos-cos*-Abfalls relativ steil ist und die *sin-sin*-Messung einen eher milderen Abfall zeigt. Aufgrund der Spin-Gitter Relaxation wäre hier ein eher schwacher Zerfall, wie *sin-sin*-Messung zu erwarten gewesen. Im Fall, dass die Mischzeit  $t_m \rightarrow \infty$ , streben beide Funktionen gegen den Fitparameter  $S_0$ , welche eine Ähnliche Amplitude besitzen ( $S_{0_{\cos}} = -0,067 \pm 0,003$  und  $S_{0_{\sin}} = -0,080 \pm 0,010$ ).

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. Allerdings 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

$\tau_{\cos} / \text{ms}$	$T_1 / \text{ms}$	$\tau_{\sin} / \text{ms}$	$T_{1,Q} / \text{ms}$
$1,810 \pm 0,084$	$18,313 \pm 0,350$	$0,253 \pm 0,019$	$42,754 \pm 3,911$

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  $E$ . Hingegen liegt der Unterschied zwischen den beiden Vorfaktoren  $\tau_{0,\cos}$  und  $\tau_{0,\sin}$  bei einer Größenordnung (siehe Tabelle 2). Grund dafür mag das oben diskutierte unterschiedliche Verhalten zwischen den *cos-cos*- und *sin-sin*-Messungen sein.

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  $\tau_0$  aus Unterkapitel 4.7

cos-cos		sin-sin	
$E / \text{eV}$	$\tau_0 / 1 \cdot 10^{-13} \text{ s}$	$E / \text{eV}$	$\tau_0 / 1 \cdot 10^{-13} \text{ s}$
$0,912 \pm 0,051$	$27,258 \pm 1,476$	$0,831 \pm 0,012$	$515,100 \pm 7,239$

In dem Spektrum in Abbildung 22 ist eine Dublet-Struktur zu erkennen, welches durch die beiden Deuteronen verursacht werden. Der Abstand zwischen den Extremstellen beschreibt dabei ihre Kopplungskonstante, welche zum einen bei 39,51 kHz und zum anderen bei 44,66 kHz liegt. Im weiteren Auslauf der beiden benannten Extremstellen, sind kleine Extremstellen zu beobachten. Da Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$  einen Kernspin  $I$  von Null hat, rührt dieser Anteil von dem Sauerstoff  $O$  und dem Schwefel  $S$ .

## 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).