

**Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science**

**^{87}Rb -NMR Untersuchungen an
Calciumrubidiumnitrat:
Experiment und Simulation**

Jens Adam
geboren in Bielefeld

2018

Lehrstuhl für Experimentelle Physik III
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer
Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Ute Löw
Abgabedatum: 23. April 2018

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Einführung | 4 |
| 2.1 Theoretische Grundlagen der NMR | 4 |
| 2.2 Theoretische Aspekte der Relaxation | 6 |
| 2.3 Quadrupol-Wechselwirkung | 9 |
| 2.4 Pulsfolgen | 13 |
| 3 Simulation | 17 |
| 4 Experimentelle Details | 20 |
| 4.1 Spektrometer | 20 |
| 4.2 Weiterverarbeitung der Signale | 23 |
| 4.3 Probenköpfe | 23 |
| 4.4 Temperaturkontrolle | 27 |
| 4.5 Proben | 27 |
| 5 Experimentelle Resultate und Analysen | 30 |
| 5.1 Bestimmung von T_1 und T_2 | 31 |
| 5.2 Untersuchung zur Dynamik in CRN | 38 |
| 5.2.1 Stimulierte Echos | 38 |
| 5.2.2 Pulsabstandsabhängige Spektren | 41 |
| 5.2.3 Auswertung der experimentell bestimmten Zeitkonstanten . . | 41 |
| 5.3 Linienform von experimentellen und simulierten CRN-Spektren . . | 45 |
| 5.4 Vergleich von CRN-Spektren mit theoretischen Überlegungen . . | 54 |
| 5.4.1 Korrelationszeiten | 54 |
| 5.4.2 T_1 -Korrektur der Halbwertsbreiten | 55 |
| 5.4.3 Auswertung der präparierten Daten | 58 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | 62 |
| Literatur | 64 |

1 Einleitung

Durch den immer weiter fortschreitenden Umstieg auf erneuerbare Energien werden gute Möglichkeiten zur Speicherung der gewonnenen Energie zunehmend wichtiger – dies resultiert in einem entsprechend hohen Forschungsinteresse. Ein Vorschlag für eine neue Technologie ist die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten. Um aber am Ende effiziente Produkte herstellen zu können, müssen die physikalischen Vorgänge in diesen Substanzen auf mikroskopischer Ebene verstanden sein. Dies betrifft insbesondere die Struktur und Dynamik von Molekülen und Atomen.

Dafür kann die magnetische Kernspinresonanz (kurz NMR vom engl. „nuclear magnetic resonance“) eine hilfreiche Methode sein, ist sie doch beispielsweise für die Auflösung von Strukturen ein allgegenwärtig verwendetes Werkzeug in der Chemie. Die Möglichkeit, die Untersuchung auf ein bestimmtes Isotop zu beschränken, erlaubt es, den Einfluss der Dynamik von verschiedenen Komponenten eines Moleküls separat zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurde Calciumrubidiumnitrat, $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_2[\text{RbNO}_3]_3$ kurz CRN, mit ^{87}Rb -NMR untersucht. Dabei handelt es sich um ein Nitratsalz, welches bei schnellem Abkühlen ein Glas, also einen amorphen Feststoff, bildet. Dabei „friert“ die Bewegung der Atome oder Moleküle ein, bevor sie einen Gleichgewichtszustand erreichen können. Dies geschieht in der Nähe der Glasübergangstemperatur, welche bei CRN bei $T_g = 333\text{ K}$ liegt. Aber auch unterhalb der Glasübergangstemperatur kann es noch – lokale – Prozesse geben, welche zu einer Relaxation beitragen. Diese Prozesse werden Betaprozesse genannt – im Gegensatz zu den Bewegungen oberhalb der Glasübergangstemperatur, welche als Alphaprozess bezeichnet werden und bei dieser einfrieren. Dementsprechend ist in der Relaxationskurve in Abbildung 1.1 zu erkennen, dass die Zeitkonstante des Alphaprozesses bei sinkender Temperatur immer stärker ansteigt, je näher sie der Glasübergangstemperatur bei 333 K kommt.

Vorhergegangene Untersuchungen von CRN umfassen unter anderem die Untersuchungen von C. Zürn, welcher sich ebenfalls mit der ^{87}Rb -NMR beschäftigt hat [Zür+99] und auf dessen Ergebnissen diese Arbeit teilweise aufbaut.

Eine Graph aus diesem Paper ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Hier sind in CKN, kurz für Calciumkaliumnitrat, entdeckte Hinweise auf einen Betaprozess, dargestellt in

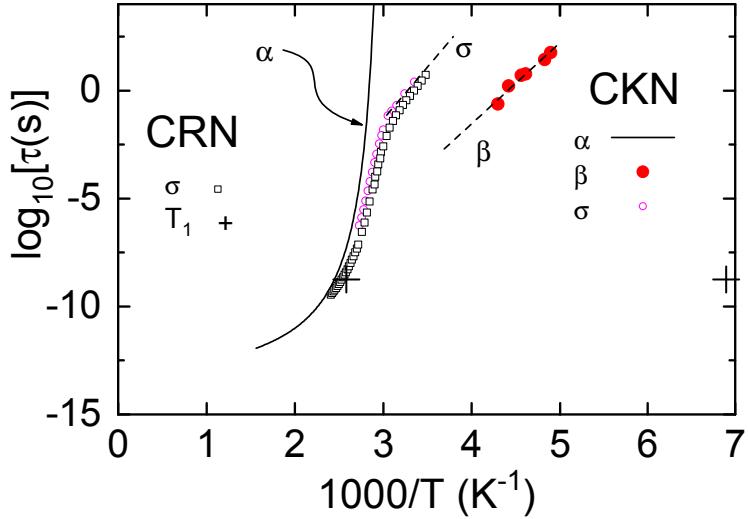


Abbildung 1.1: Bearbeitete Relaxationskarte aus [Zür+99], dargestellt in einem Arrhenius-Diagramm (logarithmierte Zeitkonstanten aufgetragen gegen die inverse Temperatur). Gezeigt sind ermittelte Zeitkonstanten aus Untersuchungen an CRN und CKN. Hierbei sind für diese Arbeit insbesondere der Betaprozess, dargestellt in rot, interessant. Die Daten hierzu stammen aus [Maë+84].

rot, hervorzuheben. Die Stoffe CKN und CRN ähneln sich sehr. Bis auf das gegen ein Rubidium-Atom ausgetauschte Kalium-Atom, welches der gleichen Hauptgruppe entstammt, teilen sie die gleiche Struktur, Glasübergangstemperatur und weitere Eigenschaften [Pim+97]. So ist beispielsweise auch die Übereinstimmung von Leitfähigkeitsdaten σ zwischen CRN und CKN in der Abbildung zu erkennen. Daher ist es nachvollziehbar, für CRN und CKN ähnliche Zeitkonstanten eines Betaprozesses zu erwarten.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 1.1 durch die Punkte des Betaprozesses zeigt die lineare Fortsetzung dieser Punkte im Arrhenius-Diagramm an. Wenn dieser Trend standhält, sollten bei Temperaturen in Bereichen kurz unter oder bei der Glasübergangstemperatur von $T_g = 333$ K Zeitkonstanten im hohen Mikrosekunden-Bereich zu erwarten sein. Zeitkonstanten dieser Größenordnungen lassen sich mit Methoden der NMR – zum Beispiel der hier verwendeten Untersuchung von stimulierten Echos oder der Analyse von Linienformen von pulsabstandsabhängigen Spektren – gut untersuchen.

Stimulierte Echos werden vor allem an Kernen, welche nicht-selektiv anregbar sind – dies ist bei Kernen mit einem schmalen NMR-Spektrum von weniger als ungefähr 100 MHz Breite der Fall – durchgeführt. In der Arbeit [Bee17] wurde jedoch – an

CRN – gezeigt, dass dies auch für ^{87}Rb , welches nur selektiv anregbar ist, möglich ist.

Während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde entdeckt, dass die Halbwertsbreite von CRN-Spektren zu höheren Temperaturen erst abnimmt – was aufgrund der ansteigenden Bewegungsverschmälerung, dem Herausmitteln von Effekten aufgrund einer höheren Bewegung der Atome und Moleküle, zu höheren Temperaturen zu erwarten ist –, aber bei Temperaturen ab 375 K wieder zunimmt. Dies widerspricht der naiven Erwartung, dass die Halbwertsbreite zu steigenden Temperaturen in diesem Fall lediglich abnehmen sollte. Um die Gründe dieses Phänomens zu klären, wurden Spektren simuliert und ein Vergleich mit der Theorie der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung, welche hier entscheidende Einflüsse hat, durchgeführt.

Zunächst sollen in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen der NMR erläutert werden und eine Einführung in die Relaxation der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung gegeben werden. Kapitel 3 beschreibt die für die Simulation verwendete Software mit zugehörigem Bewegungsmodell. In Kapitel 4 werden die verwendeten Apparaturen und Proben beschrieben, ehe in Kapitel 5 die aufgenommenen Daten zunächst gezeigt, und dann ausgewertet und analysiert werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen bilden den Abschluss der Arbeit.

2 Theoretische Einführung

2.1 Theoretische Grundlagen der NMR

Ziel der NMR ist es, Kernspins einer Probe zu manipulieren und zu beobachten. Da Spins I über

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

mit magnetischen Dipolen μ verknüpft sind, ist die Beeinflussung von Spins mithilfe von Magnetfeldern möglich. Der Proportionalitätsfaktor γ ist als gyromagnetisches Verhältnis bekannt und eine isotopenabhängige Konstante.

Werden die Kernspins einem Magnetfeld $\vec{B}_0 = (0, 0, B_{0,z})$ ausgesetzt, spalten die Energiezustände nach Zeeman auf. Die potentielle Energie eines magnetischen Dipols ist $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$. Mit obigen Beziehungen resultiert demnach $E = -\gamma \hbar I_z B_{0,z}$. Die Eigenwerte von I_z lauten $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$; somit ist die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zuständen $\Delta E = E_{m+1} - E_m = -\gamma \hbar B_{0,z}$. Die damit verbundene Kreisfrequenz

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -\gamma B_{0,z} \quad (2.2)$$

ist die Larmorfrequenz oder Resonanzfrequenz. Der Konvention folgend wird ω_L nachfolgend als positiv angenommen.

In Anlehnung an das klassische Pendant findet sich folgende Formel für den Drehimpuls I und die Magnetisierung $M = 1/v \sum_i \mu_i = \gamma \hbar / v \sum_i I_i$:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \omega_L \times \vec{M}. \quad (2.3)$$

Diese Gleichung lässt sich durch:

$$M_x(t) = M_x(0) \cos(\omega_L t - \phi) \quad (2.4)$$

$$M_y(t) = M_y(0) \sin(\omega_L t - \phi) \quad (2.5)$$

$$M_z(t) = M_z(0). \quad (2.6)$$

lösen; diese sind bekannt als Bloch-Gleichungen.

Dies bedeutet, dass aus der Gleichgewichtsorientierung $M_z(\infty) = M_\infty$ ausgelenkte magnetische Dipole nicht zu dieser zurück relaxieren, sondern eine Ausweichbewegung vollziehen und mit der Kreisfrequenz $\omega = \omega_L$ um die Achse des Magnetfeldes präzidieren.

Um die folgenden Überlegungen einfacher zu gestalten, wird nun von dem Labor- system in ein rotierendes Koordinatensystem übergegangen. Die Drehung des Koordinatensystems soll der der Magnetisierung dabei dergestalt gleichen, dass diese im neuen Koordinatensystem stationär erscheint; dies bedeutet also eine Drehung des Koordinatensystems um die Magnetfeldachse mit einer Kreisfrequenz ω_L .

Dies hat nach Formel (2.2) zur Folge, dass das Magnetfeld B_0 im rotierenden Koordinatensystem als geschwächt erscheint: $B_{\text{eff}} = B_0 - \omega/\gamma$. Ist $\omega = \omega_L$, so ist das effektive Magnetfeld null.

Neben diesem Vorwissen ist es nötig, Spins aktiv beeinflussen zu können, um in der Lage zu sein, effektiv Informationen zu sammeln. Daher wird häufig die Probe in einer Spule untergebracht, deren Achse senkrecht zu der des Magnetfeldes steht; die Konvention richtet diese Spule entlang der x -Achse aus. Wird an der Spule eine Wechselspannung angelegt, werden die Spins einem entsprechenden Magnetfeld $\vec{B}_1 = 2B_{1,x} \cos(\omega_1 t)$ ausgesetzt.

Da die Spule im Laborsystem stationär ist, rotiert das entstehende Magnetfeld im rotierenden Koordinatensystem mit $-\omega$. Um dies zu vermeiden, wird B_1 als Superposition zweier Drehungen dargestellt:

$$\vec{B}_1 = B_1 \left[\begin{pmatrix} \cos(\omega) \\ \sin(\omega) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos(\omega) \\ -\sin(\omega) \\ 0 \end{pmatrix} \right]. \quad (2.7)$$

Im rotierenden Koordinatensystem ergibt sich dies nun zu

$$\vec{B}_1 = B_1 \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos(2\omega) \\ -\sin(2\omega) \\ 0 \end{pmatrix} \right], \quad (2.8)$$

was bedeutet, dass sich das Magnetfeld als eine Superposition aus einem stationären Teil und einem Teil, der mit -2ω rotiert, darstellen lässt. Letzterer kann aufgrund der hohen Frequenz vernachlässigt werden – dies ist als „rotating wave approximation“ bekannt –, sodass nur der stationäre Anteil im rotierenden Koordinatensystem verbleibt.

Wird das B_1 -Feld vom Experimentierenden aktiviert, so vollführt die mittlere Magnetisierung nach Formel (2.3) eine Präzessionsbewegung senkrecht zu diesem Magnetfeld. Mit einem Puls einer bestimmten Länge

$$t_{\text{Puls}} = \frac{\phi}{-\gamma B_1} \quad (2.9)$$

lässt sich die Magnetisierung manipulieren; so kann beispielsweise M_∞ mit einem $\phi = 90^\circ$ -Puls in die x - y -Ebene, auch Detektionsebene genannt, geklappt, oder mit einem 180° -Puls invertiert werden. Durch das Kombinieren von Pulsen lassen sich Pulssfolgen entwickeln, um interessante Eigenschaften einer Probe zu untersuchen. Einige dieser werden in Kapitel 2.4 vorgestellt.

2.2 Theoretische Aspekte der Relaxation

In allen realen Systemen gibt es durch unterschiedliche Wechselwirkungen Relaxationen der longitudinalen und transversalen Magnetisierung, welche ein essentieller Teil jeder NMR-Messung sind und im Folgenden vorgestellt werden sollen.

Werden Kernspins, beispielsweise durch einen 90° -Puls, aus ihrem Gleichgewichtszustand ausgelenkt, sind sie nicht mehr im Boltzmann-Gleichgewicht und sollten daher in den Gleichgewichtszustand relaxieren. Bei den für die hier verwendeten Temperaturen von mehreren Hundert Kelvin sind jedoch die Besetzungsverhältnisse $N_+/N_- = \exp(-\hbar\gamma B/k_B T)$ fast beliebig nah an 1 und die thermisch induzierten Relaxationsraten daher verschwindend gering. Energie aus anderen Quellen kann jedoch Übergänge zwischen den Zuständen und damit Relaxation ermöglichen.

Durch die zufälligen Bewegungen der Atome oder Moleküle einer Probe ändern sich für ein untersuchtes Atom die entsprechenden lokalen elektromagnetischen Felder. Enthält das Spektrum der Feldfluktuationen Frequenzen der Larmorfrequenz (oder, je nach Wechselwirkung, Vielfache davon), können Relaxationsprozesse auftreten und somit schlussendlich die gesamte Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand zurückkehren. Es ist offensichtlich, dass die Spektraldichte $J(\omega)$, die die Häufigkeit der entsprechenden Frequenzen angibt, eine wichtige Rolle bei der Beschreibung der Relaxation spielt. Zu berücksichtigende Wechselwirkungen sind – je nach untersuchtem Stoff bzw. Kern – zum Beispiel die chemische Verschiebung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder die Quadrupol-Wechselwirkung, welche in Kapitel 2.3 vorgestellt wird.

Die durch die Bewegung der Atome induzierte Relaxation wird longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter-Relaxation genannt; die zugehörige Konstante T_1 gibt an, auf welcher Zeitskala sie stattfindet.

Die transversale Relaxation oder Spin-Spin-Relaxation basiert, wie der Name suggeriert, auf Wechselwirkungen zwischen mehreren Spins. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist für jeden Spin aufgrund der leicht verschiedenen Positionen und Winkel der Spins zueinander ebenfalls leicht unterschiedlich sowie winkelabhängig. Das bedeutet, dass nicht alle Spins mit der gleichen Frequenz präzidieren, sondern sich mit der Zeit eine Phase bildet und somit die mittlere Magnetisierung reduziert wird. Die Größe dieser Relaxation wird durch T_2 beschrieben.

Während sich die Grundlagen des letzten Kapitels gut und verständlich mit klassischen Konzepten darstellen lassen, ist es für die theoretische Beschreibung der Relaxation unabdinglich, zu quantenmechanischen Rechnungen überzugehen. Die folgenden Rechnungen finden sich in detaillierterer Form in [Ben15, S. 191-195] und [SS78, S. 108-110].

Der Ausgangspunkt ist der Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$, der interne Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem $\hat{H}_{\text{rot}}(t)$, und die Liouville-von-Neumann-Gleichung

$$\frac{d\hat{\rho}_{\text{rot}}}{dt} = -i[\hat{H}_{\text{rot}}(t), \hat{\rho}_{\text{rot}}]. \quad (2.10)$$

$\hat{H}_{\text{rot}}(t)$ ist aufgrund der erwähnten zufälligen Molekülbewegungen nicht konstant, weswegen die Gleichung bis zur zweiten Ordnung integriert werden muss. Wird davon die zeitliche Ableitung gebildet, ergibt sich mit der Substitution $t' = t - \tau$ folgende Gleichung:

$$\frac{d\hat{\rho}_{\text{rot}}}{dt} = -i[\hat{H}_{\text{rot}}(t), \hat{\rho}_{\text{rot}}(0)] - \int_0^t d\tau [\hat{H}_{\text{rot}}(t), [\hat{H}_{\text{rot}}(t - \tau), \hat{\rho}_{\text{rot}}(0)]] . \quad (2.11)$$

Nach [AA61, S. 276] sind vier Annahmen notwendig, um schlussendlich zur Mastergleichung zu gelangen:

- $\hat{H}_{\text{rot}}(t)$ und $\hat{\rho}_{\text{rot}}(0)$ sind unkorreliert.
- $\hat{\rho}_{\text{rot}}(0)$ kann durch $\hat{\rho}_{\text{rot}}(t)$ ersetzt werden.
- Die Integration kann von t auf ∞ ausgeweitet werden.
- Höhere als die zweite Ordnung der vorherigen Gleichung können vernachlässigt werden.

Zudem soll $\hat{\rho}' = \hat{\rho}_{\text{rot}} - \hat{\rho}_{\text{eq}}$ gelten, sodass $\hat{\rho}'$ die Abweichung vom Gleichgewichtszustand $\hat{\rho}_{\text{eq}}$ darstellt. Damit ergibt sich:

$$\frac{d\hat{\rho}'}{dt} = - \int_0^t d\tau \langle [\hat{H}_{\text{rot}}(t), [\hat{H}_{\text{rot}}(t - \tau), \hat{\rho}'(t)]] \rangle . \quad (2.12)$$

Das Lösen dieser Gleichung gestaltet sich recht umfangreich, daher soll die Rechnung hier nur in groben Zügen nachvollzogen werden. Für die Darstellung des Hamilton-Operators werden sphärische Tensoren $\hat{T}^{l,m}$ verwendet, sodass sich mit den Laborsystem-Tensoren $A^{l,m}(t)$, eingesetzt in die Mastergleichung (2.12), Folgendes ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}'}{dt} = & - \sum_{l_1=0}^2 \sum_{l_2=0}^2 \sum_{m_1=-l}^l \sum_{m_2=-l}^l (-1)^{m_1+m_2} e^{i(m_1+m_2)\omega_0 t} [\hat{T}_{l_1, m_1}, [\hat{T}_{l_2, m_2}, \hat{\rho}'(0)]] \\ & \times \int_0^\infty \langle A_{l_1, m_1}(t) A_{l_2, m_2}(t-\tau) \rangle e^{im_2\omega_0\tau} d\tau \end{aligned} \quad (2.13)$$

Da der Hamiltonoperator der Wechselwirkung $\hat{H}_{\text{rot}}(t)$ klein ist (gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung), ist auch $d\hat{\rho}'/dt$ klein. Durch diese langsame Änderung mit der Zeit mitteln sich bei dem schnell variierenden $e^{i(m_1+m_2)\omega_0 t}$ alle Elemente außer bei $m_1 = -m_2$ heraus. Gleichzeitig muss, wegen der Wigner-Orthogonalität der Operatoren, $l_1 = l_2$ gelten.

Es ergibt sich eine Autokorrelationsfunktion von A ; das Integral über diese kann nach einigen Umformungen als Spektraldichte $J(\omega)$ identifiziert werden. Schlussendlich kann damit die Mastergleichung wie folgt formuliert werden:

$$\frac{d\hat{\rho}'}{dt} = -C_\gamma \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^{m+l} [\hat{T}_{l, m}, [\hat{T}_{l, -m}, \hat{\rho}'(0)]] \times J_{l, m}(m\omega_0). \quad (2.14)$$

C_γ ist dabei eine vom Hamiltonoperator abhängige Konstante.

Wird diese Gleichung unter Ausnutzung von Kommutatorrelationen gelöst, ergeben sich folgende Gleichungen, die zur longitudinalen bzw. transversalen Relaxation korrespondieren:

$$\left\langle \frac{d\hat{I}_z}{dt} \right\rangle = -C_\gamma \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^{l+m} [\hat{T}_{l, m}, \hat{T}_{l, -m}] \times m J_{l, m}(m\omega_0) \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\hat{I}_\pm}{dt} \right\rangle = & -C_\gamma \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^{l+m} [\hat{T}_{l, m\pm 1}, \hat{T}_{l, -m}] \\ & \times \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \times m J_{l, m}(m\omega_0) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Verschiedene Wechselwirkungs-Hamiltonoperatoren haben unterschiedliche Lösungen für die Kommutatorrelationen in Gleichungen (2.15) und (2.16), weswegen sich für Wechselwirkungen spezifische Relaxationen ergeben.

2.3 Quadrupol-Wechselwirkung

Auf die im Kontext dieser Arbeit wichtigste Wechselwirkung soll nun eingegangen werden. Als die Quadrupol-Wechselwirkung wird die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem lokalen elektronischen Feld bezeichnet. Bei einem Kern mit $I = 1/2$ ist dessen Ladung symmetrisch verteilt und daher kein Moment durch ein äußeres Feld zu beobachten. Diese Wechselwirkung tritt also nur bei Kernen mit $I \geq 1$ auf, ist dann aber meist dominant – so auch in dem hier untersuchten Stoff CRN.

Der Hamiltonoperator der Quadrupol-Wechselwirkung lautet [Lev08, S. 208]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I}V\hat{I}. \quad (2.17)$$

Dabei ist Q das Kernquadrupolmoment, I die Spinquantenzahl und V der elektronische Feldgradient (kurz EFG), der den Einfluss des äußeren Feldes, entstehend durch die Elektronenverteilung benachbarter Kerne, beschreibt.

Die Matrixelemente des EFG lassen sich aus dem elektrostatischen Potential V wie folgt berechnen:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (2.18)$$

Da die Reihenfolge der Ableitungen in einem konservativen Potential keine Rolle spielt, gilt $V_{ij} = V_{ji}$ – der Tensor ist symmetrisch. Zudem gibt die Laplace-Gleichung $\nabla^2 V(r) = 0$, was dazu führt, dass der Tensor zudem spurlos ist. Dies lässt dem EFG 5 unabhängige Parameter.

Wird der EFG auf Hauptachsenform gebracht, ergeben sich drei Eigenwerte. Der Konvention folgend werden diese wie folgt sortiert: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Da der EFG, wie erwähnt, spurlos ist, lassen sich diese Informationen in nur zwei Variablen darstellen:

$$eq = V_{zz} \quad (2.19)$$

$$\text{und } \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.20)$$

η wird Asymmetrieparameter genannt und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Er kann, genauso wie eq , darüber Auskunft geben, wie sich die Form des EFG visualisieren lässt: $\eta = 0$ gibt beispielsweise einen rotationssymmetrischen EFG an. In diesem Fall indiziert ein positives eq , auch Anisotropieparameter genannt, eine

längliche Form, die an eine Zigarre erinnert – ein negatives eq indiziert eine flache Scheiben-Form.

Bei den – in der NMR häufig verwendeten – Magnetfeldern mit Stärken von mehreren Tesla gilt die Hochfeldnäherung, das bedeutet, dass die Zeeman-Wechselwirkung deutlich stärker ist als andere Wechselwirkungen, welche dann im Rahmen der Störungsrechnung untersucht werden dürfen. So ergibt sich für die erste Ordnung der Quadrupol-Wechselwirkung nach [Lev08, S. 209]

$$\hat{H}_Q = \omega_Q^{(1)} \frac{1}{6} (3I_z^2 - I(I+1)) \quad (2.21)$$

$$\text{mit } \omega_Q^{(1)} = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar}. \quad (2.22)$$

Anstatt der Kopplungsfrequenz ω_Q wird auch häufig die Kernquadrupol-Kopplungskonstante $C_Q = e^2 q Q / h$ in Hertz angegeben.

Es ist anzumerken, dass in der ersten Ordnung \hat{H}_Q nur vom Quadrat von m abhängt und der Zentrallinienübergang $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ daher keine Korrektur erfährt. Dies ändert sich mit Betrachtung der zweiten Ordnung, was bei einer großen Stärke der Quadrupol-Wechselwirkung geschehen muss. Für diese gilt folgende Korrektur der Zentrallinie [Man00]:

$$\omega_Q^{(2)}(\theta, \phi, \eta) = -\frac{1}{6\omega_L} \left(\frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \right)^2 \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) \cdot (A(\phi, \eta) \cos^4(\theta) + B(\phi, \eta) \cos^2(\theta) + C(\phi, \eta)), \quad (2.23)$$

$$\text{wobei } A(\phi, \eta) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi), \quad (2.24)$$

$$B(\phi, \eta) = -\frac{30}{8} - \frac{1}{2}\eta^2 - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2(2\phi), \quad (2.25)$$

$$C(\phi, \eta) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3}\eta^2 - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi). \quad (2.26)$$

Dabei bezeichnen θ und ϕ als Polarwinkel und Azimutwinkel die Richtung der Hauptachse des EFG im Bezug zum externen Magnetfeld (welches per Definition entlang der z -Achse ausgerichtet ist). η ist der Asymmetrieparameter des EFG.

Da bei im Rahmen dieser Arbeit angestellten Messungen die zweite Ordnung von besonderem Interesse ist, wird im Folgenden eben darauf eingegangen – ebenso wie auf daraus resultierende Eigenschaften für messbare Größen wie die T_1 -Relaxation oder die Halbwertsbreite und die Verschiebung des Schwerpunkts von Spektren.

Es wird angenommen, dass ein sich im thermischen Gleichgewicht befindendes Spinsystem mit einem 90°-Puls aus diesem ausgelenkt wird. Für die longitudinale Relaxation sagt die Theorie nach [Hub70] im non-extreme narrowing Bereich, also bei $\omega\tau_c \gg 1$, eine biexponentielle Relaxation vorher:

$$-\frac{\langle I_z \rangle - \langle I_z(\infty) \rangle}{2 \langle I_z(\infty) \rangle} = \frac{4}{5} e^{-t/T_{1a}} + \frac{1}{5} e^{-t/T_{1b}}. \quad (2.27)$$

Dabei sind T_{1a} und T_{1b} gegeben als

$$1/T_{1a} = 2J(2\omega_0) \quad (2.28)$$

$$1/T_{1b} = 2J(\omega_0). \quad (2.29)$$

Im extreme narrowing limit, $\omega\tau_c \ll 1$, verschmelzen die Exponentialfunktionen zu einer, da dort $J(2\omega_0) \approx J(\omega_0)$. Eine Spektraldichte $J \sim \tau_c/(1 + \omega^2\tau_c^2)$ vereinfacht sich im Fall $\omega\tau_c \ll 1$ zu $J \sim \tau_c$, wodurch die Frequenzabhängigkeit verschwindet.

In der Praxis unterstützen die Daten laut [WE99] allerdings auch sonst eine biexponentielle Relaxation selten, stattdessen ist eine monoexponentielle Funktion wie aus der bekannten BPP-Theorie [BPP48] eine hinreichende Näherung. Dort ergibt sich

$$1/T_1 = K(J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)) \quad (2.30)$$

als einziger T_1 -Wert, mit der kernabhängigen Konstante K .

Die Spektraldichte $J(\omega)$ kann je nach Modell unterschiedlich sein. In diesem Kontext wird eine Spektraldichte verwendet, die auf einer einzelnen Korrelationszeit τ_c für die Beschreibung der Molekülbewegungen basiert [WE99]:

$$J_{\text{BPP}}(\omega) = \frac{\pi^2}{5} C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}. \quad (2.31)$$

Dabei ist C_Q die Kopplungskonstante der Quadrupol-Wechselwirkung und η der Asymmetrieparameter der Beschreibung des elektrischen Feldgradienten. Für τ_c wird oft ein Arrhenius-Gesetz mit der Aktivierungsenergie E_a und dem präexponentiellen Faktor τ_{co} angenommen:

$$\tau_c = \tau_{co} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.32)$$

Für die transversale Relaxation – wieder nach einem 90°-Puls – gibt die Theorie [WM81]

$$\frac{\langle I_x \rangle + \langle I_y \rangle}{i \langle I_z \rangle} = \frac{2}{5} e^{-i(\omega_0 + \omega_c^{(2)})t} e^{-t/T_{2c}} + \frac{3}{5} e^{-i(\omega_0 + \omega_s^{(2)})t} e^{-t/T_{2s}}. \quad (2.33)$$

Auch hier sind zwei Exponentialfunktionen vorhanden (deren Effekt auch in Daten beobachtet werden kann); sie lassen sich als zugehörig zum Zentralübergang (Index c) bzw. zu den Satellitenübergängen (Index s) identifizieren. Dies kann, nach [WM81], auch das Intensitätsverhältnis $2/5 : 3/5$ zwischen Zentralübergang und Satellitenübergängen wie folgt erklären: Die longitudinale Magnetisierung $\langle I_z \rangle$ lässt sich durch die Populationen P_i der jeweiligen Zustände i ausdrücken als $\langle I_z \rangle = (3/2)P_{3/2} + (1/2)P_{1/2} - (1/2)P_{-1/2} - (3/2)P_{-3/2}$. Einfaches Umformen ergibt $\langle I_z \rangle = (3/2)(P_{3/2} - P_{1/2}) + (4/2)(P_{1/2} - P_{-1/2}) + (3/2)(P_{-1/2} - P_{-3/2})$. Hier lassen sich erster und dritter Term den Satellitenübergängen zuordnen, der zweite dem Zentralübergang; in der Summe ergibt sich dann genau das Verhältnis $4/2 : 6/2$ oder $2/5 : 3/5$.

$\omega_{c/s}$ sind die Schwerpunkte des Spektrums, die sich neben der Breite aus der transversalen Relaxation gewinnen lassen. Diese sind mit dem Imaginärteil der Spektraldichte, der dynamischen Frequenzverschiebung zweiter Ordnung, $Q(\omega, \tau_c)$, verbunden [WE99]:

$$\omega_c^{(2)} = Q(2\omega_0) - Q(\omega_0) \quad (2.34)$$

$$\omega_s^{(2)} = Q(\omega_0), \quad (2.35)$$

$$\text{wobei } Q(\omega) = \frac{\pi^2}{5} C_Q^{-2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{\omega \tau_c^2}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (2.36)$$

Für die entsprechenden T_2 -Werte T_{2c} und T_{2s} ergeben sich folgende Zusammenhänge [WE99]:

$$1/T_{2c} = J(\omega_0) + J(2\omega_0) \quad (2.37)$$

$$1/T_{2s} = J(0) + J(\omega_0). \quad (2.38)$$

Wird für eine solche Messung ein FID (free induction decay) aufgenommen, so lässt dieser sich mittels einer Fouriertransformation in ein Frequenzspektrum überführen. Bei der hier relevanten Exponentialfunktion entsteht eine Lorentzfunktion, deren Breite oder FWHM (full width at half maximum) $\Delta_{c/s}$ wie folgt mit T_{2c} bzw. T_{2s} verknüpft ist [WM81]:

$$\Delta_c = 1/(\pi T_{2c}) \quad (2.39)$$

$$\Delta_s = 1/(\pi T_{2s}). \quad (2.40)$$

Neben der hier vorgestellten Spektraldichte $J_{\text{BPP}}(\omega)$, die von einer einzelnen Korrelationszeit τ_c zur Beschreibung der Molekülbewegung ausgeht, existieren noch

weitere Modelle, denen verschiedene Verteilungen von τ_c zugrunde liegen. Bekannte Spektraldichten sind von Cole-Cole (J_{CC}) und von Cole-Davidson (J_{CD}) [Bec88, S. 105-108], angepasst mit dem entsprechenden Vorfaktor aus Formel (2.31):

$$J_{CC}(\omega, \tau_c, \alpha) = \frac{\pi^2}{5} C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{1}{\omega} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \times \left[\frac{(\omega\tau_c)^\alpha}{1 + (\omega\tau_c)^{2\alpha} + 2(\omega\tau_c)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)} \right], \quad (2.41)$$

$$J_{CD}(\omega, \tau_c, \gamma) = \frac{\pi^2}{5} C_Q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{\sin[\gamma \arctan(\omega\tau_c)]}{(1 + \omega^2\tau_c^2)^{2\gamma}} \right\} \quad (2.42)$$

Für $\alpha = 1$ bzw. $\gamma = 1$ korrespondieren diese Spektraldichten zu BPP.

2.4 Pulsfolgen

Um Größen wie T_1 und T_2 zu messen, werden unterschiedliche Pulsfolgen, also Sequenzen von RF-Pulsen mit bestimmten Längen und Abständen zwischeneinander, ausgenutzt.

Um die longitudinale Relaxation T_1 zu messen, wurde die in Abbildung 2.1 gezeigte Pulsfolge verwendet.

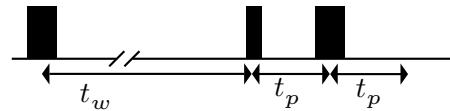


Abbildung 2.1: Pulsfolge zum Messen von T_1 ; sie besteht aus einem 180° -Invertierungspuls, gefolgt von einer Wartezeit t_w , einem 90° -Puls und einem Hahn-Echo mit der Evolutionszeit t_p . t_w ist der variable Parameter. Abbildung aus [Bee17]

Der erste Puls, ein 180° -Puls, invertiert die Magnetisierung vom Gleichgewichtszustand M_∞ zu $-M_\infty$, wonach sie anfängt zu relaxieren. Da die longitudinale Magnetisierung entlang M_z aufgrund der Spulengeometrie nicht detektierbar ist, muss sie mit einem 90° -Puls in die Detektionsebene geklappt werden. Wird dies nach der Wartezeit t_w getan, kann also die relaxierende Magnetisierung in Abhängigkeit von t_w bestimmt werden und so Aufschluss über T_1 gewonnen werden.

Die Kombination eines 180° -Pulses nach der Evolutionszeit t_p , wird Hahn-Echo genannt. Häufig liegen die Momente direkt nach einem Puls in der Totzeit des

Detektors, sodass die Magnetisierung faktisch erst gemessen werden kann, wenn sie eine gewisse Zeit vergangen ist, in der aber auch die Magnetisierung abklingt. Um dieses Problem zu umgehen, wird das Hahn-Echo verwendet. Mit diesem können während der Zeit t_p dephasierte Anteile der Magnetisierung, welche linear in I_z sind, refokussiert werden; es kann dann ein „Echo“ des originalen Signals zur Zeit $2t_p$ beobachtet werden. Zu den betroffenen Wechselwirkungen zählen zum Beispiel lokale Feldinhomogenitäten [Lev08, S.302]. Nicht jedoch wiedergewonnen werden können Teile der Magnetisierung, die durch T_2 -Effekte verloren wurden. Damit dieser Einfluss bei den Messungen konstant ist, wird in diesem Fall das gleiche t_p für alle Messungen verwendet.

Es lässt sich so aber offensichtlich mit der in Abbildung 2.2 dargestellten Pulsfolge T_2 bestimmen: Ein 90° -Puls kippt die Magnetisierung aus dem Gleichgewicht in

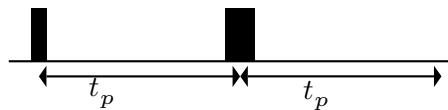


Abbildung 2.2: Pulsfolge zum Messen von T_2 ; sie besteht aus einem 90° -Puls, gefolgt von einem Hahn-Echo. t_p ist der variable Parameter. Abbildung aus [Bee17]

die Detektionsebene, wo sie sodann anfängt zu dephasieren. Nach der Zeit t_p wird ein Hahn-Echo durchgeführt und nach $2t_p$ kann die verbliebene Stärke der Magnetisierung gemessen werden. T_2 kann so in Abhängigkeit von t_p aufgenommen werden.

Ein einfacher 90° -Puls, ohne nachfolgendes Echo, wird FID – kurz für free induction decay – genannt. Er kann verwendet werden, wenn Einflüsse der Totzeit zu vernachlässigen sind – neben experimentellen Umgebungen auch bei Simulationen.

Zum Studieren von Dynamik wird unter anderem die als stimuliertes Echo oder F_2 bezeichnete Pulsfolge verwendet, zu sehen in Abbildung 2.3.

Nach dem ersten 90° -Puls beginnt die Magnetisierung zu dephasieren. Der zweite Puls speichert – je nach Pulssequenz – entweder den Sinus- oder Kosinus-Anteil der aktuellen Magnetisierung als langlebige Längsmagnetisierung, während der jeweils andere Anteil mit T_2 zerfällt. Dementsprechend gibt es zwei Variationen der Pulsfolge, die als Sin-Sin oder Cos-Cos gekennzeichnet werden. Mit dem dritten Puls wird die gespeicherte Magnetisierung wieder in die Detektionsebene geklappt.

Die resultierende Magnetisierung hängt dabei davon ab, ob die während der ersten Evolutionszeit t_p akkumulierten Phasen mit denen der zweiten Evolutionszeit t_a

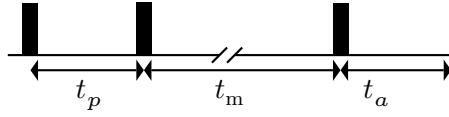


Abbildung 2.3: Pulsfolge zum Messen von stimulierten Echos; sie besteht aus einem 90° -Puls, gefolgt von einer Evolutionszeit t_p , einem $\pm 90^\circ$ -Puls, der Mischzeit t_m , einem $\mp 90^\circ$ -Puls und einer zweiten Evolutionszeit t_a . Um das Echo zu maximieren wird $t_a = t_p$ gesetzt. t_m ist der variable Parameter. Abbildung aus [Bee17]

korreliert sind. Insbesonderen, wenn während der Mischzeit t_m Dynamik stattfindet, also Atome beispielsweise diffundieren oder durch einen Sprung ihren Platz mit einem anderen Atom wechseln, ist dies nicht der Fall, was in unterschiedlichen Phasen und einem entsprechenden Abfall der Magnetisierung resultiert. Die Magnetisierung in Abhängigkeit von t_m kann also als Maß für stattfindende Dynamik gesehen werden.

Findet während der Mischzeit keinerlei Dynamik statt, reduziert sich die Magnetisierung lediglich durch T_1 , welche auch auf die Längsmagnetisierung wirkt, in als die die Magnetisierung während t_m gespeichert wird. Daher macht es Sinn, das stimulierte Echo mit einer T_1 -Messung zu vergleichen, um mögliche Differenzen festzustellen.

Damit diese Pulssequenz möglichst gut funktionieren kann, muss t_p kurz genug sein, damit während dieser Zeit näherungsweise keine Dynamik stattfindet, T_1 lang genug, dass dessen Einfluss möglichst gering ist was lange t_m -Zeiten erlaubt, und T_2 kurz genug, dass die nach dem zweiten Puls in der x - y -Ebene verbleibende Magnetisierung schnell zerfällt.

Eine theoretisch fundiertere Darstellung kann [SS94, insb. Kap. 6.2 und Kap. 10.2.3] entnommen werden.

Es ist anzumerken, dass bei den meisten Pulsen nicht spezifiziert wurde, um welche Achse sie ausgeführt werden müssen. Dies liegt daran, dass es für die meisten Pulse mehrere Optionen gibt: Egal ob die Gleichgewichtsmagnetisierung mit einem 180° -Puls oder einem -180° -Puls invertiert wird, ob um die x -Achse oder die y -Achse – das Ergebnis ist immer die invertierte Magnetisierung $-M_\infty$. In der Praxis wird daher eine Kombination aus mehreren verschiedenen Pulsfolgen verwendet, die aber alle das gleiche Ergebnis liefern. Werden die Ergebnisse gemittelt, verstärken sich die Signale und unerwünschte Anteile – beispielsweise durch leicht falsch gewählte Pulslängen – mitteln sich heraus. So können weitere Fehlerquellen eliminiert werden.

Sowohl an T_1 -Daten, T_2 -Daten als auch an Daten von stimulierten Echos können Varianten einer Kohlrauschfunktion gefittet werden. Dabei handelt es sich um eine Exponentialfunktion, die mit einem Exponenten β gestreckt werden kann:

$$M_{T_1}(t_w) = M_0 \left[1 - 2 \exp \left(- \left(\frac{t_w}{T_1} \right)^{\beta_{T_1}} \right) \right] + M_{\text{off}} \quad (2.43)$$

$$M_{T_2}(t_p) = M_0 \exp \left(- \left(\frac{2t_p}{T_2} \right)^{\beta_{T_2}} \right) + M_{\text{off}} \quad (2.44)$$

$$M_{F_2}(t_m) = M_0 \left[(1 - Z) \exp \left(- \left(\frac{t_m}{\tau_2} \right)^{\beta_{F_2}} \right) + Z \right] \exp \left(- \left(\frac{t_m}{T_1} \right)^{\beta_{T_1}} \right) + M_{\text{off}}. \quad (2.45)$$

3 Simulation

Simulationen werden in vielen Disziplinen der Physik gerne verwendet, da sie es ermöglichen, Sachverhalte schnell, flexibel und kostengünstig zu untersuchen. Weiter können die Grenzen des experimentell Realisierbaren überschritten werden, da diese Grenzen in der simulierten Umgebung nicht zwingend existieren müssen.

Auf der Gegenseite müssen sich Simulationen, die ein Experiment wie die NMR-Spektroskopie nachstellen, meist auf eine Auswahl der unter Laborbedingungen vorliegenden Einflüsse und Wechselwirkungen beschränken. Zu groß ist die Zahl der (teilweise auch unbekannten) Parameter. Eine Simulation kann also in der Regel nur als eine Näherung eines Experiments verstanden werden.

Aber gerade wegen der geringeren Zahl der Parameter einer Simulation ist der Vergleich von Simulation und Experiment von besonderer Bedeutung. Soll zum Beispiel untersucht werden, ob eine bestimmte gemessene Eigenschaft durch eine bestimmte Wechselwirkung hervorgerufen wird, kann eine entsprechende Simulation durchgeführt werden, wobei bei dieser die Zahl der möglichen Einflüsse deutlich reduziert werden kann – andere Wechselwirkungen als die von Interesse müssen nicht simuliert werden. Ein Vergleich der simulierten Eigenschaften mit den gemessenen kann dann einen bestehenden Verdacht bestärken oder entkräften, je nach dem, inwiefern sich Experiment und Simulation ähneln.

Aus diesen Gründen wurde an diesem Lehrstuhl eine Simulationssoftware von J. Beerwerth in der Programmiersprache C++ geschrieben, aktiv weiterentwickelt, und beispielsweise in [Bee17] verwendet. Dabei handelt es sich um eine Random-Walk-Simulation. Diese soll NMR-Experimente simulieren und beinhaltet eine Vielzahl von Möglichkeiten. Während nicht jeder Teil der Simulationssoftware explizit benannt werden soll, soll dennoch der Aufbau nachvollzogen werden, um eine Einschätzung ihrer Möglichkeiten bieten zu können. Jede Simulation besteht aus drei Komponenten, die unabhängig von einander gewählt werden können: Die Art der Messung (beispielsweise ein 2D-Spektrum, Hahn-Echo oder ein stimuliertes Echo), das Bewegungsmodell (zum Beispiel Sprünge zwischen N festen Plätzen oder ein isotroper Sprung) und die zu berücksichtigenen Wechselwirkungen (wie die Quadrupol-Wechselwirkung erster oder zweiter Ordnung, oder die chemische Verschiebung).

Die Software ist modular aufgebaut, um Erweiterungen, beispielsweise einer anderen Wechselwirkung, leicht zuzulassen. Dazu werden die drei Komponenten, die

Wechselwirkung, das Bewegungsmodell, und die Art der Messung, mit Hilfe von abstrakten Klassen implementiert. Diese lauten **Frequency**, **MotionalModel**, und **Measurement**. Zum Hinzufügen zusätzlicher Wechselwirkungen muss von der entsprechenden abstrakten Klasse **Frequency** geerbt werden, um sie anstelle einer anderen Wechselwirkung verwenden zu können. Die Klasse **NMRSimulation** bildet das Herzstück der Software. Per Komandozeile übergebene Parameter werden geparsst und gespeichert oder an die richtigen Klassen weitergeleitet, und die eigentliche Simulation dann gestartet.

Die Arbeitsweise der Software soll an den drei Komponenten verdeutlicht werden, die für diese Arbeit verwendet wurden: Die FID-Pulsfolge, die Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung, und das Bewegungsmodell des isotropen Sprungs. Es muss betont werden, dass folgende Beschreibung auf Verständlichkeit ausgelegt ist und nicht den tatsächlichen Programmablauf korrekt wiedergibt. Die grundlegenden Abläufe und Ideen sind aber identisch.

Mit Hilfe der Simulation soll beobachtet werden, wie ein simulierter Kern eine Reihe von Sprüngen durchläuft, welche jeweils in einer unterschiedlichen Ladungsumgebung resultieren. Der Kern verbleibt für eine bestimmte Zeit, der sogenannten Lebenszeit, in jeder dieser Umgebungen. Die Lebenszeit wird zufällig aus einer Exponentialverteilung gezogen. Da mit steigender Temperatur in der Regel die Bewegung, und damit auch die Anzahl der Sprünge steigt, kann über diesen Parameter eine Verknüpfung zu Temperaturen hergestellt werden. Dazu können zum Beispiel Korrelationszeiten wie aus Gleichung (2.32) verwendet werden.

Ist die Lebenszeit vergangen, wird ein neuer Sprung mit einer neuen Lebenszeit durchgeführt. So reiht sich eine Kette von Umgebungen, jede mit ihrer eigenen Dauer, aneinander. Dies wird so lange durchgeführt, bis das Ende der zu simulierenden Zeit erreicht ist. Diese bestimmt sich aus der Anzahl der aufzunehmenden Datenpunkte multipliziert mit dem Zeitabstand zwischen zwei Datenpunkten, genannt dwelltime.

In diesem Fall handelt es sich bei den erwähnten Sprüngen um isotrope Sprünge in Kombination mit dem Czjzek-Modell [Czj+81]. Das Czjzek-Modell kann für Gläser oder ähnliche amorphe Stoffe angewandt werden, in dem die Ladungsverteilung nicht, wie beispielsweise durch ein Gitter, periodisch, sondern annähernd isotrop ist. Die aus den entsprechenden Ladungsverteilungen resultierenden EFGs und damit die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung von V_{zz} und η , Anisotropieparameter und Asymmetrieparameter des EFG, lässt sich wie folgt beschreiben [CB98, S. 10722 - 10723]:

$$P(V_{zz}, \eta) = \frac{V_{zz}^4 \eta}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma^5} \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \exp\left(-\frac{V_{zz}^2}{2\sigma^2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)\right). \quad (3.1)$$

Die zugehörigen Randverteilungen lauten:

$$Q(V_{zz}, \sigma) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\left(\frac{3V_{zz}^2}{2\sigma^2} - 1 \right) \exp \left(\frac{-V_{zz}^2}{2\sigma^2} \right) + \left(1 - \frac{4V_{zz}^2}{3\sigma^2} \right) \exp \left(\frac{-2V_{zz}^2}{3\sigma^2} \right) \right] \quad (3.2)$$

$$R(\eta) = \frac{3\eta(1 - \eta^2/9)}{(1 + \eta^2/3)^{5/2}} \quad (3.3)$$

Die Verteilungen lassen sich also durch einen einzigen Parameter, σ , beschreiben.

Dass isotrope Sprünge durchgeführt werden, bedeutet in diesem Fall, dass nach jedem Sprung eine Ladungsverteilung vorhanden ist, die unabhängig von der vorherigen ist. Daher werden zu jedem Sprung die Parameter V_{zz} und η neu aus der Verteilung gezogen. Dazu wird ein Rückweisungsverfahren verwendet. Für dieses wird V_{zz} auf das Intervall $[-5, 5]$ beschränkt; dabei werden etwa $5 \cdot 10^{-3}\%$ der möglichen Werte ausgeschlossen, was durch den so entstehenden Geschwindigkeitsvorteil aufgewogen wird.

Aus den gezogenen Parametern V_{zz} und η lässt sich für die Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung nach Formel 2.23 die zugehörige Frequenz bestimmen. Die Winkel θ und ϕ werden zufällig gezogen, und zwar so, dass die sich ergebenden Richtungen im Raum gleichverteilt sind. Dies ist äquivalent dazu, dass durch die Mittlung von vielen Trajektorien ein Pulvermittel simuliert wird. So ergibt sich die Zuordnung einer Frequenz zu jedem Zeitpunkt der Simulation. Werden diese Frequenzen aufintegriert, resultiert die Phase zu jedem Zeitpunkt.

Dies war die Beschreibung der Simulation einer einzelnen Trajektorie. Eine Aussage über physikalische Eigenschaften kann erst getroffen werden, wenn über viele dieser Trajektorien gemittelt wird, sodass die im Laufe der Simulation gezogenen Zufallszahlen in guter Näherung der Verteilung entsprechen, der sie entstammen.

Nun können der Kosinus und der Sinus zu den gewünschten Punkten entlang der Zeitachse gebildet werden; es ergibt sich das Pedant zum Real- und Imaginärteil einer experimentellen Messung, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird.

4 Experimentelle Details

Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten und Methoden für das experimentelle Gewinnen von Daten vorgestellt werden. Dies beinhaltet NMR-Apparaturen wie Spektrometer und Probenköpfe, die Weiterverarbeitung der Daten, sowie die untersuchten Proben und deren Herstellung.

4.1 Spektrometer

Für diese Arbeit wurden zwei Spektrometer verwendet: Zum einen ein kommerziell erhältliches Spektrometer der Firma Bruker, welches mit einem Magneten mit einer Protonenfrequenz von etwa 400 MHz operiert; zum anderen ein Eigenbau, intern „OBI“ genannt, dessen Magnet der Firma Oxford eine Protonenfrequenz von etwa 300 MHz hat. Beide sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Der Aufbau des OBI-Spektrometers ist in Abbildung 4.2 skizziert und soll im Folgenden vorgestellt werden. Die Weiterverarbeitung der mit dem Spektrometer gewonnenen Daten, sowie die Temperaturkontrolle (die, ebenso wie der supraleitende Magnet in der Abbildung nicht gezeigt ist), werden danach besprochen.

Die Beschreibung vollzieht den Aufbau entlang des Signalwegs nach. Die Steuerung aller Messungen geschieht über einen Computer, der mit der in Python geschriebenen Software DAMARIS (Darmstadt Magnetic Resonance Instrument Software [Gäd+07]) ausgestattet ist. Diese erlaubt es, Messprogramme zu definieren, mit Hilfe von Pythons serieller Schnittstelle Verbindungen zu verschiedenen Geräten herzustellen, und die produzierten Signale aufzunehmen, anzuzeigen und zur Weiterverarbeitung zu speichern.

Durchgängig läuft ein Frequenzgenerator, dessen Frequenz auf die Larmorfrequenz des zu untersuchenden Kerns im jeweiligen Magneten eingestellt ist. Ist diese Frequenz nicht bekannt, empfiehlt sich in der Regel das Aufnehmen eines Spektrums von einer Flüssigkeit oder Lösung, die den gewünschten Kern enthält. Aufgrund der geringen Breite des Flüssigkeitsspektrum lässt sich so die magnetfeldabhängige Larmorfrequenz bestimmen.

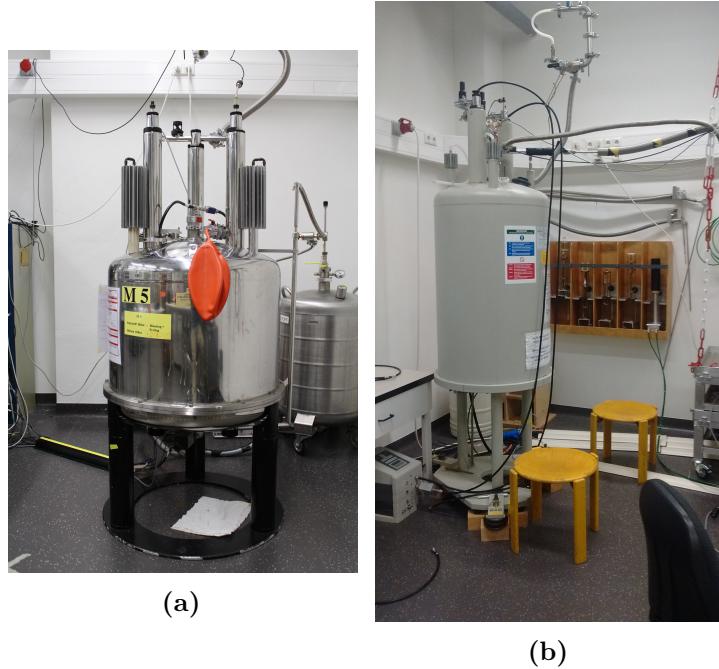


Abbildung 4.1: Fotografien der verwendeten Spektrometer. Links das OBI-Spektrometer, rechts das Bruker-Spektrometer.

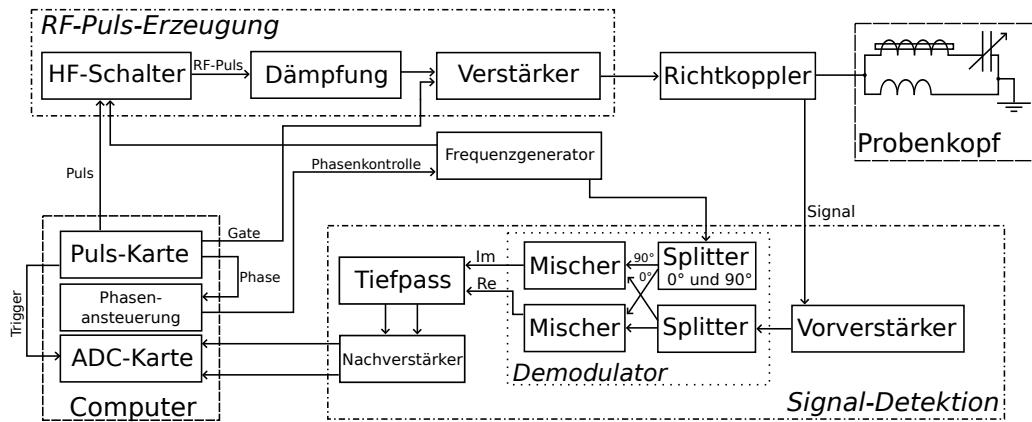


Abbildung 4.2: Skizzierter Aufbau eines NMR-Spektrometers. Abbildung aus [Lue16, S. 29]

Soll ein Puls an den Probenkopf gesandt werden, setzt DAMARIS über eine 24-bit-Puls-Karte für die Dauer des Pulses ein Bit auf 1, was mit Hilfe eines HF-Schalters aus dem kontinuierlichen Signal des Frequenzgenerators einen Puls mit der gewünschten Länge ausschneidet.

Dieser Puls wird nun gedämpft. Über diese variable Dämpfung lässt sich die Stärke des Pulses und damit aufgrund der Beziehung $B_{\text{Spule}} \propto I_{\text{Puls}}$ das in der Probenspule entstehende Magnetfeld variieren. Dieses wiederum ist nach Formel (2.9) entscheidend für die Länge aller Pulse. Es sollte die Dämpfung so eingestellt werden, dass sich die Länge eines 180° -Invertierungspulses im Bereich weniger Mikrosekunden befindet.

Der so gedämpfte Puls wird dann mit einem Verstärker um einen konstanten Faktor verstärkt und trifft dann über einen Richtkoppler auf den Probenkopf. Das nach dem Puls vom Probenkopf zurückgegebene Signal wird vom Richtkoppler zur Signal-Detektion geleitet. Es wird zunächst von einem Vorverstärker verstärkt, ehe es gesplittet wird. Beide Teile werden mit der vom Frequenzgenerator erzeugten Sinus-Schwingung, welche die Larmorfrequenz hat, gemischt; eine der Schwingungen ist jedoch um 90° phasenverschoben. Die so entstehenden Signale werden Real- und Imaginärteil des Signals genannt. Zusätzlich können beide Teile um eine konstante Phase verschoben werden. Diese lässt sich wiederum über DAMARIS mit einer Phasenansteuerungs-Karte einstellen.

Im nachfolgenden Tiefpass werden alle hochfrequenten Teile des Signals abgeschnitten, sodass nur die durch das Mischen entstandene Differenz $\Delta\omega = \omega_L - \omega_{\text{Signal}}$ verbleibt. Es lässt sich die Cutoff-Frequenz sowie die Amplitude und der Offset bei der Einzelsignale einstellen. Die letzteren Beiden sollten so gewählt sein, dass der Offset Null ist und beide Signale die gleiche Amplitude haben.

Beide Signale werden mit einem Nachverstärker verstärkt, ehe sie von einer ADC-Karte (engl. ADC: Analog-Digital-Konverter) des Computers in Form von Amplituden-Werten in der gesetzten Frequenz von bis zu 10 MHz aufgenommen werden. Die ADC-Karte wird dabei über die Puls-Karte mit einem Trigger geschaltet. Dies kann notwendig sein, da vor dem eigentlichen Signal noch unerwünschte Effekte, wie zum Beispiel ein Nachschwingen der Probenspule, auftreten können. Um diese abzuschneiden, kann das Aufnehmen des Signals um eine festgelegte Trigger-Zeit verzögert werden.

Für mehr Informationen zu den hier beschriebenen Aufbauten können [Lue16] und [Til17] herangezogen werden.

4.2 Weiterverarbeitung der Signale

Alle so aufgenommenen Daten bestehen aus einem Zeitpunkt t und dem zugehörigen Amplitudenwert von Real- und Imaginärteil. Werden Messungen wie eine T_1 -, T_2 - oder F_2 -Messung durchgeführt, ergeben sich variablenabhängige Messreihen. Es wird diese Variable (z.B. Evolutions- oder Mischzeit) meist logarithmisch gegen das Maximum des Realteils der jeweiligen Messung aufgetragen; dann können die Daten analysiert werden. Um ein möglichst großes Realteil-Signal am Ort t_{Max} des Maximums zu gewährleisten, sollte dort der Imaginärteil einen Nulldurchgang aufweisen. Dies lässt sich mit einer entsprechenden Einstellung der Phase über die Phasenansteuerungs-Karte erreichen.

Sollen Spektren untersucht werden, wird das Zeitsignal fouriertransformiert. Für eine hohe Auflösung des resultierenden Spektrums sollte ein möglichst langes Zeitsignal aufgenommen werden; für eine große Bandbreite des Spektrums ein Zeitsignal mit möglichst hoher Frequenz der ADC-Karte.

4.3 Probenköpfe

NMR-Messungen bei mehreren Hundert Grad Celsius durchzuführen, kann sich mitunter als eine Herausforderung gestalten. Lötzinne, die häufig verwendet werden um die Resonanzspule an dem Probenkopf anzubringen, schmelzen je nach Art bei weniger als 200 °C. Aber auch Tuningkondensator und Matchingspule sowie der für die Resonanzspule verwendete Draht sind häufig nur für bestimmte Temperaturen ausgelegt. Zudem ist es offensichtlich, dass für höhere Temperaturen eine gute Isolierung und gegebenenfalls Kühlung des Probenkopfs gegeben sein muss, befindet er doch in direkter Umgebung des mit flüssigem Helium gekühlten Magneten.

Für solche Anwendungen ist also ein spezieller Probenkopf notwendig, welcher in Form des Hochtemperaturprobenkopfs als eine Spezialanfertigung realisiert wurde. Dessen Konstruktionszeichnung ist in Abbildung 4.3 zu sehen; eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Til17].

Er lässt sich grob in drei Teilen beschreiben: Im oberen Drittel befindet sich der Schwingkreis mit der Probe, eine Vorrichtung, um diese zu erwärmen, sowie die dazugehörige notwendige thermische Isolation. Am unteren Drittel werden alle notwendigen Verbindungen angeschlossen; das mittlere Drittel verbindet beides und beherbergt einen Netzfilter.

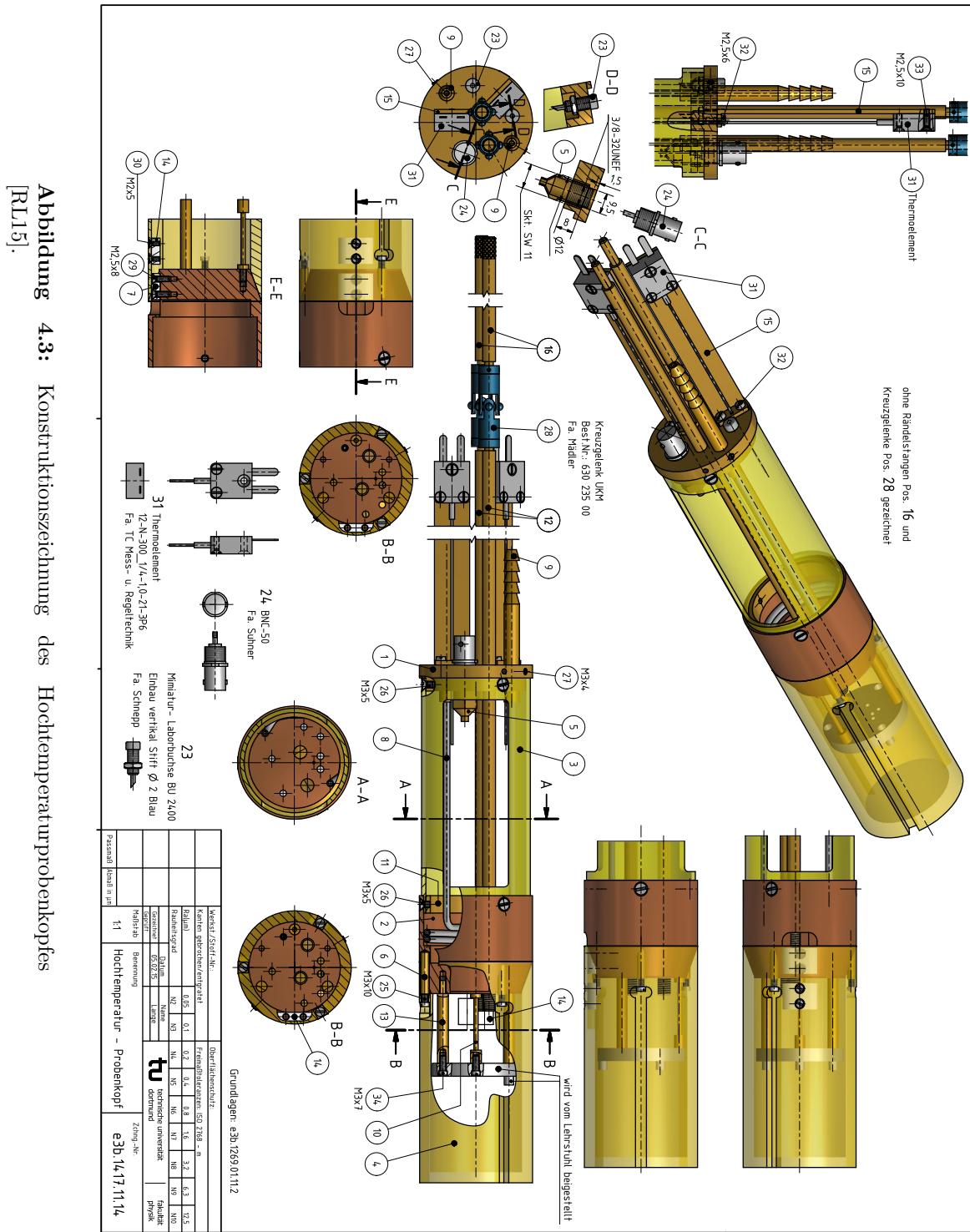


Abbildung 4.3: Konstruktionszeichnung des Hochtemperaturprobenkopfes [RL15].

Um Temperaturen von bis zu 1100 K erreichen zu können, wird ein Heizdraht aus einer FeCrAl-Legierung verwendet. Dieser ist bifilar über einen Hartkeramik-Hohlzylinder gewickelt, um möglichst wenig störende Magnetfelder entstehen zu lassen – gerade in direkter Umgebung der Probe. Diese Vorrichtung ist im Deckel untergebracht, der sich über die aus Platin bestehende Probenspule stülpen lässt.

Um die entstehende Hitze möglichst gut nach außen hin zu isolieren, ist dieser Aufbau von poröser Keramik umgeben – sowohl innerhalb des Deckels als auch zwischen Probenspule und Rest des Probenkopfes. Bei letzterem ist zudem eine weitere Scheibe aus dichter Keramik vorhanden. Für die Probenspule und Temperaturfühler sind Bohrungen in den Keramikscheiben vorhanden, über die sie mit dem Rest des Probenkopfes verbunden werden können.

Darunter befindet sich der Schwingkreis der Probenspule. Sowohl eine Matchingspule als auch ein variabler Kondensator und eine Halterung für einen wechselbaren Kondensator sind vorhanden. Es lassen sich Kondensatoren mit verschiedenen Kapazitäten in der Halterung anbringen; zusammen mit dem variablen Kondensator kann so für die Resonanzfrequenz eine Spanne von 63.6 MHz bis 168.9 MHz (mit Unterbrechungen) abgedeckt werden. Darunter befindet sich die Möglichkeit für eine Wasserkühlung.

Der sich in dem Verbindungsteil befindliche Netzfilter soll den Heizstrom von störenden Anteilen befreien. Dazu wird eine Spule mit eisernem Kern verwendet. Während diese Drossel den Probenkopf in der Vergangenheit genau im Hauptfeld des Magneten gehalten hatte, ist dies jetzt nicht mehr der Fall, was eine Messung sehr schwer macht. Da zudem inhomogenes Gesamtmagnetfeld am Ort der Probe durch das zusätzliche Magnetfeld zu befürchten sind, liegt die Idee nahe, den vorliegenden Aufbau zu ändern. Eine mögliche Anpassung könnte sein, den Netzfilter außerhalb des Probenkopfes anzubringen und die Positionierung des Probenkopfes im Hauptfeld des Magneten durch eine zusätzliche Halterung zu gewährleisten.

Um den Aufbau zu betreiben, sind im unteren Drittel eine Reihe von Anschlüssen vorhanden:

- Ein BNC-Anschluss, der vom Richtkoppler kommend zum Schwingkreis führt,
- Bohrungen für die beiden Thermoelemente, welche von einem Temperatur-Controller ausgelesen werden,
- ein Anschluss für den Heizstrom, welcher von einem Temperatur-Controller bereitgestellt wird,
- je eine Rändelstange für die Einstellung von Matchingspule und Tuningkondensator,

4 Experimentelle Details

- Anschlüsse für Zu- und Abflussschläuche für das Kühlwasser. Der Zufluss kann mit einem Wasserhahn reguliert werden.

Unter anderem aufgrund der beschriebenen Probleme mit der Positionierung des Hochtemperaturprobenkopfes im Magnetfeld war dieser Probenkopf nicht einsatzfähig um die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Messungen durchzuführen. Daher wurde der Probenkopf für keine der im Verlauf der Arbeit präsentierten Messungen verwendet.

„Reguläre“ Probenköpfe sind im Vergleich zum Hochtemperaturprobenkopf recht einfach gehalten. Da die Temperatursteuerung meist nicht durch den Probenkopf selbst geleistet wird, fallen die Heizeinheit, Isolation, Wasserkühlung und Netzfilter heraus, und es bleiben nur Schwingkreis und Temperaturfühler. Dies ist zum Beispiel bei dem mit dem OBI-Spektrometer verwendeten Probenkopf P1 der Fall. Dieser besitzt zudem keine Matchingspule, sodass sich das Abstimmen des Probenkopfs deutlich umständlicher gestaltet und durch eine sehr genaue (und dadurch aufwändigere) Wickelung der Probenspule geleistet werden muss.

Das Bruker-Spektrometer verwendet einen zum Spektrometer gehörigen, kommerziellen Probenkopf. Beide Probenköpfe sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

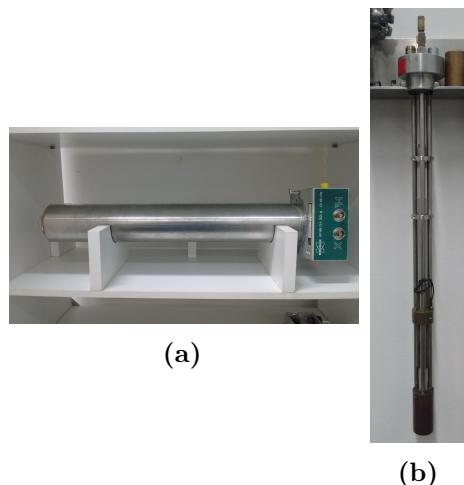


Abbildung 4.4: Fotografien der verwendeten Probenköpfe. Links der Probenkopf des Bruker-Spektrometers, rechts der Probenkopf des OBI-Spektrometers mit der Kennzeichnung P1.

4.4 Temperaturkontrolle

Um häufig gewünschte temperaturabhängige Messungen durchführen zu können, lassen sich über Pythons serielle Schnittstelle Temperatur-Controller, wie zum Beispiel die beim OBI-Spektrometer verwendeten Lakeshore-Einheiten, benutzen. So wird ein Auslesen der aktuellen Temperatur sowie das Setzen einer Soll-Temperatur ermöglicht. Der Temperatur-Controller wiederum steuert Temperatureinheiten mit Heizdrähten im Probenkopf (im Falle des Hochtemperaturprobenkopfs) oder im Kryostaten (im Falle des Probenkopfs P1) an. Die aktuelle Temperatur wird über Temperatutfühler erfasst. Dabei handelt es sich im Falle des Hochtemperaturprobenkopfes um Thermoelemente vom Typ N, im Falle des Probenkopfes P1 um PT100-Elemente.

Im Bruker-Probenkopf kann die Probe durch einen erwärmteten Luftstrom, der zur Probe geleitet wird, auf bis zu 390 K erwärmt werden.

Das OBI-Spektrometer hat zudem die Option, die Probe abzukühlen. Dazu wird, mit Hilfe eines Unterdrucks, aus einer Kanne mit flüssigem Stickstoff kaltes Stickstoffgas an der Probe vorbei geleitet. Da das Kühlen auf diese Weise nicht präzise regelbar ist, kann mit dem Kryostaten gegengeheizt werden, um die gewünschte Temperatur zu erreichen. Auf diese Weise kann das OBI-Spektrometer Temperaturen von etwa 80 K bis etwa 440 K abdecken.

4.5 Proben

CRN, kurz für Calciumrubidiumnitrat, ist eine Mischung aus Calciumnitrat und Rubidiumnitrat. Der Schmelzpunkt hat bei einem Mischungsverhältnis von 2 : 3 ein Minimum. Dieses Mischungsverhältnis liegt bei dem in dieser Arbeit verwendeten Stoff vor; dessen Summenformel lautet dementsprechend $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_2[\text{RbNO}_3]_3$. Wird die Substanz von einem geschmolzenen Zustand schnell genug abgekühlt, bildet sich ein Glas, dessen Glasübergangstemperatur bei 333 K liegt [Pim+97]. In der Umgebung dieses Punktes wurde ein Großteil der Messungen durchgeführt.

Es wurde an ^{87}Rb gemessen, welches aufgrund seines höheren gyromagnetischen Verhältnisses von $\gamma = 2\pi \cdot 13.984 \text{ MHz/T}$, trotz eines verhältnismäßig geringem natürlichen Vorkommen von 27.83 % dem häufigeren Isotop ^{85}Rb für NMR-Untersuchungen vorzuziehen ist. ^{87}Rb hat einen Kernspin von $3/2$ und ein Quadrupolmoment von 133.5 mb.

Im Verlauf der Arbeit wurden sechs verschiedene Proben hergestellt oder verwendet:

4 Experimentelle Details

| ID | Chemikalie | Hersteller | Datum | Glas | Form | \varnothing | Foto |
|----|--------------------------|------------|----------|-------|---------|---------------|------|
| 1 | CRN | C. Zürn | 16.04.97 | ? | gebogen | 6 mm | (a) |
| 2 | CRN | J. Adam | 13.07.17 | Duran | gebogen | 6 mm | (b) |
| 3 | CRN | J. Adam | 30.08.17 | Duran | gerade | 5 mm | (c) |
| 4 | CRN | J. Adam | 30.08.17 | Duran | gebogen | 5 mm | — |
| 5 | RbCl in D ₂ O | J. Adam | 30.08.17 | Duran | gerade | 5 mm | (d) |
| 6 | RbCl in D ₂ O | J. Adam | 30.08.17 | Duran | gebogen | 5 mm | (d) |

Tabelle 4.1: Im Laufe dieser Arbeit verwendete oder hergestellte Proben. CRN bezeichnet dabei 2Ca(NO₃)₂-3RbNO₃.

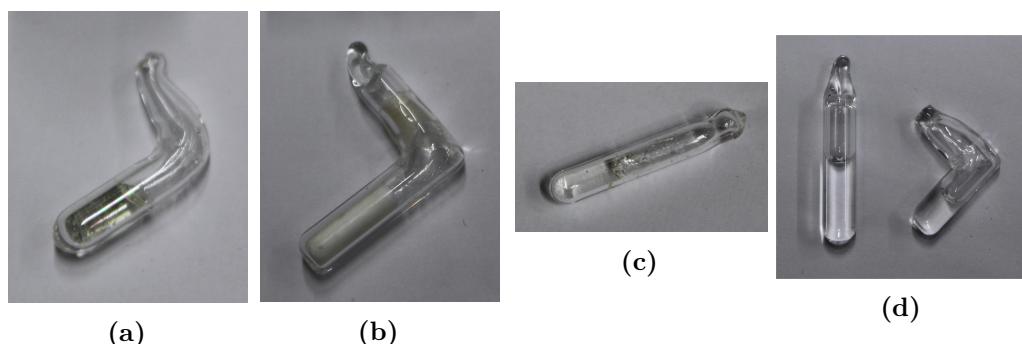


Abbildung 4.5: Fotografien der verwendeten oder hergestellten Proben. Die Merkmale finden sich in Tabelle 4.1

Die Herstellung von C. Zürns Probe 1 ist in [Zür98] dokumentiert. Der Herstellungsprozess gleicht im Wesentlichen dem im Folgenden beschriebenen.

Für die Herstellung der Proben 3 und 4 wurde Calciumrubidiumnitrat zu einem möglichst feinen Pulver zermörsert und ein gerades bzw. gebogenes Duran-Glas-Röhrchen gefüllt. Um störende Einflüsse von Feuchtigkeit in der Probe möglichst gut zu eliminieren, wurden die Proben dann über Nacht bei 160 °C in einem evakuierten Ofen getrocknet, der im Anschluss mit Stickstoffgas gelöscht wurde.

So präpariert wurden die Proben unter Anwendung eines Freeze-Pump-Thaw-Verfahrens von einem Glasbläser der TU Dortmund, abgeschmolzen. Mit dem Verfahren soll der Probe möglichst viel Gas entzogen werden, indem sie Vakuum ausgesetzt wird. Damit die Probe aber nicht mit angesaugt wird, wird sie vor dem Abpumpen eingefroren und danach wieder getaut. Nach dem Abschmelzen wurden die Proben durch Erhitzen geschmolzen, um sie dann in einem Glaszustand abkühlen zu lassen.

Mit dem gleichen Verfahren wurde am 13.07.2017 die Probe 2 erstellt, wobei hier die Probe *vor* dem Abschmelzen in den Glaszustand gebracht wurde. Tests mit dieser Probe zeigten jedoch, dass sie kaum stabil im Glaszustand zu halten war sondern schnell auskristallisierte.

Zum Bestimmen der Larmorfrequenz von ^{87}Rb wurden zudem zwei Proben, Proben 5 und 6, mit in D_2O gelöstem RbCl erstellt. Es wurde eine gesättigte Lösung mit etwas weniger als 1 mg RbCl pro 1 ml D_2O erstellt, welche in Duran-Glas-Röhrchen eingefüllt wurde. Um die Proben unter Vakuum abschmelzen zu können, mussten sie zuerst gefroren werden. Dazu wurden die Spitzen der Proben in flüssigen Stickstoff getaucht, sodass die sich in der Spitze befindliche Lösung gefriert, der Rest der Probe jedoch zunächst flüssig bleibt. Dies gibt dem, durch den Übergang zum Eis gestiegenen Volumen, Raum zum Ausweichen, was ein Springen des Glasröhrcbens verhindern soll. Anschließend wurden die Proben durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff komplett eingefroren und dann abgeschmolzen. An den verwendeten Spektrometern wurde die Larmorfrequenz für ^{87}Rb jedoch schon zuvor auf $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.1722 \text{ MHz}$ und $\omega_{L,\text{Bruker}} = 2\pi \cdot 130.9736 \text{ MHz}$ bestimmt, sodass diese Proben an diesen Spektrometern nicht verwendet werden mussten.

In dieser Arbeit wurden die Proben 1 und 4 verwendet. Mit dem OBI-Spektrometer wurde ausschließlich Probe 1 verwendet, mit dem Bruker-Spektrometer ausschließlich Probe 4.

Probe 1 wurde schon in der Arbeit [Bee17] verwendet. Hier traten Probleme mit einem häufigen Auskristallisieren der Probe auf. Dieses Problem trat Verlauf dieser Arbeit nur sehr selten auf, sodass ein größerer Temperaturbereich abgedeckt werden konnte. Wodurch diese Änderung entstanden ist, ist nicht bekannt.

5 Experimentelle Resultate und Analysen

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Daten vorgestellt und ausgewertet werden. Dabei lassen sich zwei separate Bemühungen unterscheiden. Zum einen wurden Untersuchungen zur Dynamik in CRN angestellt, welche zuerst präsentiert werden sollen; zum anderen wurden die Linienformänderungen von Spektren in Abhängigkeit der Temperatur untersucht und mit theoretischen Überlegungen verglichen.

Im Verlauf der Auswertung werden die Daten zum Teil nach dem verwendeten Spektrometer unterschieden. Dies liegt an der unterschiedlichen Larmorfrequenzen der Apparaturen – $\omega_{L,\text{OBI}}/2\pi = f_{L,\text{OBI}} = 97.1722 \text{ MHz}$ im Vergleich zu $\omega_{L,\text{Bruker}}/2\pi = f_{L,\text{Bruker}} = 130.9736 \text{ MHz}$ – welche sich um etwa einen Faktor 1.35 unterscheiden. Dies ist genug, um eine deutliche Auswirkung in den Daten beobachten zu können.

Im Folgenden wird zu den Messungen notiert, ob sie am Bruker-Spektrometer oder am OBI-Spektrometer durchgeführt wurden. Es ist zu beachten, dass dies gleichzeitig den verwendeten Probenkopf, die verwendete Probe und die oben aufgeführten Larmorfrequenz impliziert: Es wurde das Bruker-Spektrometer ausschließlich mit dem zugehörigen Probenkopf (Abbildung 4.4 links) und Probe 4 (siehe Tabelle 4.1) verwendet; das OBI-Spektrometer wurde ausschließlich mit Probenkopf P1 (Abbildung 4.4 rechts) und Probe 1 (siehe Tabelle 4.1) verwendet.

Bei beiden Spektrometern wurden für die grundlegenden Parameter bei allen Messungen etwa die gleichen Einstellungen verwendet: Für das OBI-Spektrometer wurde die Dauer eines 180° -Pulses auf einen Wert zwischen $6.5 \mu\text{s}$ und $7.1 \mu\text{s}$ gesetzt, beim Bruker-Spektrometer auf $5.2 \mu\text{s}$. Dabei wurde selektiv die Zentrallinie angeregt. Das bedeutet, dass das ^{87}Rb -NMR-Spektrum zu breit ist, als dass es nicht-selektiv angeregt werden könnte, und da es sich bei ^{87}Rb um einen Kern mit halb-zahligen Spin handelt, wird nur der Übergang $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ – welcher im Spektrum als sogenannte Zentrallinie zu sehen ist – angeregt.

Die Evolutionszeit t_p der Echos beträgt in den meisten Fällen $15 \mu\text{s}$ und nie mehr als $20 \mu\text{s}$. Die Wiederholungszeit, also die Zeit zwischen zwei Pulsfolgen, beträgt zwischen 10 ms und 50 ms . Diese soll dafür sorgen, dass die Magnetisierung nach jeder

Pulsfolge wieder in den Ausgangszustand jeder Pulsfolge, die Gleichgewichtsmagnetisierung, zurückkehren kann. Dafür sollte ein Vielfaches der T_1 -Zeitkonstante gewartet werden.

Der mit dem OBI-Spektrometer abgedeckte Temperaturbereich reicht von 230 K bis 435 K, während sich der Temperaturbereich des Bruker-Spektrometers auf den Bereich von 310 K bis 390 K beschränkt.

Alle beschriebenen Fits wurden durch eine least-squares-Methode mit Hilfe von Python-Skripten, welche `scipy.optimize`- oder `lmfit`-Routinen verwenden, erstellt.

5.1 Bestimmung von T_1 und T_2

Vor dem Beginn jeder NMR-Messung ist es sinnvoll, T_1 , die Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation, im zu untersuchenden Temperaturgebiet zu vermessen. Dies ist hilfreich, um wichtige Parameter der Messungen abzustecken und mögliche Hindernisse im Vorhinein abschätzen zu können. So sollte zwischen allen Messungen eine Zeit von mindestens $4T_1$ gewartet werden um sicherzugehen, dass sich die Magnetisierung in guter Näherung wieder im Gleichgewichtszustand befindet – wird T_1 also im Laufe der Messung bei anderen Temperaturen länger, muss hierauf Rücksicht genommen werden. Wird T_1 auf der anderen Seite sehr kurz, kehrt die Magnetisierung sehr schnell in den Gleichgewichtszustand zurück und lassen dem Experimentierenden daher nur ein kleines Fenster, in dem Untersuchungen durchgeführt werden können. Hinzu kommt, dass der Temperaturverlauf von T_1 nach Formel (2.30) wertvolle Information über die Dynamik in der untersuchten Probe liefern kann. Zuletzt bietet diese recht einfache und reproduzierbare Messung die Möglichkeit, das Spektrometer und die Probe auf Übereinstimmung mit Literaturdaten hin zu überprüfen. Daher wurden zu allen untersuchten Temperaturen T_1 -Messungen aufgenommen.

Zur Bestimmung von T_1 wurde eine Invertierungs-Pulsfolge mit Hahn-Echo verwendet. Repräsentative Rohdaten einer solchen Messung sind in Abbildung 5.1 zu sehen. An die Daten wurden Fits mit T_1 und β als freien Parametern entsprechend Gleichung (2.43) angelegt – diese sind als Linien dargestellt. Die Daten wurden hier zudem mit $M_{T_1}(0) = -1$ und $M_{T_1}(\infty) = 1$ normiert, um einen besseren Vergleich zuzulassen. Es ist zu erkennen, dass die Fits eine gute Repräsentation der Daten ermöglichen.

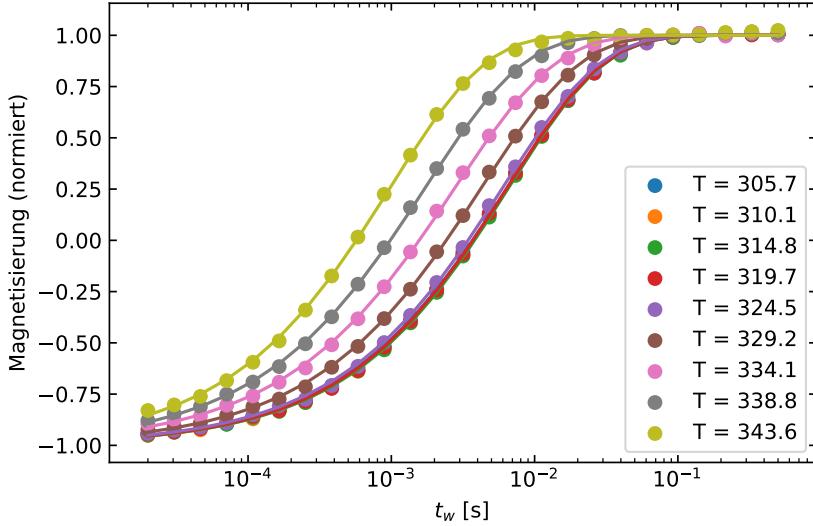


Abbildung 5.1: Aufbaukurven der longitudinalen Magnetisierung zur Bestimmung von T_1 , aufgenommen am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$. Linien stellen Kohlrausch-Fits an die Datenpunkte dar. Die Daten wurden mit $M_{T_1}(0) = -1$ und $M_{T_1}(\infty) = 1$ der Fits normiert.

Während sich die Kurven zwischen 305 K und 325 K sehr ähneln, verschieben sich die Kurven und damit auch die T_1 -Werte bei höheren Temperaturen zu kürzeren Zeiten.

Dies lässt sich auch in der Gesamtübersicht aller aufgenommenen T_1 -Daten in Abbildung 5.2 erkennen. Während die T_1 -Zeiten bei Temperaturen von 250 K bis 325 K nahezu unverändert im unteren Millisekunden-Bereich liegen, verkürzen sie sich bei steigenden Temperaturen bis in den zweistelligen Mikrosekunden-Bereich. Es ist ein T_1 -Minimum bei etwa 410 K mit einem Wert von ungefähr 5 μs auszumachen, ehe die T_1 -Zeiten wieder länger werden.

Während die Unsicherheiten der Fits die Größe der dargestellten Symbole meist nicht überschreiten, sind größere Schwankungen über 390 K zu erkennen. Daher wurde hier bei den Fits konstant $\beta = 1$ gesetzt – symbolisiert durch Sterne anstatt Punkte –, um diese Unsicherheiten möglichst gering zu halten.

Abgesehen von dem erwähnten Temperaturbereich ist eine gute Übereinstimmung des Verlaufs der T_1 -Daten von Zürn [Zür+99], welche an einem Spektrometer mit einer Larmorfrequenz von $\omega_{L,\text{Zürn}} = 2\pi \cdot 85.7 \text{ MHz}$ aufgenommen wurden, zu erkennen. Die vorhandenen Differenzen könnten durch die unterschiedlichen Larmorfrequen-

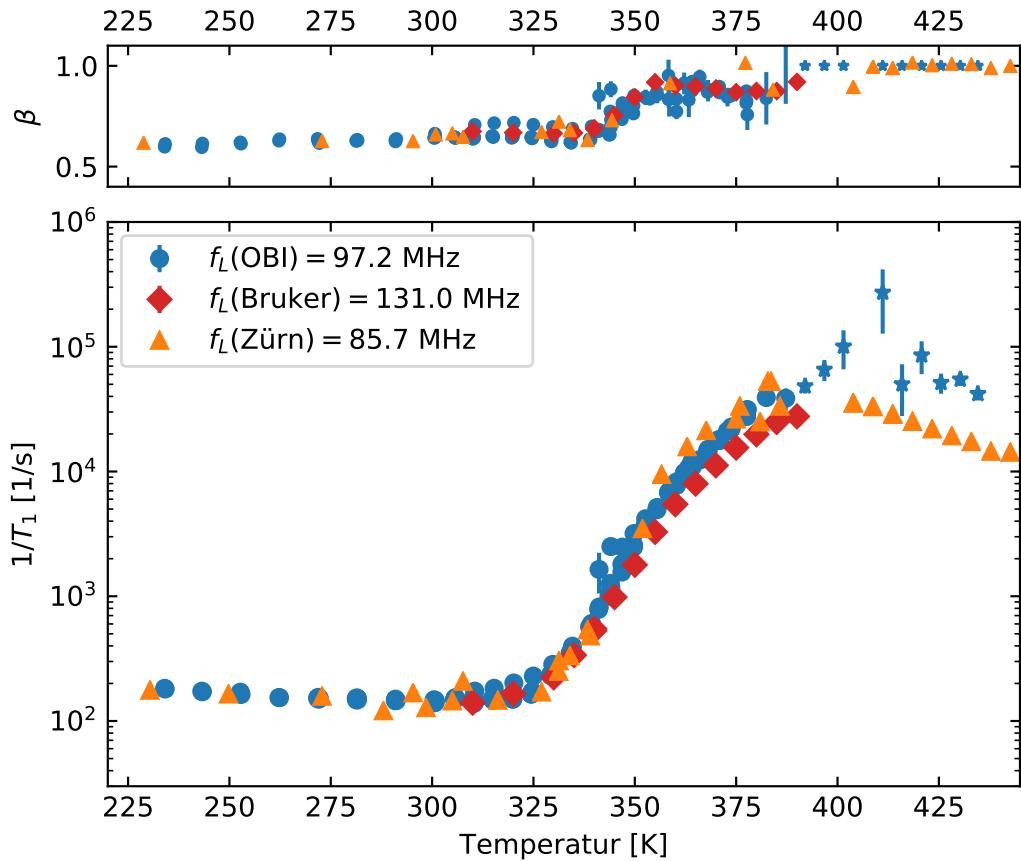


Abbildung 5.2: T_1 und β aus Fits nach Gleichung (2.43). Blaue und rote Symbole zeigen die am OBI- bzw. Bruker-Spektrometer aufgenommenen Daten. Bei Temperaturen über 390 K wurden die β der Fits auf 1 festgesetzt – diese Werte wurden mit Sternen anstatt Punkten symbolisiert. Orangene Dreiecke bieten einen Vergleich mit Daten von Zürn [Zür+99].

zen der Aufbauten verursacht worden sein. Zudem sind kaum Differenzen zwischen einzelnen Messungen des OBI-Spektrometers mit überlappenden Temperaturbereichen, wie sie zwischen 330 K und 370 K auftreten, zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass diese Daten gut reproduzierbar sind.

Die am Bruker-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{Bruker}} = 2\pi \cdot 131.0 \text{ MHz}$ aufgenommenen Daten folgen dem gleichen beschriebenen Verlauf und zeigen bis auf den Temperaturbereich zwischen 360 K und 390 K keine nennenswerten Differenzen zu den Daten von Zürn oder den Daten des OBI-Spektrometers; dort aber sind die gemessenen T_1 -Daten zu leicht längeren Zeiten verschoben. Der Quotient der T_1 -Zeiten der beiden Spektrometer überschreitet den Wert 2 jedoch nicht.

Im oberen Teil der Abbildung 5.2 sind die entsprechenden β der Fits zu sehen. Von einem Wert von 0.6 bei tieferen Temperaturen steigen sie zu einem Wert von etwa 0.9 bei Temperaturen über 350 K. Dies entspricht etwa den Ergebnissen von Zürn. Bei Temperaturen oberhalb von 390 K wurden die β der Fits, wie erwähnt, auf 1 festgesetzt – wiederum durch Stern-Symbole anstatt von Punkten dargestellt. Die Messunsicherheiten, die diesen Schritt notwendig machen, stammen wahrscheinlich daher, dass mit den verwendeten Apparaturen nicht verlässlich Datenpunkte vor 10 μs aufgenommen werden können. Wenn die T_1 Zeit aber in genau dieser Größenordnung liegt und zum Zeitpunkt des T_1 -Werts das Signal auf etwa $1/e$ abgefallen ist, ist es verständlich, dass ein Fit Schwierigkeiten bereiten kann. Lösen ließe sich dies theoretisch mit einer längeren Evolutionszeit des verwendeten Echos; dies ist aufgrund der kurzen T_1 - und T_2 -Zeiten in diesem Temperaturbereich jedoch nicht möglich – das entstehende Signal ist zu klein, um effektiv vom Rauschen getrennt zu werden.

Die Unsicherheiten der mit dem Bruker-Spektrometer bestimmten β sind vergleichsweise gering – die Fehlerbalken überschreiten die Größe der Symbole nicht. Dies ist mit der höheren Qualität der Daten (besonders auch bei den Linienformen der Spektren in Abbildung 5.10 im Vergleich zu 5.9 zu erkennen) und den niedrigeren T_1 -Werten zu erklären.

Ähnlich wie T_1 ist auch T_2 eine wichtige Größe, die Parameter für folgende Messungen bestimmen kann – so werden beispielsweise die praktikablen Längen von Pulsabständen, in denen transversale Magnetisierung vorliegt, von T_2 begrenzt. Zudem kann nach Formel (2.37) Aufschluss über Dynamiken gegeben werden.

In Abbildung 5.3 sind exemplarisch Rohdaten verschiedener Temperaturen zu sehen. Diese wurden mit einem Hahn-Echo mit $\tau = 15 \mu\text{s}$ aufgenommen und auf den Bereich zwischen 0 und 1 normiert. An diese wurden Fit-Funktionen nach (2.44) angelegt, welche als Linien dargestellt sind. Es lässt sich mit den Fits eine gute

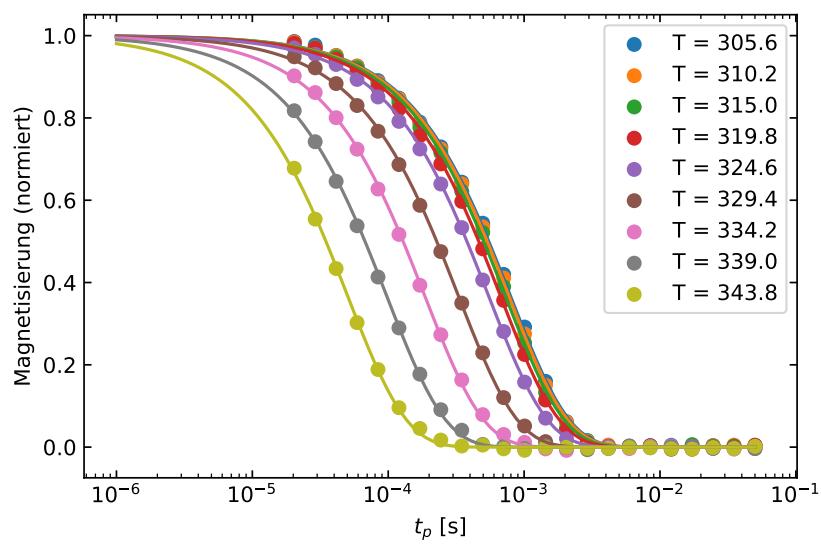


Abbildung 5.3: Kurven des transversalen Magnetisierungszerfalls zur Bestimmung von T_2 , aufgenommen am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$. Linien stellen Kohlrausch-Fits an die Datenpunkte dar. Die Daten wurden auf $M_{T_2}(0) = 1$ und $M_{T_2}(\infty) = 0$ der Fits normiert.

5 Experimentelle Resultate und Analysen

Übereinstimmung zu den Daten erzielen. Auch hier lässt sich erkennen, dass T_2 bei Temperaturen bis etwa 320 K nahezu konstant verbleibt und zu höheren Temperaturen kleiner wird.

Abbildung 5.4 zeigt eine Übersicht über die aufgenommen T_2 -Werte mit den zugehörigen β der Fits. Unter 320 K verbleiben erstere im niedrigen Millisekunden-Bereich, ehe sie deutlich kürzer werden und sich bei etwa 360 K ein Minimum zeigt. Die Werte des Bruker-Spektrometers sind hiermit in guter Übereinstimmung, wobei wiederum festzuhalten ist, dass die Messunsicherheiten geringer sind. Ein zweites Minimum zeigt sich bei etwa 400 K, dessen Wert sich, ebenso wie der erste, im zweistelligen Mikrosekunden-Bereich befindet. Zwischen 400 K und 410 K ist zu erkennen, dass – wohl durch die Kürze von T_2 bei diesen Temperaturen – deutlich größere Unsicherheiten als im Rest der Messreihe vorliegen, wo sie in guter Näherung vernachlässigbar sind.

Aus diesem Grund wurden hier zusätzliche Fits mit einem Konstanten $\beta = 1$ angefertigt, die in der Abbildung durch Sterne symbolisiert sind. Es ist zu erkennen, dass die so bestimmten T_2 -Werte deutlich geringere Unsicherheiten zeigen, aber dem gleichen Verlauf folgen. Sie scheinen jedoch bei etwas kürzeren Werten zu liegen; der Quotient der Werte mit ihrem mit freiem β bestimmten Gegenpart überschreitet den Wert 2 nicht.

Auch die β -Werte zeigen bei höheren Temperaturen deutlich größere Unsicherheiten, hier allerdings schon zwischen 390 K und 425 K. Sie scheinen zwischen 1 und 2 zu liegen. Bei tieferen Temperaturen klärt sich das Bild etwas: Während die Daten des OBI-Spektrometers bei Temperaturen bis 350 K ein β zwischen 1 und 1.5 suggerieren, zeigen die Daten des Bruker-Spektrometers ein β um 1 – mit geringerer Unsicherheit. Bei nochmals tieferen Temperaturen scheint β konsistent bei rund 1 zu liegen.

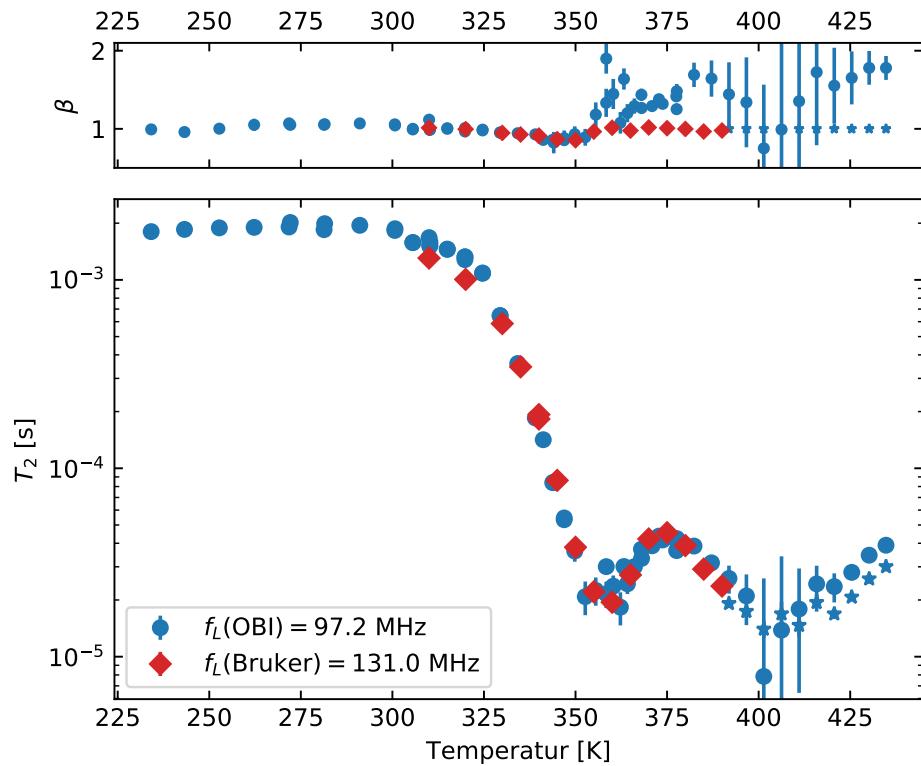


Abbildung 5.4: T_2 und β aus Fits nach Gleichung (2.44). Blaue und rote Symbole zeigen die am OBI- bzw. Bruker-Spektrometer aufgenommenen Daten. Bei Temperaturen über 390 K wurden zusätzlich Fits mit einem konstanten $\beta = 1$ erstellt – diese Werte wurden mit Sternen anstatt Punkten symbolisiert.

5.2 Untersuchung zur Dynamik in CRN

Mit der Absicht, einen möglichen Betaprozess zu identifizieren, wurden F_2 -Messungen (siehe Kapitel 2.4) und pulsabstandsabhängige Spektren aufgenommen; die verwendeten Methoden und Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt werden.

5.2.1 Stimulierte Echos

Es wurden am OBI-Spektrometer bei $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ F_2 -Messungen, also stimulierte Echos, über eine Reihe von Temperaturen von 230 K bis 310 K und Evolutionszeiten von $t_p = 50 \mu\text{s}$ bis $t_p = 1000 \mu\text{s}$ durchgeführt. Es wurde eine Drei-Puls-Folge verwendet und so sowohl Cos-Cos- als auch Sin-Sin-Korrelationen gemessen.

Bei Evolutionszeiten unter $t_p = 1000 \mu\text{s}$ und Temperaturen unter 300 K waren die aufgenommenen Daten schwerlich oder gar nicht von T_1 -Kurven zu unterscheiden, die bei gleicher Temperatur aufgenommen wurden. Es ist möglich, dass mit deutlich mehr Auswertungsaufwand auch hier Ergebnisse erzielt werden könnten; die vorliegende Auswertung soll sich jedoch mit den Temperaturen 300 K und 310 K mit $t_p = 1000 \mu\text{s}$ befassen. Es wurde je eine Sin-Sin- und Cos-Cos-Messung bei 300 K und 310 K durchgeführt; diese Messreihe wurde als MR1 bezeichnet. Je eine weitere Sin-Sin- und Cos-Cos-Messung wurde bei 310 K aufgenommen. Diese als MR2 bezeichnete Messreihe unterscheidet sich von der ersten ausschließlich in der dreifachen Anzahl der Akkumulationen.

Einen Fit der Form (2.45) direkt an die Messwerte anzulegen erwies sich als schwierig, daher wurden mehrere Schritte für eine Auswertung durchgeführt. Formel (2.45) besteht aus einer Kombination von zwei Kohlrausch-Funktionen, von der jedoch bei der F_2 -Messung insbesondere die Parameter τ_2 und β_{F_2} von Interesse sind. Um einen Fit zur Bestimmung dieser Werte möglich zu machen, sollen die Daten von dem Einfluss der T_1 -Relaxation, welche auch während der Mischzeit auftritt, bereinigt werden. Dazu wird an die Daten zunächst folgende Funktion gefittet:

$$M_{F_2}(t_m) = M_0 \left[\exp \left(- \left(\frac{t_m}{\tau_2} \right)^{\beta_{F_2}} \right) \right] + M_{\text{off}} \quad (5.1)$$

Dieser Fit stellt die blaue Kurve in der oberen Hälfte von Abbildung 5.5 dar. Die gezeigten Daten entstammen der Messreihe MR2 und wurden am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ bei einer Temperatur von 310 K und einer Evolutionszeit von $t_p = 1000 \mu\text{s}$ mit einer Pulsfolge zur Bestimmung der Cos-Cos-Korrelation aufgenommen.

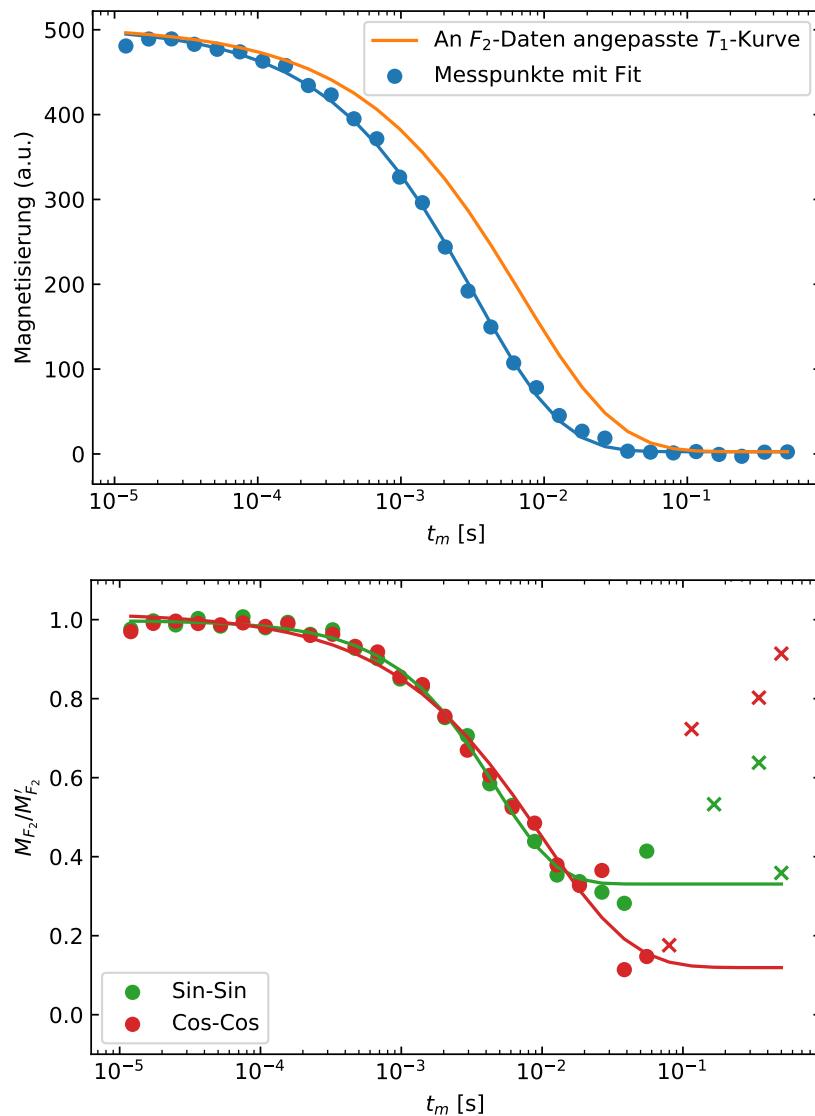


Abbildung 5.5: Oben: F_2 -Cos-Cos-Messungen mit $t_p = 1000 \mu\text{s}$ am OBI-Spektrometer bei 310 K aus der Messreihe MR2. Die blaue Linie zeigt einen Fit an die Daten nach Gleichung (5.1), die orangene Linie die angepasste Funktion (5.2). Unten: Die Daten nach Gleichungen (5.1) und (5.2) durcheinander geteilt. An die entstandenen Daten wurden Kohlrausch-Fits (dargestellt als Linien) angelegt, um Zeitkonstanten zu gewinnen. Stark streuende Werte bei $t_m > 60 \text{ ms}$ wurden nicht in die Fits mit einbezogen und sind als Kreuze dargestellt. Die roten Daten korrespondieren zu den Daten der oberen Grafik; die grünen Daten sind unter den gleichen Umständen aufgenommene Sin-Sin-Messungen.

5 Experimentelle Resultate und Analysen

Die Werte τ_2 und β_{F_2} wurden dann durch T_1 und β_{T_1} einer T_1 -Messung gleicher Temperatur ersetzt:

$$M'_{F_2}(t_m) = M_0 \left[\exp \left(-\left(\frac{t_m}{T_1} \right)^{\beta_{T_1}} \right) \right] + M_{\text{off}} \quad (5.2)$$

Das Resultat ist als orangene Kurve in der gleichen Abbildung gezeigt. Dieses Vorgehen macht es möglich, die T_1 -Kurve an die F_2 -Daten anzupassen. Die orangene Kurve symbolisiert, welchen Einfluss T_1 allein hat – von Interesse sind alle weiteren Einflüsse, die zu einem Abfall der Magnetisierung führen. Daher wurden nun die Daten durch die angepasste T_1 -Kurve geteilt, um den entsprechenden T_1 -Anteil zu eliminieren. Das Resultat ist in Abbildung 5.5 unten gezeigt; dargestellt sind die Ergebnisse für die Cos-Cos-Messung (welcher die Daten der Grafik in der oberen Hälfte entstammen) und die Sin-Sin-Messung der Messreihe MR2.

An die so gewonnenen Daten kann wiederum ein Kohlrausch-Fit angelegt werden, um über den beschriebenen Umweg zu einer Funktion ähnlich der aus Formel (2.45) zu gelangen. Da die Quotienten bei Mischzeiten von über 60 ms stark streuen – hier liegen beide Werte nahe 0 – wurden sie aus dem Fit ausgeschlossen, um das Ergebnis nicht zu beeinträchtigen. Dies wurde in der Abbildung 5.5 durch die Verwendung von Kreuzen anstatt von Punkten symbolisiert.

Die gewonnenen Zeitkonstanten und β der Kohlrausch-Fits an die Quotienten finden sich für beide Messreihen in Tabelle 5.1 und später in Abbildung 5.8.

| Temperatur | Sin-Sin τ | Sin-Sin β | Cos-Cos τ | Cos-Cos β |
|-------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| 300 K (MR1) | (5.26 ± 0.94) ms | 0.95 ± 0.18 | (3.68 ± 0.63) ms | 1.30 ± 0.34 |
| 310 K (MR1) | (3.27 ± 1.22) ms | 1.12 ± 0.56 | (9.95 ± 4.32) ms | 0.74 ± 0.21 |
| 310 K (MR2) | (4.23 ± 0.37) ms | 1.01 ± 0.10 | (3.28 ± 0.07) ms | 0.71 ± 0.01 |

Tabelle 5.1: Resultate der F_2 -Messungen. Sin-Sin und Cos-Cos beziehen sich auf die jeweils verwendete Pulsfolge, τ und β sind die mit den Fits bestimmten Parameter der Zeitkonstante und der Streckung der Exponentialfunktion.

Es ist zu erkennen, dass die Größen zwischen den zwei Messreihen teils mehr schwanken als zwischen zwei Temperaturen oder im Vergleich zwischen Sin-Sin- und Cos-Cos-Pulsfolgen. Da die Unsicherheiten zudem in Fällen beinahe 50 % erreichen, müssen diese Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Die Werte der Messreihe MR2 sind, wohl aufgrund her höheren Anzahl von Akkumulationen, mit geringeren Unsicherheiten behaftet.

5.2.2 Pulsabstandsabhängige Spektren

Eine weitere Untersuchung zu möglicher Dynamik wurde an der sich ändernden Linienform von pulsabstandsabhängigen Spektren durchgeführt. Während hier nur auf die Bestimmung von Zeitkonstanten eingegangen werden soll, werden die Details von der Linienform von CRN-Spektren im späteren Abschnitt 5.3 diskutiert.

Es wurde beobachtet, dass Spektren, die mit einem Hahn-Echo mit unterschiedlicher Evolutionszeit t_p aufgenommen wurden, eine unterschiedliche Linienform zeigen. Die Halbwertsbreiten der normierten Spektren sind also evolutionszeitabhängig, und das bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Maßen. Dies lässt sich in Abbildung 5.6 erkennen, wo normierte, pulsabstandsabhängige Spektren für die Temperaturen 305 K oben bzw. 325 K unten gezeigt sind. Die Daten wurden am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,OBI} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ aufgenommen und mit Gaußfunktion mit einer Breite von 500 Hz apodisiert. Diese Faltung sorgt für eine Verbreiterung der Spektren, welche zwar die Auflösung, aber auch das Rauschen verringert.

Zur Untersuchung der Evolutionszeit-Abhängigkeit wurde für jede Temperatur die Halbwertsbreite – als Maß für die Linienform – gegen die Evolutionszeit t_p aufgetragen. An diese Daten wurden Kohlrausch-Fits angelegt, die als durchgezogene Linien, zusammen mit dem Daten, in Abbildung 5.7 zu sehen sind. Alle Spektren wurden am OBI-Spektrometer aufgenommen. Da die Spektren bei zunehmenden Pulsabständen ein immer schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen – beispielhaft zu erkennen in der unteren Hälfte der Abbildung 5.6 für $t_p = 2.8 \text{ ms}$ –, wurden die verwendeten Evolutionszeiten auf 2 ms begrenzt.

Es wurde eine weitere, ähnliche Auswertung durchgeführt, wobei anstatt der Halbwertsbreite die Amplitude bei einer bestimmten Frequenz (beispielsweise bei -15 kHz) als Variable genommen wurde. Die Ergebnisse glichen der der Halbwertsbreiten-Betrachtung, waren aber durchgehend mit Unsicherheiten in Größenordnung der eigentlichen Werte behaftet. Dies lässt sich durch die stark verrauschten Spektren bei hohen Evolutionszeiten erklären, die zu stark schwankenden Amplituden führen, welche wiederum einen guten Fit der Daten schwierig gestalten. Es ist die Untersuchung der Halbwertsbreiten dieser Methode vorzuziehen.

5.2.3 Auswertung der experimentell bestimmten Zeitkonstanten

Werden die bestimmten Zeitkonstanten der T_1 -, T_2 -, F_2 - und t_p -abhängigen Spektro-Messungen zusammen aufgetragen, ergibt sich das in Abbildung 5.8 gezeigte Bild. Alle bestimmten Zeitkonstanten liegen – im Rahmen der Unsicherheiten – zwi-

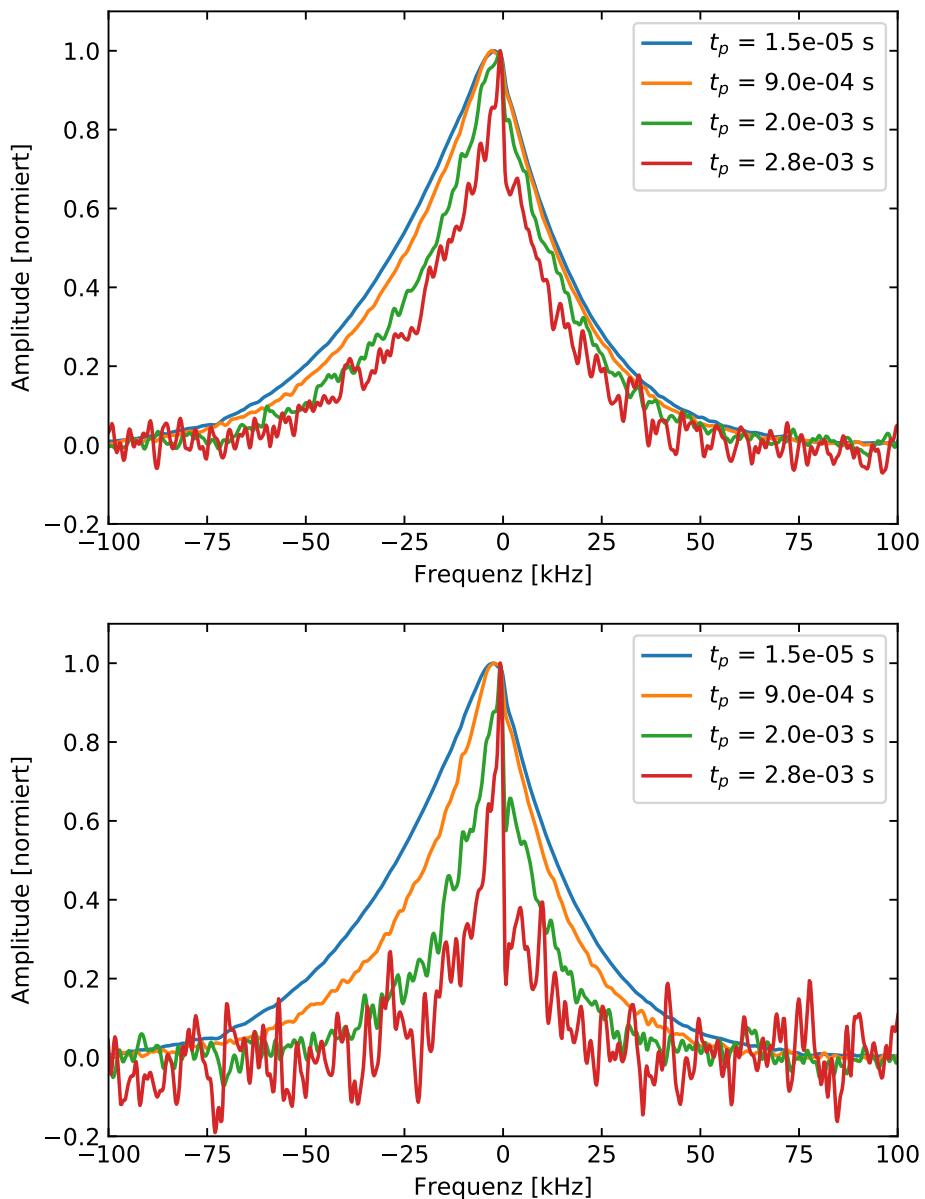


Abbildung 5.6: Änderung der Linienform der mit einem Hahn-Echo aufgenommenen Spektren bei 305 K (oben) und bei 325 K (unten) in Abhängigkeit der Evolutionszeit t_p . Die Daten wurden am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ aufgenommen und auf ihr Maximum normiert.

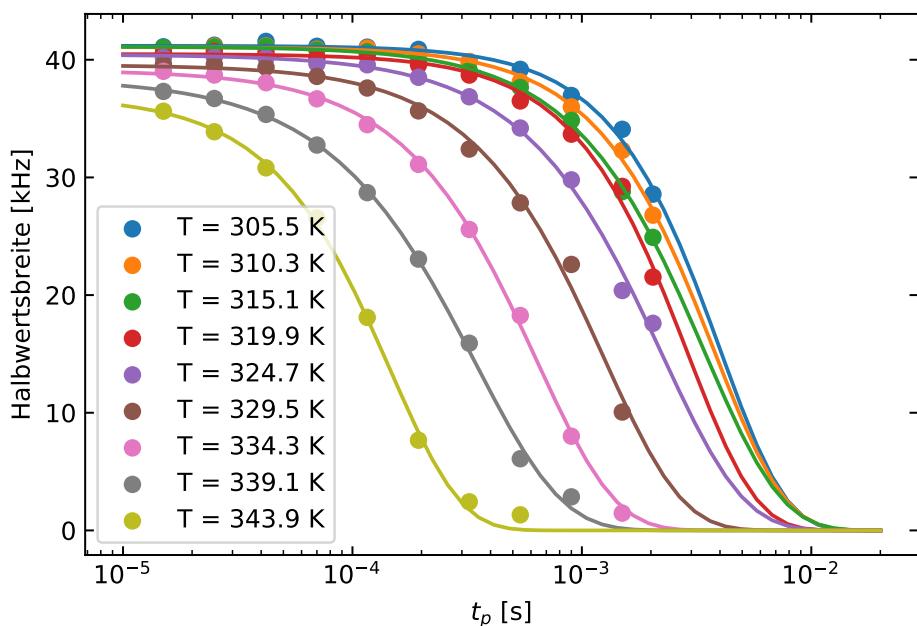


Abbildung 5.7: Halbwertsbreiten der Spektren in Abhangigkeit von t_p . An diese Daten wurden Kohlrausch-Fits angelegt, dargestellt als durchgezogene Linien.

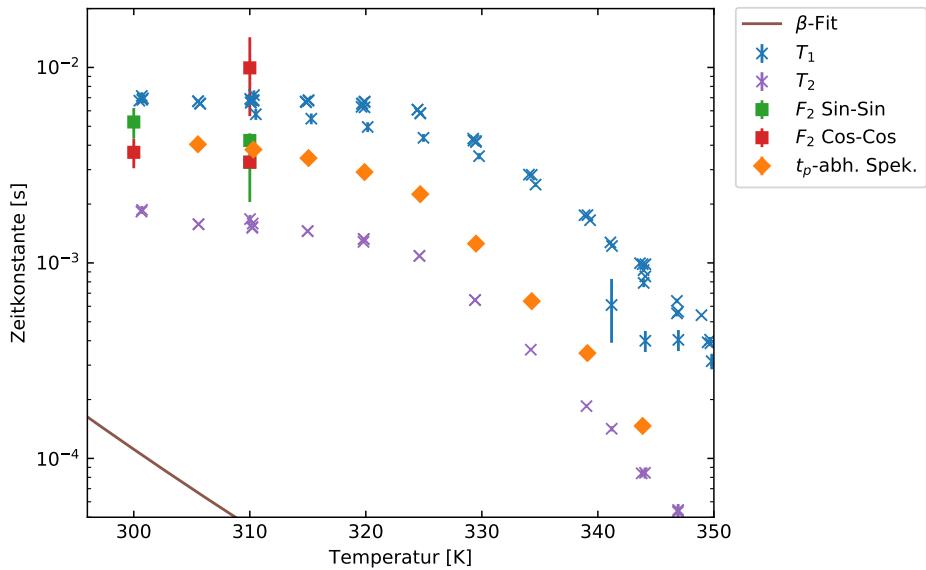


Abbildung 5.8: Vergleich der bestimmten Zeitkonstanten aus T_1 -, T_2 -, F_2 -Messungen sowie aus Untersuchungen der evolutionszeitabhängigen Halbwertsbreite von Spektren. Alle gezeigten Daten wurden am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,OBI} = 2\pi \cdot 97.2$ MHz aufgenommen. Die braune Linie entspricht der gestrichelten Linie aus Abbildung 1.1, welche ein Fit an Zeitkonstanten eines Betaprozesses ist.

schen den bestimmten T_1 - und T_2 -Werten. Diese Unsicherheiten sind bei fast allen Messungen, mit Ausnahme der F_2 -Messungen, unter der verwendeten Symbolgröße und können vernachlässigt werden. Gründe für die höheren Unsicherheiten der F_2 -Messungen könnten die mehrschrittige Auswertung und die verrauschten Signale bei hohen Evolutionszeiten sein.

Ab 320 K bis 330 K zeigen alle Zeitkonstanten einen Übergang zu kürzeren Zeiten, der wohl mit der höheren Bewegung der Atome in der Nähe der Glasübergangstemperatur von $T_g = 333$ K einhergeht. Dieser Effekt ist auch als Bewegungsverschmälerung in Spektren zu sehen (vgl. Abbildung 5.12).

Die braune Linie stellt dabei einen Fit durch die in Abbildung 1.1 gezeigten, zum Betaprozess gehörenden Werte dar. Die Linie kann eine Abschätzung zu geben, in welcher Größenordnung der Prozess im untersuchten Temperaturbereich liegt, sollte sich der angedeutete Trend im Arrhenius-Diagramm 1.1 linear fortsetzen. Wie zu erkennen, befindet sich keine der bestimmten Zeitkonstanten in der entsprechenden Größenordnung. Dies bedeutet möglicherweise, dass der Prozess mit den hier verwendeten Methoden nicht detektiert werden kann – ein zu geringer Einfluss könnte der Grund sein. Weitere Untersuchungen sind nötig, um diese Frage abschließend klären zu können.

5.3 Linienform von experimentellen und simulierten CRN-Spektren

Das zweite Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Linienform von CRN-Spektren. Bei der Auswertung von Spektren wurde eine zunächst ungewöhnlich erscheinende Verbreiterung derselben in einem Temperaturbereich beobachtet, wo, aufgrund von Bewegungsverschmälerung, eher kleinere Halbwertsbreiten zu erwarten wären. Zur Untersuchung der Gegebenheiten wurden, neben einer Vielzahl von experimenteller Spektren, Computer-Simulationen angefertigt und versucht, eine theoretische Erklärung der Daten zu bieten.

Um eine Übersicht zu schaffen, werden zuerst die Linienformen der Spektren des OBI- und Bruker-Spektrometers sowie der Simulation in Abhängigkeit der Temperatur präsentiert. Abbildung 5.9 zeigt die am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,OBI} = 2\pi \cdot 97.2$ MHz aufgenommenen Spektren; die Temperaturen reichen von etwa 234 K bis etwa 435 K. Sie wurden mit einem Hahn-Echo mit einer Evolutionszeit von $t_p = 15$ μ s aufgenommen und mit einer Gaußfunktion mit 500 Hz apodisiert. Es wurden je 8192 Datenpunkte mit einer Frequenz von 2 MHz aufgenommen. Die

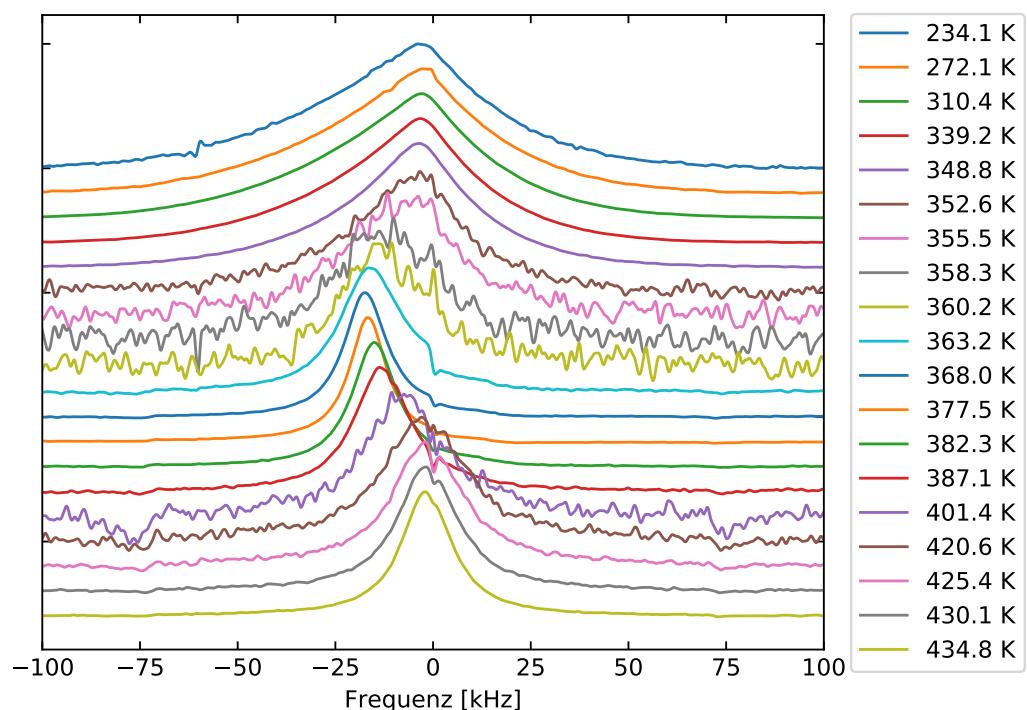


Abbildung 5.9: Vergleich der Linienform von am OBI-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{OBI}} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ und $t_p = 15 \mu\text{s}$ aufgenommen Spektren.

Spektren wurden in mehreren Messreihen produziert und stellen eine repräsentative Auswahl dar, die es erlaubt, den Verlauf der Linienform nachzuvollziehen, ohne zu stark an Übersicht zu verlieren.

Bei tiefen Temperaturen ist eine Form zu beobachten, die der des Czjzek-Spektrums aus Kapitel 3 ähnelt. Diese hält sich über weite Temperaturen, von etwa 235 K bis etwa 350 K, fast unverändert. Bei steigenden Temperaturen ändert sich die Linienform, sie nimmt die einer Lorentz-Funktion

$$L(f) = \frac{1}{\pi\gamma} \cdot \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (f - f_0)^2} \quad (5.3)$$

an, während die Spektren gleichzeitig schmäler werden und sich der Schwerpunkt zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Diese Bewegung findet ein Ende bei etwa 367 K: Zu höheren Temperaturen verbreitern sich die Spektren wieder, ehe sie ab 410 K wieder schmäler werden. Der Schwerpunkt verschiebt sich ab 375 K wieder gegen 0 Hz, wo er ab 400 K verweilt. Die Linienform ändert sich nicht mehr, lediglich die Breite der Spektren nimmt weiter ab.

Es ist auffällig, dass die Qualität der Spektren stark mit der Temperatur schwankt. Zwischen 235 K und 350 K, 363 K und 387 K, sowie zwischen 430 K und 435 K weisen die Spektren vergleichsweise geringes Rauschen und somit eine glattere Form auf. Die abschnittsweise höheren Schwankungen lassen sich durch T_2 -Minima (siehe Abbildung 5.4) bei den entsprechenden Temperaturen erklären – diese sorgen für einen schnellen Abfall des Signals und entsprechend verrauschte Spektren.

Die am Bruker-Spektrometer mit $\omega_{L,\text{Bruker}} = 2\pi \cdot 131.0 \text{ MHz}$ aufgenommenen Spektren decken einen Temperaturbereich von 310 K bis 390 K ab und wurden ebenfalls mit einem Hahn-Echo mit einer Evolutionszeit von 15 μs erstellt und mit 500 Hz apodisiert. Hier wurden je 4096 Datenpunkte mit einer Frequenz von 0.5 MHz aufgenommen. Da mit diesem Spektrometer weitaus weniger Spektren erstellt wurden als mit dem OBI-Spektrometer, können in Abbildung 5.10 alle erstellten Spektren präsentiert werden.

Der Verlauf der Linienform gleicht der beschriebenen in dem entsprechenden Temperaturbereich gut. Es ist das geringe Rauschen der Spektren zu beachten, welches ein Indiz für hohe Datenqualität des Bruker-Spektrometers in diesem Kontext ist.

Als Ergänzung zu den experimentellen Daten wurden Spektren simuliert. Dazu wurde die in Kapitel 3 vorgestellte Simulations-Software verwendet. Es wurden FIDs mit 4096 Datenpunkten mit einem Abstand von je 0.5 μs , was einer Frequenz von 2 MHz entspricht, simuliert. Um einen Mittelwert zu bilden, wurden, je nach Spektrum, zwischen 10^7 und 10^9 einzelne Trajektorien gemittelt. Als Modell wurde ein isotroper Zufallssprung gewählt, welcher eine Czjzek-Verteilung als Ausgangspunkt

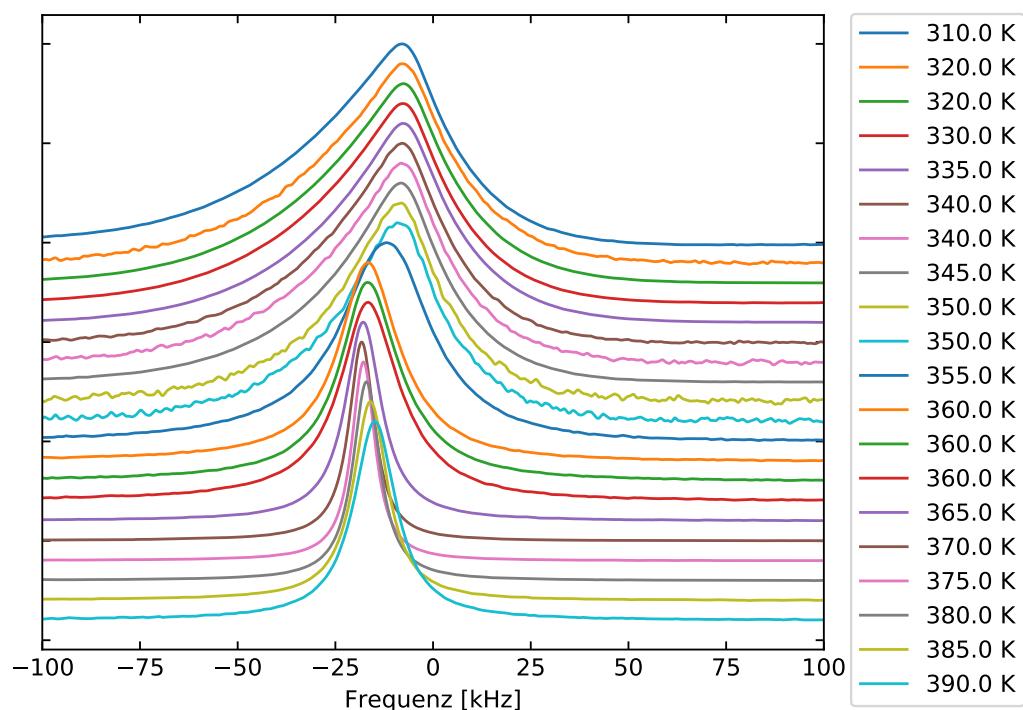


Abbildung 5.10: Vergleich der Linienform von am Bruker-Spektrometer $\omega_{L,\text{Bruker}} = 2\pi \cdot 131.0 \text{ MHz}$ und $t_p = 15 \mu\text{s}$ aufgenommen Spektren.

hat; dieses war der simulierten Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung ausgesetzt. Zur Bestimmung der Lebensdauer eines bestimmten Zustandes wurde eine Exponentialverteilung genutzt, deren Parameter, die Lebenszeit, eine Verknüpfung mit Temperaturen ermöglicht. Es wurde eine Vogel-Fulcher-Funktion für die Lebenszeit mit den Parametern für CRN aus [Pim+97] verwendet; eine detailliertere Beschreibung von Funktion und Parametern findet sich in 5.4.1. Zur besseren Vergleichbarkeit werden im Folgenden die Spektren mit den so berechneten Temperaturen anstatt mit den Lebenszeiten referenziert. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 5.11 zu sehen. Die verwendete Czjzek-Verteilung aus Gleichung (3.1) besitzt nur einen Parameter: σ . Dieser wurde durch den Vergleich der Linienform von simulierten Spektren und Spektren des OBI-Spektrometers mit $\omega_{L,OBI} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ – beide bei tiefen Temperaturen – auf $\sigma = 1.14 \text{ MHz}$ gesetzt.

Bei tiefen Temperaturen gleichen die simulierten Spektren den experimentellen; dies wurde schon in [Bee17] gefunden. Auch ist der Übergang zur Lorentz-Form, verbunden mit der Verschiebung des Schwerpunkts und Verschmälerung der Spektren bei etwa der gleichen Temperatur von 350 K zu beobachten. Im Gegensatz zu den experimentellen Spektren werden die simulierten Spektren mit steigender Temperatur jedoch immer schmäler und ändern den Schwerpunkt nicht mehr.

Bei Temperaturen über 370 K zeigt sich in den Spektren ein Phasenfehler, der sich dadurch bemerkbar macht, dass das Spektrum negative Anteile enthält. Dies sollte – insbesondere bei der idealen Ausgangsbedingung einer Simulation – nicht auftreten. Der Fehler konnte jedoch bisher weder erklärt noch behoben werden. Da dieser Fehler auch die Schwerpunkts-Berechnung störte, wurden bei Temperaturen über 360 K die Werte der Schwerpunkte durch die Position der Maxima ersetzt, welche bei den (optimalerweise) symmetrischen Spektren den gleichen Wert aufweisen. Die Berechnung der Halbwertsbreiten war von dem Fehler nicht signifikant betroffen.

Um eine quantitative Behandlung der Spektren zu ermöglichen, wurden zwei Messgrößen verwendet: Die Halbwertsbreite (also die Breite auf der Höhe der Hälfte des Maximums) und der Schwerpunkt jedes Spektrums.

Die Halbwertsbreiten von Simulation, OBI- und Bruker-Spektrometer sind in Abbildung 5.12 zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass die Werte der Halbwertsbreite etwa dem entsprechen, was nach einer Betrachtung der Spektren zu erwarten wäre: Von einem Spektrum mit etwa 40 kHz Breite bei niedrigen Temperaturen gehen die Werte zu einem Minimum von etwa 10 kHz bei etwa 375 K über, um nach einem lokalen Maximum von rund 20 kHz bei etwa 400 K erneut abzufallen.

Diesem Verlauf der am OBI-Spektrometer aufgenommenen Spektren folgen auch die Halbwertsbreiten der am Bruker-Spektrometer produzierten Daten. Letztere

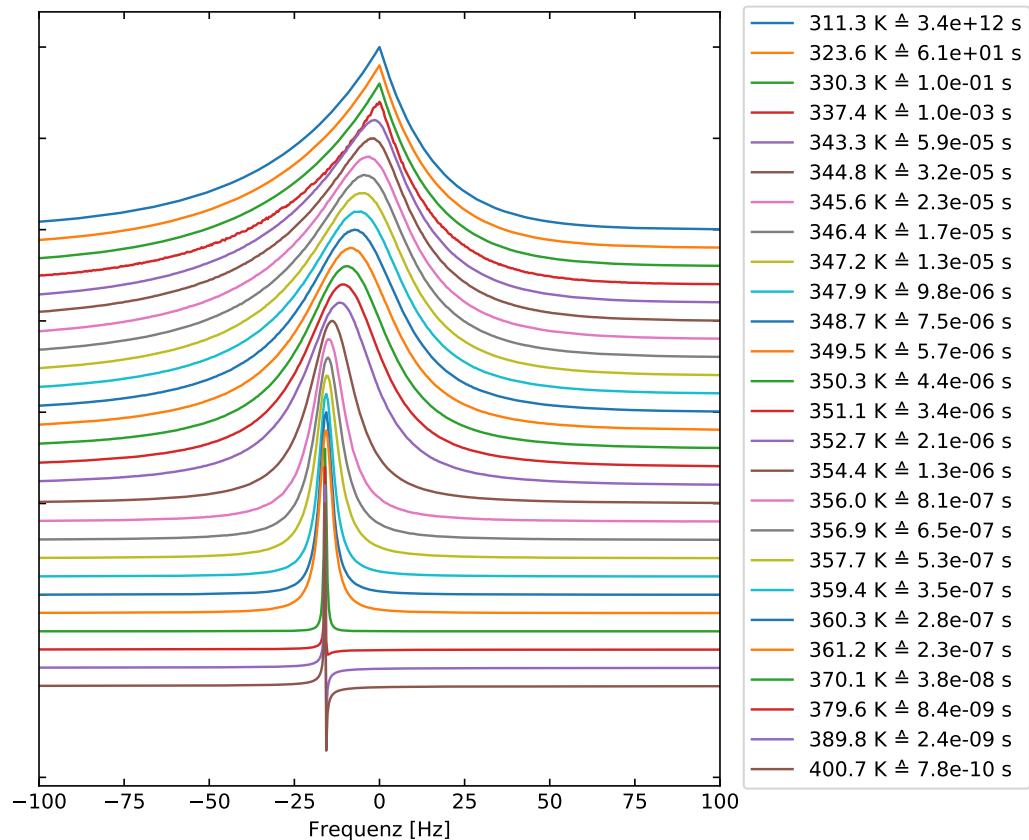


Abbildung 5.11: Vergleich der Linienform von mit Simulationen erstellten Spektren. Die angegebenen Temperaturen auf der linken Seite wurden mithilfe von den in Kapitel 5.4 beschriebenen τ_c aus den verwendeten τ auf der rechten Seite bestimmt.

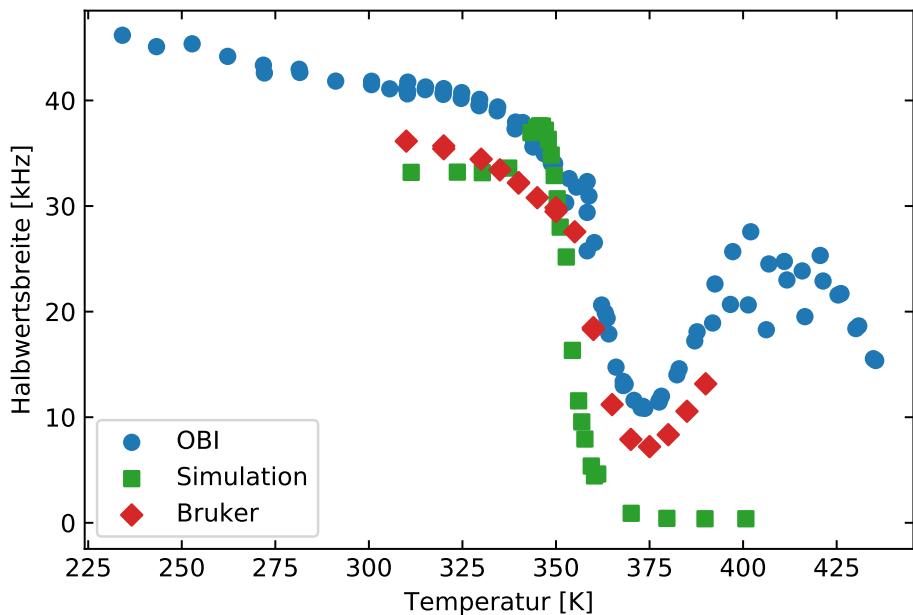


Abbildung 5.12: Die Halbwertsbreite der Spektren. Blaue und rote Symbole kennzeichnen am OBI- bzw. Bruker-Spektrometer mit $\omega_{L,OBI} = 2\pi \cdot 97.2$ MHz bzw. $\omega_{L,Bruker} = 2\pi \cdot 131.0$ MHz aufgenommene Spektren. Grüne Symbole stammen von simulierten Spektren.

liegen allerdings konstant bei niedrigeren Werten. Das Verhältnis entspricht aber auch durchgehend dem inversen Verhältnis $1.35 : 1$ der Larmorfrequenzen $\omega_{L,OBI} = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$ und $\omega_{L,Bruker} = 2\pi \cdot 131.0 \text{ MHz}$, was eine direkte Bestimmung der Larmorfrequenz-Abhängigkeit erleichtern würde. Das Verhältnis liegt bei tiefen Temperaturen etwas niedriger und bei höheren Temperaturen etwas höher, so ist im Bereich zwischen 310 K und 350 K ein Verhältnis von etwa $1.15 : 1$ zu finden, zwischen 360 K und 390 K ein Verhältnis von $1.45 : 1$ bis $1.55 : 1$. Messungen an einem 600 MHz -Spektrometer wären hilfreich, um fundiertere Aussagen über Larmorfrequenz-abhängige Effekte treffen zu können.

Der Verlauf der Halbwertsbreiten der simulierten Spektren unterscheidet sich deutlich von dem der experimentellen Spektren. Während der grobe Verlauf übereinstimmt – von breiten Spektren bei tiefen Temperaturen zu schmalen Spektren bei höheren Temperaturen – sind bei genauerer Betrachtung starke Abweichungen zu sehen. Die simulierten Spektren werden zu höheren Temperaturen zunehmend schmäler und nähern sich einem Delta-Peak, während die Breiten der experimentellen Spektren ein weiteres Maximum aufweisen. Zudem ist ein Maximum der Halbwertsbreite der simulierten Spektren bei etwa 345 K zu beobachten, während die Halbwertsbreite der experimentellen Spektren einen fließenden Übergang der Breite von hohen zu tiefen Temperaturen zeigen.

Es sollte darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Halbwertsbreite stark von der Form der Spitze beeinflusst wird, welche das Maximum und damit die Hälfte des Maximums bestimmt. Sind, wie bei den simulierten Spektren, extrem gut definierte Maxima zu sehen, drückt dies den Wert der Halbwertsbreiten im Vergleich zu den experimentellen Halbwertsbreiten nach unten. Dies erklärt den Abfall der Halbwertsbreiten der simulierten Spektren zu tieferen Temperaturen: Hier sind die scharfen Spitzen der Czjzek-Spektren gut ausgeprägt, sodass die Halbwertsbreite der Spektren beim Übergang zur abgerundeten Lorentz-Form ein Maximum durchläuft. Die experimentellen Spektren hingegen zeigen aufgrund von experimentellen Beschränkungen wie der Auflösung, und möglicherweise durch weitere Effekte, bei niedrigeren Temperaturen keine perfekte Spitze und daher auch keinen Peak in der Halbwertsbreite beim Übergang zur Lorentz-Form.

In Abbildung 5.13 sind die Schwerpunkte der Spektren aufgetragen. Diese wurden mit Hilfe von numerischer Integration nach der Simpsonregel bestimmt. Bei den teils stark verrauschten Spektren des OBI-Spektrometers, wo dieses Vorgehen wenig Erfolg verspricht – es wird eher der Schwerpunkt der Schwankungen bestimmt als der des Signals –, wurden Lorentz-Fits nach Gleichung (5.3) ausgenutzt, deren Parameter f_0 der Schwerpunkt ist. Ab Temperaturen von über 360 K , wo die Liniенform der Spektren in guter Näherung einer Lorentz-Form entspricht, wurde diese

Methode der Integration bevorzugt. Die blauen Sterne symbolisieren Schwerpunkte, die durch Lorentz-Fits bestimmt wurden, blaue Punkte wurden durch Integration bestimmt – beides aus Spektren des OBI-Spektrometers. Da, wie erwähnt, die Bestimmung der Schwerpunkte bei Temperaturen über 360 K auch bei den simulierten Spektren Schwierigkeiten bereiteten, wurde ab dieser Temperatur die Position des Maximums anstelle des Schwerpunkts verwendet. Die entsprechenden Datenpunkte sind mit Sternen, anstatt Quadraten, gekennzeichnet.

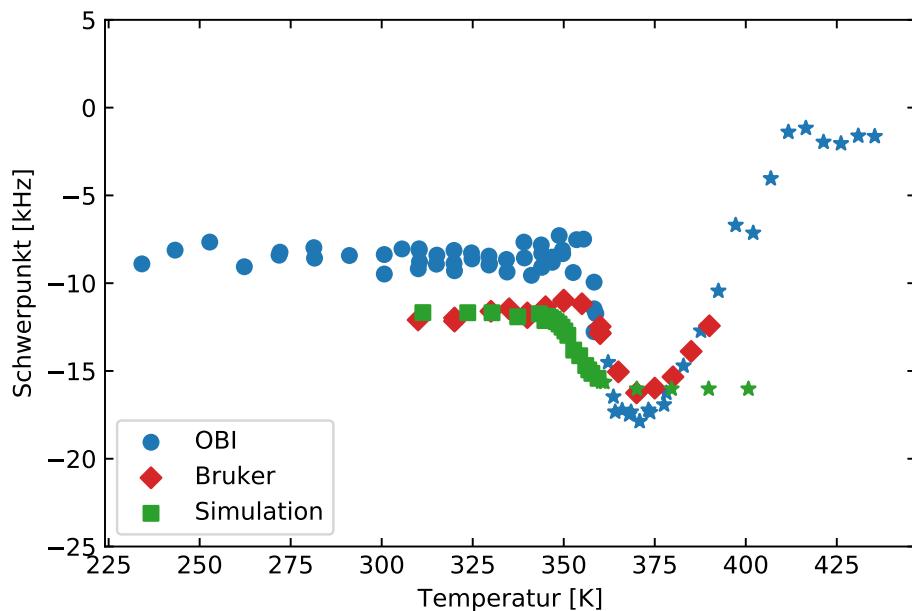


Abbildung 5.13: Die Schwerpunkte der Spektren. Blaue und rote Symbole kennzeichnen am OBI- bzw. Bruker-Spektrometer aufgenommene Spektren, grüne Symbole stammen von simulierten Spektren. Die Werte wurden durch Integration bestimmt, Ausnahmen sind: Grüne Sterne (es wurde die Position des Maximums anstelle des Schwerpunkts verwendet) und blaue Sterne (die Schwerpunkte wurden mit Hilfe eines Lorentz-Fits bestimmt).

Allen drei Kurvenverläufen ist gleich, dass sie bei tieferen Temperaturen bis etwa 360 K einen konstanten Wert zeigen, ehe sich der Schwerpunkt zu niedrigeren Frequenzen von etwa -16 kHz verschiebt, was mit dem Übergang von der Czjzek-Form des Spektrums zur Lorentz-Form einhergeht. Die spezifischen konstanten Werte der tieferen Temperaturen unterscheiden sich jedoch zwischen den Daten des OBI-Spektrometers mit einem Schwerpunkt von etwa -8 kHz und den Daten des Bruker-Spektrometers und der Simulation mit einem Schwerpunkt von etwa -12 kHz. Auch in diesem Kontext könnten Messungen an Spektrometern mit unterschiedlichen Lar-

morfrequenzen helfen, um beispielsweise den Einfluss der chemischen Verschiebung auf die Position der Schwerpunkte zu untersuchen.

Ab etwa 375 K ist eine Bewegung des Schwerpunkts der experimentellen Spektren zum Nullpunkt zu erkennen, die die Spektren des OBI-Spektrometers aufgrund des größeren abgedeckten Temperaturbereichs auch erreichen. Die simulierten Spektren verbleiben jedoch bei dem Wert von -16 kHz , der bei 370 K erreicht wird.

Auch hier ist einschränkend zu sagen, dass die Werte der Schwerpunkte instabil sind, mehr noch als die Halbwertsbreiten. Wie in Kapitel 4.2 erwähnt, wird eine Phasen-anpassung des Real- und Imaginärteils durchgeführt, um ein maximales Signal zu garantieren und mögliche Schwankungen der Phase durch experimentelle Einflüsse auszugleichen. Allerdings kann eine Abweichung von $\pm 1^\circ$ vom Optimalwert unter den schlechtesten Umständen eine Verschiebung des Schwerpunkts um 1 kHz bewirken. Diese Empfindlichkeit gegenüber kleinen Änderungen bedeutet, dass Schwankungen der dargestellten Werte nicht auszuschließen sind; die groben Merkmale der Kurvenverläufe können aber leicht durch eine Betrachtung der Spektren bestätigt werden.

5.4 Vergleich von CRN-Spektren mit theoretischen Überlegungen

Die experimentellen Ergebnisse sollen mit den theoretischen Überlegungen verglichen werden. Dazu wurden die in Kapitel 2.3 beschriebenen Funktionen für T_1 , Halbwertsbreite und Schwerpunkt verwendet. Um eine Übereinstimmung zur Theorie feststellen zu können, müssen sich alle Datensätze mit dem gleichen Satz geteilter Parameter beschreiben lassen. Im Falle der Spektraldichte J_{BPP} (Formel (2.31)) ist dies C_Q ; für J_{CC} (Formel (2.41)) und J_{CD} (Formel (2.42)) sind α bzw. γ zusätzliche Parameter.

5.4.1 Korrelationszeiten

Für den Parameter η der Spektraldichten wurde $\eta^2 = 42 - 24\sqrt{3} \approx 0.43$ [CB98] verwendet. Nach [Pim+97] wird für CRN für die Korrelationszeit τ_c ein Vogel-Fulcher-Gesetz

$$\tau_c = \tau_{co} \exp \left(\frac{DT_{\text{VF}}}{T - T_{\text{VF}}} \right) \quad (5.4)$$

mit dem strength index $D = 3.5$, der Vogel-Fulcher-Temperatur $T_{\text{VF}} = 294 \text{ K}$ und dem Frequenzfaktor $\tau_{co} = 5.1 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ angenommen. Diese Werte wurden durch dielektrische Spektroskopie gewonnen.

Am T_1 -Minimum nach Gleichung (2.30) gilt $\omega\tau_c \approx 0.61$ [KS12, S. 629]. Das T_1 -Minimum kann in den OBI-Daten bei etwa $T_{T_1\text{min}} = 410 \text{ K}$ gefunden werden; die Larmorfrequenz liegt bei $\omega_L = 2\pi \cdot 97.2 \text{ MHz}$, was bedeutet, dass bei $T_{T_1\text{min}}$ gilt $\tau_c \approx 0.61/\omega_L \approx 1.0 \text{ ns}$. Vergleicht man das Vogel-Fulcher-Gesetz mit diesem Punkt, lässt sich erkennen, dass eine gute Übereinstimmung vorliegt.

Ein Vergleich mit den Parametern $D = 4.72$, $T_{\text{VF}} = 285 \text{ K}$ und $\tau_{co} = 1.15 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ nach [Lun+10], ebenfalls bestimmt durch dielektrische Spektroskopie, ist in den Abbildungen 5.14 und 5.16 zu sehen. Während leichte Unterschiede zu erkennen sind, ändert sich das Gesamtbild wenig, weswegen sich die folgenden Ausführungen auf den ersten Parametersatz beschränken werden.

5.4.2 T_1 -Korrektur der Halbwertsbreiten

Führt man zunächst einen Vergleich der Halbwertsbreiten mit der Theorie durch, lässt sich leicht feststellen, dass signifikante Unterschiede zu beobachteten sind: Die gemessenen Halbwertsbreiten sind ab 360 K aufwärts deutlich größer als vorhergesagt. Dies liegt am Einfluss des kurzen T_1 von etwa 50 μs , welches mit der zusätzlich Relaxation zur Verbreiterung des Spektrums beiträgt.

Um einen Vergleich mit der Theorie dennoch durchführen zu können, wurde versucht den Einfluss von T_1 rechnerisch zu eliminieren. Im Bereich des Einflusses lassen sich die Spektren gut mit einem Lorentz-Fit (vgl. Gleichung (5.3)) nähern. Die Fouriertransformierte hiervon ist eine gedämpfte Schwingung mit der Halb-

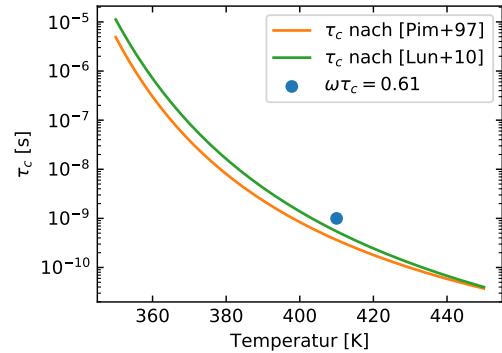


Abbildung 5.14: Vergleich von Zeitkonstante aus T_1 -Minimum, und Vogel-Fulcher-Gesetz für CRN mit Parametern nach [Pim+97] in orange und Parametern nach [Lun+10] in grün.

wertsbreite $2\gamma_0 = a/\pi$:

$$h(t) = \exp(-a|t|) \cos(2\pi f_0 t) \quad (5.5)$$

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \exp(i2\pi f t) dt \quad (5.6)$$

$$H(f) = \frac{2}{a} \cdot \frac{(a/2\pi)^2}{((a/2\pi)^2 + (f - f_0)^2} \quad (5.7)$$

Diese gedämpfte Schwingung soll durch eine normierte Kohlrausch-Funktion

$$f(t) = \exp\left(\left(-\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right), \quad (5.8)$$

welche für Fits an T_1 verwendet werden kann, geteilt werden. Da die Messung der Signale per Definition immer bei 0 beginnt, kann t durch $|t|$ ersetzt werden. Für eine vereinfachte Rechnung wird hier $\beta = 1$ angenommen, was in der Regel eine annehmbare Näherung darstellt.

$$h'(t) = \exp(-a|t|) \cdot \cos(2\pi f_0 t) \cdot \exp\left(\frac{|t|}{T_1}\right) \quad (5.9)$$

$$= \exp\left(-\left(a - \frac{1}{T_1}\right)|t|\right) \cos(2\pi f_0 t) \quad (5.10)$$

Wird der Quotient der Funktionen zurück in den Frequenzraum transformiert, ergibt sich $a' = a - 1/T_1$ und damit die modifizierte Halbwertsbreite $2\gamma = 2\gamma_0 - \frac{1}{\pi T_1}$.

Dies bedeutet, dass für die Korrektur lediglich die schon vorliegenden Halbwertsbreiten mit T_1 -Werten der passenden Temperaturen modifiziert werden müssen. Diese wurden aus den durchgeführten T_1 -Messungen der jeweiligen Spektrometer gewonnen. Da die T_1 -Werte des OBI-Spektrometers bei Temperaturen über 400 K stark schwanken, wurden für diese Daten die T_1 -Werte der Fits mit konstantem $\beta = 1$ verwendet (siehe Kapitel 5.1 und Abbildung 5.2). Die Ergebnisse sind für beide Spektrometer in Abbildung 5.15 zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass T_1 bei Temperaturen über 360 K einen großen Einfluss auf die Halbwertsbreite hat und die entsprechend angepassten Halbwertsbreiten deutlich geringere Werte aufweisen. Bei Temperaturen über 410 K können bei den angepassten Halbwertsbreiten des OBI-Spektrometers auch negative Halbwertsbreiten gefunden werden; diese sind aber aufgrund der hohen Schwankungen der T_1 -Werte in diesem Temperaturbereich mit entsprechend hohen Unsicherheiten belegt. Eine präzisere Messung von T_1 würde eine Korrektur mit geringeren Unsicherheiten erlauben. Aufgrund der geringeren Unsicherheiten in T_1 der Daten des Bruker-Spektrometers (siehe Abbildung 5.1) sind die Unsicherheiten der angepassten Halbwertsbreiten entsprechend gering.

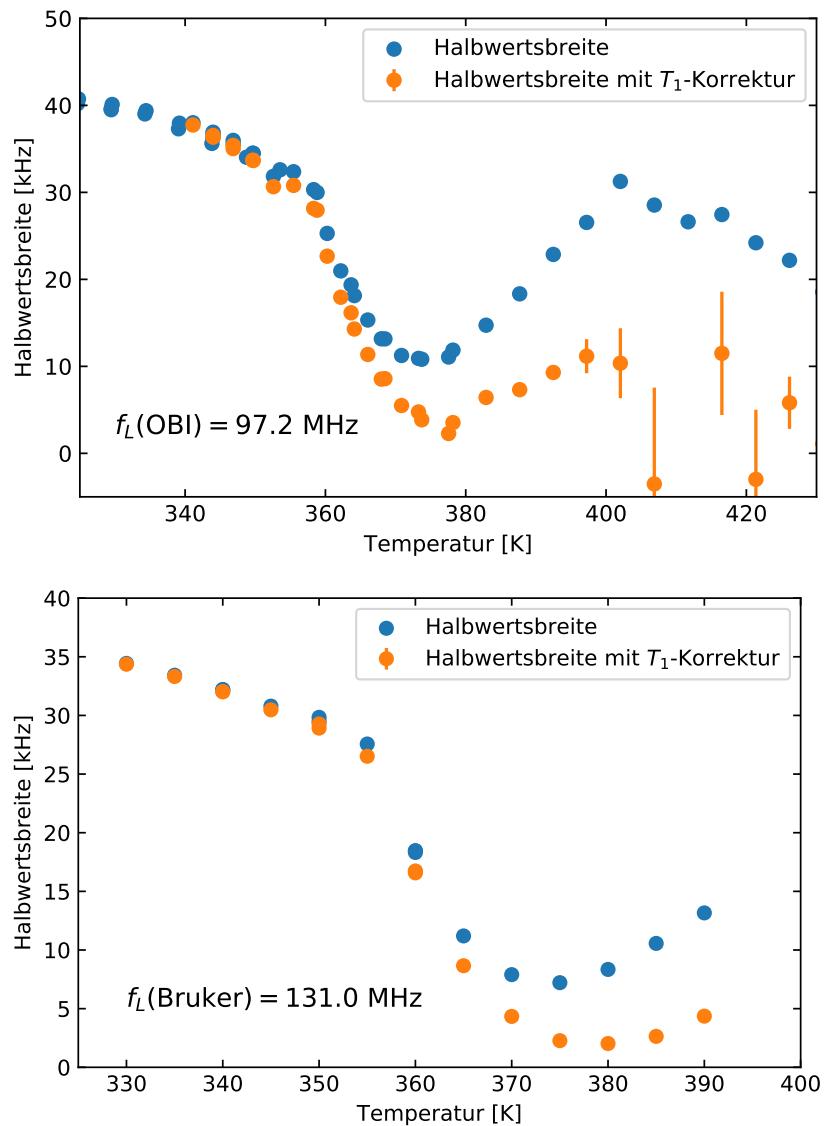


Abbildung 5.15: Halbwertsbreiten in blau, Halbwertsbreiten mit der beschriebenen T_1 -Korrektur in orange. Die gezeigten Unsicherheiten stammen aus den Unsicherheiten der T_1 -Werte. Oben die Daten des OBI-Spektrometers, unten die des Bruker-Spektrometers.

5.4.3 Auswertung der präparierten Daten

Es wurden die am OBI- und am Bruker-Spektrometer aufgenommenen Daten getrennt untersucht, da durch die unterschiedlichen Larmorfrequenzen abweichende Ergebnisse der theoretischen Kurven zu erwarten sind. Bei den Halbwertsbreiten wurde der T_1 -Einfluss nach der beschriebenen Methode berücksichtigt und herausgerechnet. Bei den Daten des OBI-Spektrometers wurden zudem bei Temperaturen über 390 K T_1 aus Fits mit festen $\beta = 1$ verwendet. Bei Temperaturen über 360 K wurden die Schwerpunkte aus Lorentz-Fits bestimmt, bei tieferen Temperaturen wurden sie durch Integration berechnet.

Die aufgenommenen Spektren unterstützen eine biexponentielle Interpretation, wie sie (2.33) vorhersagt, nur schwerlich, daher wurde lediglich der deutlich zu beobachtende Anteil des Zentralübergangs, Δ_c (Formel (2.39)) und $\omega_c^{(2)}$ (Formel (2.34)), für die entsprechenden Halbwertsbreiten- bzw. Schwerpunkts-Daten betrachtet. Für die T_1 -Daten wird Formel (2.30) verwendet. Die Anpassung der Kurven wurde manuell durchgeführt.

Zunächst sollen die Daten des OBI-Spektrometers verglichen werden. Bei den T_1 -Werten soll erwähnt werden, dass die Werte bei hohen Temperaturen mit starken Unsicherheiten belegt sind (vgl. Abbildung 5.2) – entsprechende Indikatoren wurden hier für eine bessere Übersicht ausgelassen.

Für die Spektraldichte J_{BPP} kann bei höheren Temperaturen, wie in Abbildung 5.16 oben zu sehen, mit dem Parameter $C_Q = 3.6 \text{ MHz}$ eine vergleichsweise gute Übereinstimmung für die Halbwertsbreiten erreicht werden. Zu tieferen Temperaturen ab 370 K gibt es jedoch gravierende Abweichungen. Für die stark ansteigenden Werte der Halbwertsbreite können Effekte vermutet werden, die von der Theorie der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung nicht abgedeckt werden und daher diesen Unterschied kreiert. Aufgrund von Bewegungsverschmälerung ist jedoch ein Übergang von breiten zu schmalen Spektren bei steigender Temperatur durchaus zu erwarten.

Für hohe Temperaturen kann eine gute Übereinstimmung zu den Schwerpunkts-Daten gefunden werden, Erklärungen für das Abweichen der Schwerpunkte zu tieferen Temperaturen sind jedoch noch offen. Bis zu Temperaturen von 370 K könnte ein Grund die in Kapitel 5.3 erwähnten Unsicherheiten im Bezug auf die Phase bei der Bestimmung der Schwerpunkte sein.

Es kann eine grobe Vereinbarkeit der Theorie mit T_1 -Werten im Maximum der Kurve erreicht werden, die Flanken unterscheiden sich jedoch deutlich. Da die Form der Theoriekurve mit der Spektraldichte J_{BPP} unveränderlich ist, ist es schwerlich

5.4 Vergleich von CRN-Spektren mit theoretischen Überlegungen

möglich, eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu erreichen. Abhilfe schaffen könnten andere Spektraldichten – dies soll im Folgenden untersucht werden.

Für die Spektraldichten J_{CC} (Abbildung 5.16 mitte) und J_{CD} (Abbildung 5.16 unten) lagen die für die theoretische Berechnung der Schwerpunkte benötigten Imaginärteile Q_{CC} und Q_{CD} nicht vor, weswegen für diese auf die Spektraldichte J_{BPP} zurückgegriffen wurde. Für die Schwerpunkte kann der Vergleich daher nur als grobe Idee verstanden werden, weswegen der Vergleich Schwerpunkte mit den Spektraldichten J_{CC} und J_{CD} nicht weiter diskutiert werden soll.

Für J_{CC} und J_{CD} können mit den Parametern $C_Q = 4.0 \text{ MHz}$ und $\alpha = 0.6$ bzw. $C_Q = 3.6 \text{ MHz}$ und $\gamma = 0.46$ gute Übereinstimmungen für T_1 beobachtet werden – zumindest oberhalb einer Temperatur von etwa 350 K. Für J_{CD} scheint es zudem für Temperaturen über 400 K Abweichungen zu geben. Eine bessere Vereinbarkeit mit T_1 -Werten kommt in beiden Fällen auf Kosten der vergleichsweise guten Übereinstimmung für die Halbwertsbreite zustande, welche mit J_{BPP} erreicht werden konnten. Es bleibt festzuhalten, dass eine recht gute Übereinstimmung mit der Theorie gezeigt werden konnte; es kann jedoch keine Spektraldichte besonders vorteilhaft hervorgehoben werden und es bleiben noch einige offene Fragen.

Für den Vergleich der Daten des Bruker-Spektrometers ist Ähnliches zu beobachten. Dabei fällt es hier aber schwerer, definitive Aussagen zu treffen, da der eingeschränkte Temperaturbereich nur einen bedingten Vergleich zulässt. Abbildung 5.17 zeigt die Daten oben zusammen mit Theoriekurven basierend auf der Spektraldichte J_{BPP} mit dem Parameter $C_Q = 3.45 \text{ MHz}$, in der Mitte basierend auf der Spektraldichte J_{CC} mit den Parametern $C_Q = 3.8 \text{ MHz}$ und $\alpha = 0.6$, und unten basierend auf der Spektraldichte J_{CD} mit $C_Q = 3.45 \text{ MHz}$ und $\gamma = 0.42$. Dabei ist zu sehen, dass die Daten im gleichen Maße wie die OBI-Daten Übereinstimmungen und Unterschiede aufzeigen. Einzig ist der Vergleich der Schwerpunkte mit der Theoriekurve basierend auf J_{BPP} hervorzuheben. Dieser weist auch bei tieferen Temperaturen bis 370 K gute Übereinstimmungen auf.

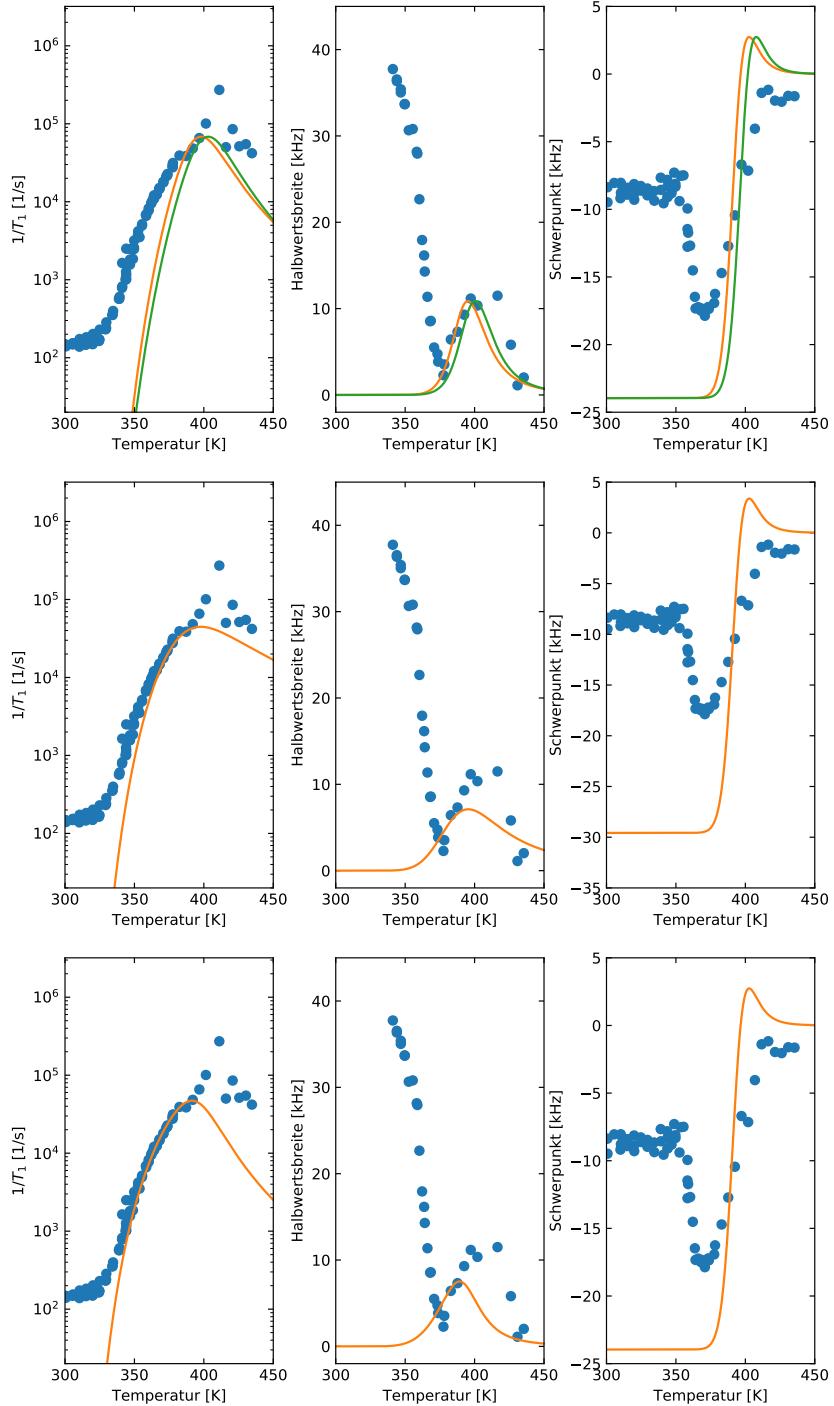


Abbildung 5.16: Vergleich von T_1 , Halbwertsbreite und Schwerpunkt der OBI-Daten in blau. In orange und grün die Theoriekurven mit Spektraldichte J_{BPP} oben mit $C_Q = 3.6 \text{ MHz}$, J_{CC} in der Mitte mit $C_Q = 4.0 \text{ MHz}$ und $\alpha = 0.6$, sowie J_{CD} unten mit $C_Q = 3.6 \text{ MHz}$ und $\gamma = 0.46$. Orangene Theoriekurven mit τ_c nach [Pim+97], grüne Theoriekurven mit τ_c nach [Lun+10].

5.4 Vergleich von CRN-Spektren mit theoretischen Überlegungen

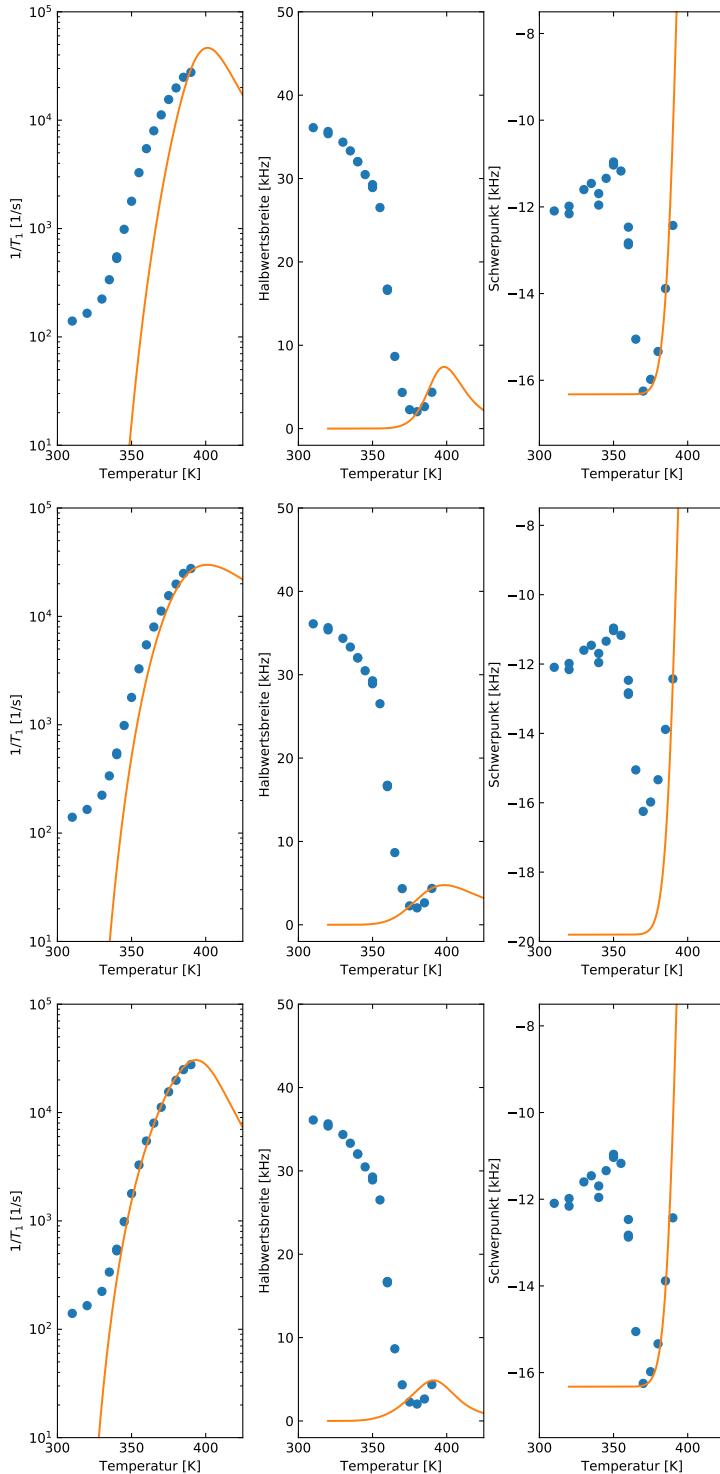


Abbildung 5.17: Vergleich von T_1 , Halbwertsbreite und Schwerpunkt der Bruker-Daten in blau. In orange die Theoriekurven mit τ_c nach [Pim+97]. Die Spektral-dichte J_{BPP} oben mit $C_Q = 3.45 \text{ MHz}$, J_{CC} in der Mitte mit $C_Q = 3.8 \text{ MHz}$ und $\alpha = 0.6$, sowie J_{CD} unten mit $C_Q = 3.45 \text{ MHz}$ und $\gamma = 0.42$. 61

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war es, im Temperaturbereich um und unter der Glasübergangstemperatur von $T_g = 333\text{ K}$ von Calciumrubidiumnitrat, oder CRN, mit der ^{87}Rb -NMR nach Hinweisen auf ionische Dynamik zu suchen. Dafür wurden sowohl stimuliertes Echos als auch die Breiten pulsabstandsabhängiger Spektren aufgenommen und analysiert. Es wurde erwartet, dass die Zeitskalen der gefundenen Zeitkonstanten die Existenz eines Betaprozesses, wie sie Abbildung 1.1 andeutet, unterstützen. Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden – die gefundenen Zeitkonstanten liegen mehrere Größenordnungen über den Erwartungen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Stoffe CRN und CKN in diesem Bereich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und der Betaprozess tatsächlich nur für CKN erwartet werden kann. Dies ist aber aufgrund der Ähnlichkeit der Stoffe in anderen Eigenschaften eher unwahrscheinlich. Eine Klärung könnte durch Untersuchungen mit anderen spektroskopischen Methoden versucht werden.

Des Weiteren wurde eine Untersuchung der Linienformänderung von CRN-Spektren im Verlauf der Temperatur durchgeführt. Dazu wurden sowohl experimentelle Spektren an zwei Spektrometern mit unterschiedlicher Larmorfrequenz aufgenommen, als auch Simulationen auf Basis eines isotropen Sprungs mit einer Czjzek-Verteilung als Ausgangspunkt durchgeführt. Im Temperaturbereich unter 375 K weisen Simulation und Experiment eine gute Übereinstimmung der Linienform auf; zu höheren Temperaturen sind starke Abweichungen zu beobachten. Hier könnten die Erkenntnisse, die beim Vergleich von experimentellen Spektren und Theorie gewonnen wurden, helfen, um über den ganzen Temperaturbereich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu erreichen.

Die experimentellen Spektren sind im Bezug auf die unterschiedlichen verwendeten Larmorfrequenzen, 97.2 MHz und 131.0 MHz in sich konsistent, zeigen jedoch sowohl bei den Halbwertsbreiten als auch bei den Schwerpunkten der Spektren leichte Unterschiede. Messungen an weiteren Spektrometern mit zusätzlichen Larmorfrequenzen könnten helfen, die Einflüsse von chemischer Verschiebung und Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung zu trennen und aufzuschlüsseln.

Die experimentellen Spektren wurden zudem mit der Theorie der Quadrupol-Wechselwirkung zweiter Ordnung verglichen. Dazu wurden die experimentell gemessenen Werte für T_1 sowie die Halbwertsbreiten und Schwerpunkte von Spektren mit den

von der Theorie vorhergesagten verglichen. Dabei wurden für unterschiedliche verwendete Spektraldichten unterschiedliche Übereinstimmungen gefunden. Die Spektraldichte J_{BPP} zeigt für Temperaturen über 375 K gute Deckungen mit der Halbwertsbreite und den Schwerpunkten der experimentellen Spektren, aber deutliche Abweichungen bei T_1 . Die Spektraldichten J_{CC} und J_{CD} zeigten das umgekehrte Verhalten: Während für Temperaturen über 350 K besonders mit J_{CC} eine gute Übereinstimmung zu T_1 erreicht werden konnte, gibt es hier für die Halbwertsbreiten und Schwerpunkte größere Abweichungen. Keine der verwendeten Spektraldichten konnte mit einem Parametersatz eine Deckung für T_1 , die Halbwertsbreiten und die Schwerpunkte erreichen. Zur Klärung der Gründe hierfür sind weitere Untersuchungen notwendig. Messungen zu höheren Temperaturen, beispielsweise mit dem Hochtemperaturprobenkopf, könnten bestimmen, inwiefern die Experimente auch in anderen als den hier untersuchten Temperaturbereichen mit der Theorie konsistent sind.

Literatur

- [AA61] P. Abragam, A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism.* (Clarendon Press, 1961).
- [Bec88] P. A. Beckman, *Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids.* Phys. Rep. **171**, 85–128 (1988).
- [Bee17] J. Beerwerth, *Quadrupolare NMR Spektroskopie: Messung und Analyse von Zweizeitkorrelationen.* Masterarbeit, TU Dortmund, (2017).
- [Ben15] A. Benesi, *A Primer of NMR Theory with Calculations in Mathematica.* (Wiley, 2015).
- [BPP48] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption.* Phys. Rev. **73**, 679–712 (7 1948).
- [CB98] G. L. Caér, R. A. Brand, *General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids.* J. Phys. Condens. Mat. **10**, 10715 (1998).
- [Czj+81] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J.-P. Rebouillat, A. Liénard, *Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids.* Physical Review B **23**, 2513–2530 (1981).
- [Gäd+07] A. Gädke, C. Schmitt, H. Stork, N. Nestle, *DAMARIS — a flexible and open software platform for NMR spectrometer control.* Magnetic Resonance Imaging **25**, 576 (2007).
- [Hub70] P. S. Hubbard, *Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions.* J. Chem. Phys. **53**, 985–987 (1970).
- [KS12] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy.* (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
- [Lev08] M. H. Levitt, *Spin Dynamics.* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008).
- [Lue16] J. Lueg, *Implementierung eines Doppel-Resonanz-NMR-Spektrometers und Untersuchungen von kristallinem Dimethylsulfon.* Masterarbeit, TU Dortmund, (2016).

-
- [Lun+10] P. Lunkenheimer, S. Kastner, M. Köhler, A. Loidl, *Temperature development of glassy α -relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy*. Phys. Rev. E **81**, 051504 (5 Mai 2010).
 - [Maï+84] C. Maï, S. Etienne, J. Perez, G. P. Johari, *Mechanical relaxation in an ionic glass*. Philosophical Magazine B **50**, 657–663 (1984).
 - [Man00] P. P. Man, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000), S. 12224–12265.
 - [Pim+97] A. Pimenov, P. Lunkenheimer, M. Nicklas, R. Böhmer, A. Loidl, C. Angell, *Ionic transport and heat capacity of glass-forming metal-nitrate mixtures*. J. Non-Cryst. Solids **220**, 93–101 (1997).
 - [RL15] K. Rudloff, L. Lange, *Konstruktionszeichnungen des Hochtemperatur-Probenkopfes*. Konstruktionsbüro Physik, TU Dortmund, (2015).
 - [SS94] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. (Academic Press, London; San Diego, 1994).
 - [SS78] A. Steigel, H. W. Spiess, *Dynamic NMR spectroscopy*. (Springer-Verlag Berlin; New York, 1978).
 - [Til17] J. Tilly, *NMR-Untersuchungen der Ionendynamik in Lithiumborat Glas und Natriumionenleitern*. Masterarbeit, TU Dortmund, (2017).
 - [WM81] L. G. Werbelow, A. G. Marshall, *The NMR of spin-3/2 nuclei: The effect of second-order dynamic frequency shifts*. J. Magn. Reson. (1969) **43**, 443–448 (1981).
 - [WE99] M. Witschas, H. Eckert, *^{31}P and ^{23}Na Solid-State NMR Studies of Cation Dynamics in HT-Sodium Orthophosphate and the Solid Solutions $(Na_2SO_4)_x - (Na_3PO_4)_{1-x}$* . J. Phys. Chem. A **103**, 10764–10775 (1999).
 - [Zür+99] C. Zürn, A. Titze, G. Diezemann, R. Böhmer, *^{87}Rb NMR Studies of Molten and Glassy $2Ca(NO_3)_2 - 3RbNO_3$* . J. Phys. Chem. B **103**, 4109–4112 (1999).
 - [Zür98] C. Zürn, *NMR-Untersuchung am System $2Ca(NO_3)_2 - 3RbNO_3$ im Glaszustand*. Wissenschaftliche Prüfungsarbeit für das erste Staatsexamen, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, (1998).

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem Titel „⁸⁷Rb-NMR Untersuchungen an Calciumrubitiumnitrat: Experiment und Simulation“ selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Belehrung

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50 000 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz –HG–).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z. B. die Software „turnitin“) zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Ort, Datum

Unterschrift