

VERSUCH 2

Charakterisierung dynamischer Prozesse in Festkörpern mit Hilfe von Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Neben ihrer wichtigen Anwendung zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen eignet sich die magnetische Kernresonanz zum Studium zeitabhängiger Phänomene. So ist es z. B. möglich, die schnellen translatorischen und rotatorischen Bewegungen von Molekülen bzw. Atomen in Flüssigkeiten und Festkörpern quantitativ zu erfassen. In dem vorliegenden Versuch werden die rotatorischen Bewegungskomponenten des kristallinen Tetramethylammoniumiodids durch temperaturabhängige Messungen der ^1H - Spin-Gitter-Relaxationszeiten charakterisiert.

1. Spin-Gitter-Relaxation

Im Einführungstext 'Grundlagen der NMR-Spektroskopie' wurde in Kapitel 4 dargestellt, daß sich in einer realen NMR-Probe eine makroskopische Magnetisierung parallel zum angelegten äußeren Magnetfeld B_0 aufbaut, die sich nach Gleichgewichtseinstellung (Boltzmannverteilung) entsprechend dem Curie'schen Gesetz beschreiben läßt. Der Aufbau dieser Magnetisierung erfolgt jedoch nicht unmittelbar nach Einbringen der Probe ins Magnetfeld, sondern nimmt eine gewisse Zeit in Anspruch, die substanzspezifisch zwischen wenigen Millisekunden und vielen Stunden variieren kann. In vielen Fällen verläuft dieser Vorgang nach einem Exponentialgesetz (Abb.1).

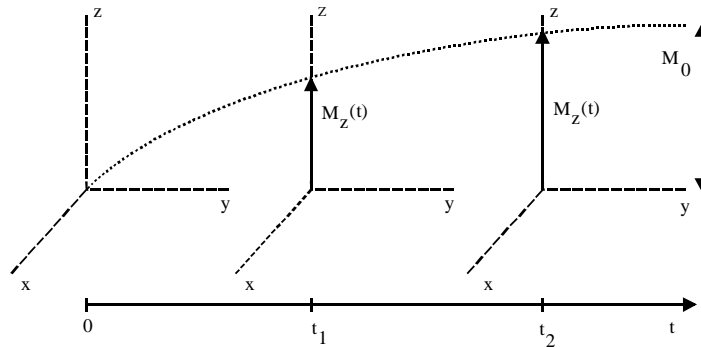


Abb.1 Aufbau der Magnetisierung in z-Richtung nach Einschalten von B_0 bei $t = 0$.

Das in Abb. 1 gezeigte Verhalten kann wie eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Für die Magnetisierung in z-Richtung, M_z , gilt :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} (M_z - M_0) \quad (1)$$

oder integriert unter den in Abb. 1 gezeigten Randbedingungen:

$$M_z = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (2)$$

Die Zeitkonstante T_1 , Spin-Gitter-Relaxationszeit oder longitudinale Relaxationszeit genannt, ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich das dem thermischen Gleichgewicht entsprechende Besetzungsverhältnis der Zeeman-Niveaus im äußeren Magnetfeld einstellt.

Im Gegensatz zu M_z klingen die transversalen Magnetisierungskomponenten M_x oder M_y , wie sie z. B. nach einem Hochfrequenzimpuls entstehen, mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ab (siehe Grundlagentext). Während in Flüssigkeiten $T_1 = T_2$ gilt, ist in Festkörpern T_2 oft erheblich kürzer als T_1 .

2. Theorie der Relaxation

Um die Gleichgewichtsmagnetisierung im statischen Magnetfeld aufbauen zu können, müssen die Kernspins, die zunächst (ohne externes Feld) auf ihren Spinzuständen gleichverteilt waren, überschüssige Energie an einen Rezeptor (Gitter) abgeben können. Dazu sind Übergänge zwischen den magnetischen Energieniveaus erforderlich, ganz analog zu den Vorgängen beim Einstrahlen des B_1 -Wechselfeldes. Nur liefern im Fall der Relaxation die inneren molekularen Bewegungsvorgänge in der Probe die fluktuierenden Magnetfelder anstelle der eingestrahlten elektromagnetischen Welle. Insbesondere die Translation bzw. Diffusion von Atomen, Ionen, Molekülen oder die Reorientierungsbewegungen von Molekülen oder Molekülgruppen um bestimmte Achsen bewirken Kernrelaxation, wenn das Frequenzspektrum der Bewegungen die Larmorfrequenzen der beteiligten Kerne enthält, und wenn Bewegung und Kernspins miteinander gekoppelt sind. Die letztgenannte Bedingung ist erfüllt, wenn sich magnetische Kernmomente, zwischen denen dipolare Wechselwirkungen bestehen, relativ zueinander bewegen. Hierdurch werden die magnetischen Dipol-Dipol- Wechselwirkungen zeitabhängig und erzeugen fluktuierende lokale Magnetfelder, die bei passenden Frequenzkomponenten Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induzieren, und somit Spin-Gitter-Relaxation erzeugen können. Mit 'Gitter' bezeichnet man hierbei die molekulare Umgebung der Spins, in der diese Bewegungsprozesse und die hiermit verbundenen Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes stattfinden.

2.1 Frequenzverteilung der molekularen Bewegung

Die Beschreibung thermischer, nichtperiodischer molekularer Bewegungsprozesse gelingt mit Hilfe der statistischen Mechanik. Betrachten wir die translatorische Trajektorie ($\vec{r}(t)$) eines beliebigen Teilchens in unserer Probe als Funktion der Zeit (Abb. 5), so erkennen wir im allgemeinsten Fall eine ziellose, unregelmäßige ('stochastische') Bewegung. Dieselbe Zeitabhängigkeit betrifft rotatorische Bewegungsanteile, bei denen Winkel die molekulare Orientierung beschreiben oder Funktionen dieser Winkel wie z. B. $(3\cos^2 \theta(t) - 1)$, die dann als die stochastische Variable betrachtet werden können. Die zeitlich gemittelte Amplitude dieser

Größen für ein Teilchen ergibt den Wert Null. Dasselbe Ergebnis würde man erhalten, wenn man den Mittelwert über ein Ensemble bilden würde ('Ergoden-Theorem').

Bildet man hingegen das Produkt aus dieser Funktion $f(t)$ mit ihrem Wert nach einem Zeitintervall τ , $f(t + \tau)$, so ist $f(t)f(t+\tau)$ um so größer, je kürzer dieses Zeitintervall gewählt wird (Abb.2a). Dabei ist die Position von τ auf der Zeitachse t als beliebig anzusehen, die Korrelationsfunktion von t also unabhängig. Man spricht vom Erinnerungsvermögen des Teilchens an seinen bisherigen Aufenthaltsort. Bildet man den zeitlichen Mittelwert über diese Produkte oder, was identisch ist, den Ensemblemittelwert über die Trajektorien aller Teilchen, so erhält man die *Autokorrelationsfunktion* $K_f(\tau)$:

$$K_f(\tau) = \langle f(0)f(\tau) \rangle \quad (3)$$

Häufig klingt diese Korrelationsfunktion exponentiell mit der Zeit ab:

$$K_f(\tau) = K_f(0) \exp(-\tau/\tau_c), \quad \text{mit } K_f(0) = \langle f^2(0) \rangle \quad (4)$$

Die Abklingzeit τ_c ist für den jeweiligen Bewegungsprozeß charakteristisch und von der Temperatur abhängig. Rasche Bewegung führt zu einem schnellen Abklingen der Korrelationsfunktion (kurzes τ_c , kurzes Erinnerungsvermögen), während eine langes τ_c (längeres Erinnerungsvermögen) eine langsame Bewegung beschreibt mit entsprechend gestreckter Korrelationsfunktion. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 2 dargestellt. Anschaulich läßt sich die Korrelationszeit auch als die Wartezeit vorstellen, die zwischen zwei unendlich schnellen Bewegungsschritten verstreicht.

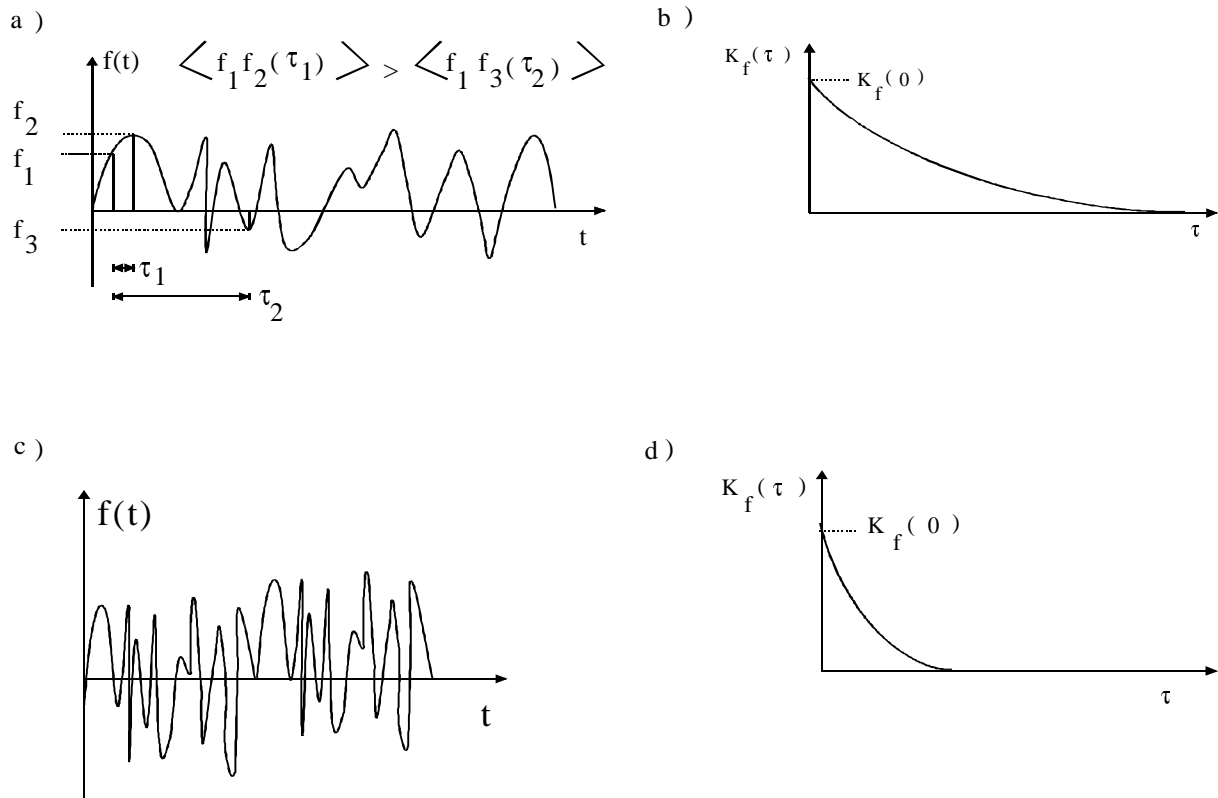


Abb. 2 a): Stochastische Variable $f(t)$ für langsamere Bewegung mit Demonstration zweier Produkte, die in die Korrelationsfunktion eingehen b): zugehörige Korrelationsfunktion für ein längeres τ_c . c): Stochastische Variable für schnellere Bewegung d): entsprechend rasch abfallende Korrelationsfunktion mit kürzerem τ_c .

Genau wie der FID über eine Fouriertransformation in das NMR-Spektrum umgewandelt werden kann, erhält man das Frequenzspektrum $J(\omega)$ (Spektraldichtefunktion) der molekularen Bewegung aus der Fouriertransformation der Korrelationsfunktion:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_f(0) \exp(-\tau/\tau_c) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (5)$$

$$J(\omega) = K_f(0) \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$$

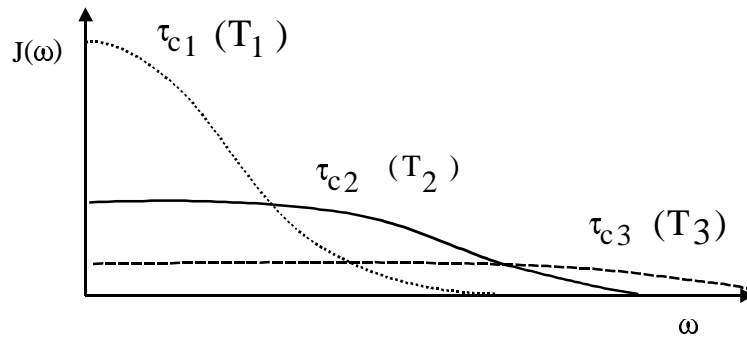


Abb. 3: Verlauf der Spektraldichtefunktion bei verschiedenen Temperaturen ($T_1 < T_2 < T_3$) mit den entsprechenden Korrelationszeiten $\tau_{c1} > \tau_{c2} > \tau_{c3}$

In Abb. 3 ist die Frequenzabhängigkeit der Spektraldichtefunktion für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Bei statistischen, thermisch aktivierten Bewegungsprozessen läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit mit einem Arrhenius-Gesetz beschreiben:

$$\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_A/RT), \quad (6)$$

das die Temperaturabhängigkeit von $J(\omega)$ bedingt. Da das Integral $\int J(\omega)d\omega$ die gesamte fluktuierende Wechselwirkungsenergie darstellt, ist es konstant. Es ändert sich deshalb nur die Frequenzverteilung mit der Temperatur, d.h. bei höheren Temperaturen sind größere Frequenzkomponenten stärker beteiligt als bei niedrigen Temperaturen.

2.2 Spektrale Dichte und Relaxation

Unter den bisher beschriebenen Voraussetzungen ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ und der Spektraldichtefunktion:

$$\frac{1}{T_1} = C [J(\omega_0 \tau) + 4J(2\omega_0 \tau)]$$

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (7)$$

$J(\omega)$ geht bei der Larmorfrequenz ω_0 und bei $2\omega_0$ in die Relaxationsrate ein und C ist ein Maß für die Stärke der dipolaren Kernspinwechselwirkung. Auf eine exakte Herleitung von Gl.7 muß an dieser Stelle verzichtet werden (N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R.V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948)). Nach Gl.6 und 7 ist $\log 1/T_1$ in Abb.4 als Funktion der reziproken Temperatur bei zwei verschiedenen Meßfrequenzen ω_0 dargestellt.

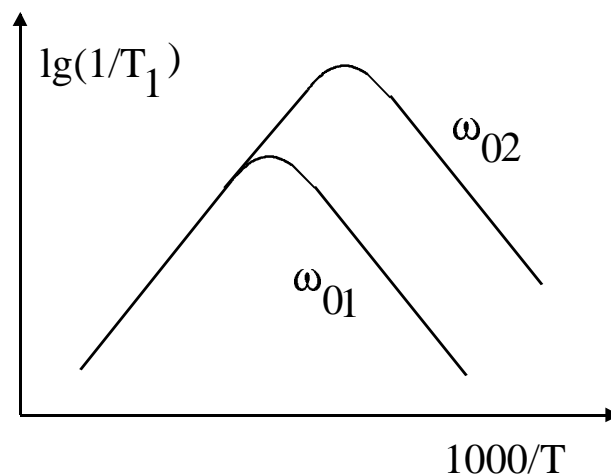


Abb.4 Logarithmische Darstellung der Relaxationsrate $1/T_1$ gegen die reziproke Temperatur ($1000/T$) für zwei Resonanzfrequenzen ($\omega_{01} > \omega_{02}$). Bei jeder Resonanzfrequenz erhält man eine symmetrische Kurve, die zunächst auf der Hochtemperaturseite für alle Meßfrequenzen deutlich unterhalb des jeweiligen Maximums gleich verläuft. Diesen Bereich nennt man das 'extreme narrowing', bei dem die Spektraldichtefunktionen noch keine Dispersion zeigen.

Maximale Relaxation erfolgt bei der Temperatur, bei der $1/\tau_c \cong \omega_0$ gilt. Die Relaxationsrate besitzt jedoch ihr Maximum wegen des zweiten Summanden in der Klammer (Gl.7) nicht genau bei $\omega_0\tau_c = 1$, sondern bei $\omega_0\tau_c = 0,625$. Mit abnehmender Frequenz ω_0 verschiebt sich das Maximum zu tieferen Temperaturen (siehe Abb.4: d.h. nach rechts: $\omega_{01} > \omega_{02}$). Bei niedrigerer Temperatur ist τ_c länger und damit erhöht sich die maximale Relaxationsrate bei kleinerer Meßfrequenz (Gl. 7). Folgende Grenzfälle lassen sich unterscheiden:

1) Hohe Temperaturen: $\omega_0^2\tau_c^2 \ll 1$

$$1/T_1 = 5 C \tau_c \quad (8)$$

2) Tiefe Temperaturen: $\omega_0^2\tau_c^2 \gg 1$

$$1/T_1 = 2 C / \omega_0^2\tau_c$$

Den Fällen 1) und 2) entsprechen in Abb. 4 die linearen Anteile der Kurve, aus denen sich sofort die Aktivierungsenergie abschätzen läßt.

Treten in einer Substanz mehrere Bewegungsprozesse auf, so läßt sich prinzipiell jeder Bewegung eine Funktion wie in Abb.4 zuordnen. Die zugehörigen Relaxationsraten addieren sich im Experiment und können in günstigen Fällen und bei geeigneter Wahl der Meßfrequenz voneinander separiert werden, wie es im vorliegenden Versuch möglich ist.

3. Meßmethoden der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die wesentlichen Voraussetzungen aller Meßmethoden sind bereits im Grundlagentext skizziert worden, so daß in diesem Kapitel die Pulsfolgen zur Bestimmung von T_1 direkt vorgestellt werden können.

Saturation - Recovery

Die einfachste und bekannteste Bestimmungsmethode ist die $90^\circ - \tau - 90^\circ$ - Pulsfolge, bei der zwei 90° - Hochfrequenzimpulse nacheinander im zeitlichen Abstand τ in die Probe eingestrahlt werden. Betrachten wir den Effekt im rotierenden Koordinatensystem: Der erste Puls (z.B. in

x-Richtung) dreht die gesamte Gleichgewichtsmagnetisierung in die xy-Ebene, in diesem Fall in y-Richtung, genau wie bei einer einfachen Spektrenaufnahme (siehe Grundlagentext). Die entsprechende Gleichverteilung der Spins auf die Zeeman-Energie-Niveaus wird auch als Sättigung ('Saturation') bezeichnet. Während der Zeit τ , die anschließend verstreicht, findet der beschriebene exponentielle Aufbau der Magnetisierung parallel zu B_0 statt. Die innerhalb dieser Zeit in z-Richtung partiell wieder aufgebaute Magnetisierung lässt sich nun durch den zweiten Puls (ebenfalls in x-Richtung eingestrahlt) in y-Richtung nachweisen. Nach einer Wartezeit von ca $5T_1$, nach der sich die gesamte Gleichgewichtsmagnetisierung restauriert hat, wird die Pulsfolge mit einem längerem τ wiederholt. Auf diese Weise kann mit variierendem τ der exponentielle Magnetisierungsaufbau nach Gl. 2 gemessen werden. (Abb. 5). Die Auswertung erfolgt nach Gl. 2.

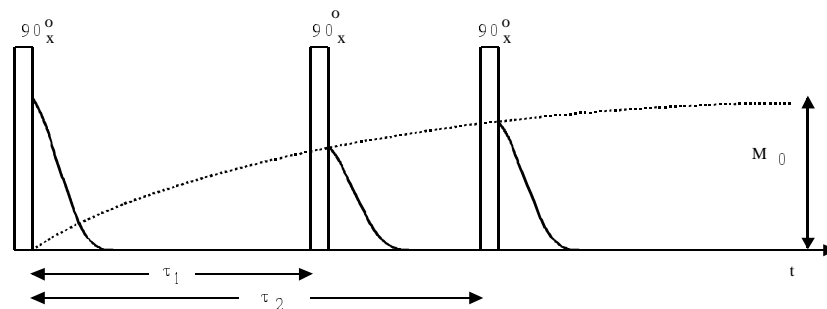


Abb. 5 Schematische Darstellung der $90_x - \tau - 90_x$ - Pulsfolge. Nach dem Nachweisimpuls erkennt man den sukzessiven Wiederaufbau der z-Magnetisierung, die als $M_y(\tau)$ nachgewiesen wird.

Eine bevorzugte Variante ersetzt den ersten 90^0 - Puls durch ein Bündel von $n90^0$ -Pulsen, die nur durch kurze Zeitabstände voneinander separiert sind. Der Nachweispuls erfolgt nach variabler τ - Zeit wie bisher. Auf diese Weise ist die Anfangsbedingung, d. h. bei $\tau = 0$ gilt $M_z = 0$, auch ohne Wartezeit bei der Experimentwiederholung erfüllt. Deshalb eignet sich diese Folge besonders gut zur Messung langer T_1 - Zeiten (Abb. 6).

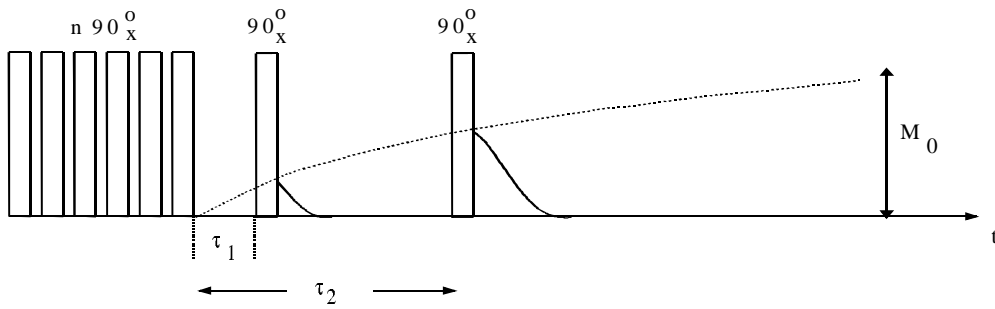


Abb.6 Funktionsweise der Sättigungsmethode

Inversion - Recovery

Bei diesem Verfahren wird die Ausgangsmagnetisierung durch einen 180° -Puls zunächst in die negative z -Richtung gedreht (invertiert) und dann analog zur ersten Folge nach variierender Wartezeit τ mit einem 90° - Puls die anwachsende M_z - Komponente abgefragt. Man erhält einen größeren Bereich von Meßwerten, da die z -Magnetisierung von $-M_0$ bis $+M_0$ verfolgt werden kann, wie die folgende Gleichung zeigt (Anfangsbedingung: $M_z = -M_0$, bei $\tau = 0$):

$$M_z = M_0(1 - 2 \exp(-\frac{\tau}{T_1})) \quad (9)$$

Hier muß unbedingt eine Wartezeit von ca $5 T_1$ zwischen der Experimentwiederholung aufgrund der angegebenen Anfangsbedingung eingehalten werden (Abb. 7)

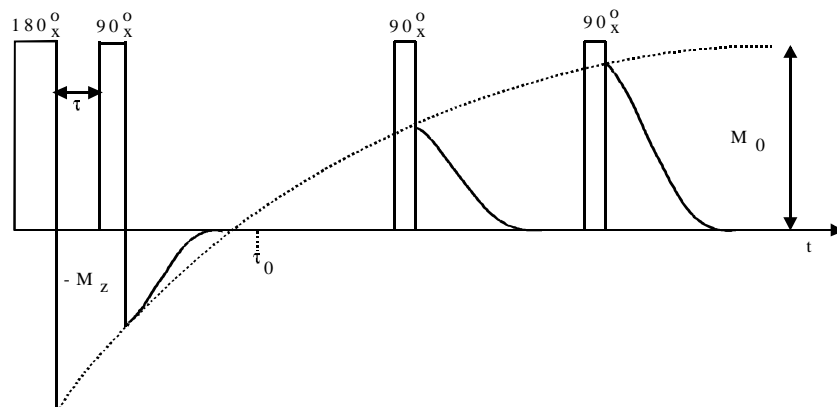


Abb.7 Veranschaulichung des Inversion-Recovery-Verfahrens

4. Aufgaben

Im Rahmen der vorliegenden Aufgabe werden Rotationsbewegungen betrachtet. Bei den Tetramethylammoniumhalogeniden können sich einmal die $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Tetraeder rotatorisch bewegen. Zum anderen existiert die eindimensionale Rotation der Methylgruppen um ihre C_3 -Achsen. Jeder dieser Bewegungsprozesse kann durch eine Korrelationszeit τ_c bzw. durch eine Korrelationsfrequenz $\omega_c = 1/\tau_c$ beschrieben werden.

- Bestimmen Sie die ^1H -Spin - Gitter - Relaxationszeit T_1 von Tetramethylammoniumjodid bei 15 MHz in Abhängigkeit der Temperatur mit einem der angegebenen Meßverfahren.
- Tragen Sie die daraus erhaltenen $1/T_1$ -Werte logarithmisch gegen die reziproke Temperatur ($1000/T$) auf (siehe Gl.7 und Abb.4) und bestimmen Sie die Aktivierungsenergien für den linearen Hoch- und Tieftemperaturast der erhaltenen Kurve.
- Ordnen Sie die Maxima und Aktivierungsenergien der erhaltenen Kurve den Bewegungsprozessen der Substanz zu.
- Bestimmen Sie die zugehörigen Korrelationszeiten τ_{c0} aus der Maximumsbedingung und berechnen Sie mit Hilfe der bereits ermittelten Aktivierungsenergien für einige ausgewählte Temperaturen die Korrelationszeiten $\tau_c(T)$ für beide Bewegungsvorgänge.
- Berechnen Sie die dipolare Wechselwirkungskonstante C aus den bisher gewonnenen Daten.