

**Physikalisches  
Fortgeschrittenenpraktikum  
Versuch 45: Kernresonanzspektroskopie  
an Hydraten**

Sebastian Rollke

103095

webmaster@rollke.com

und

Daniel Brenner

105292

daniel.brenner@uni-dortmund.de

durchgeführt am 15. Januar 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>4</b>
2.1	Ableitung der Resonanzbedingung . . . . .	4
2.2	Ableitung der Blochschen Gleichungen . . . . .	6
2.3	Integration der Blochschen Gleichungen . . . . .	7
2.4	Berechnung der Suszeptibilität der Probe in Resonanznähe . . . . .	8
2.5	Der Einfluss der Kerndipolfelder auf das Kernspin- resonanz-Signal . . . . .	9
2.5.1	Das Zweispinsystem . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Experimentelles Vorgehen</b>	<b>11</b>
3.1	Prinzipieller Aufbau eines Kernspinresonanz-Spektrometers . . . . .	11
3.2	Beschreibung eines Beispiels für ein Zweispinsystem . . . . .	11
3.3	Versuchsaufbau . . . . .	12
3.4	Bedienung der Apparatur . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>15</b>
4.1	Kalibrierung des B-Feldes . . . . .	15
4.2	Bestimmung der Aufspaltung der Resonanzlinien . . . . .	16
4.3	Berechnung des Winkels $\delta$ . . . . .	19
4.4	Bestimmung des Abstandes $r$ der beiden Protonen eines Kristallmoleküls . . . . .	19
4.5	Fehlerbetrachtung . . . . .	20

# 1 Einleitung

Ziel des Versuches ist es, spezifische Messgrößen einer Gips-Einkristall-Probe zu bestimmen, vor allem den Abstand der beiden Protonen eines Kristallwassermoleküls. Hierfür wird die Kernspinresonanz genutzt, welche auf der Tatsache beruht, dass durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, die magnetischen Momente von Atomkernen teilweise orientiert werden. Werden zusätzlich Hochfrequenzquanten geeigneter Frequenz eingestrahlt, so tauchen etwa Ereignisse wie Resonanzphänomene auf. Über die Zusammenhänge der eingestrahltten Frequenz und der lokalen Magnetfelder lassen sich dann Rückschlüsse auf die chemische Bindung der Atome ziehen und Informationen über die in der Kristallstrukturforschung interessanten Größen zur Bestimmung der Werte der Elementarzelle.

## 2 Theorie

### 2.1 Ableitung der Resonanzbedingung

Summiert man vektoriell den Spin und Bahndrehimpuls aller Nukleonen, erhält man den Gesamtdrehimpuls des Atomkerns in Einheiten von  $\hbar$

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

wobei  $\vec{I}$  einen dimensionslosen axialen Vektor für den Bezug zur Drehimpulsquantenzahl  $I$  darstellt:

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \quad (2.2)$$

Bei Atomkernen ist nun allgemein weiter ein magnetisches Dipolmoment  $\vec{\mu}$  fest mit dem Drehimpuls verbunden:

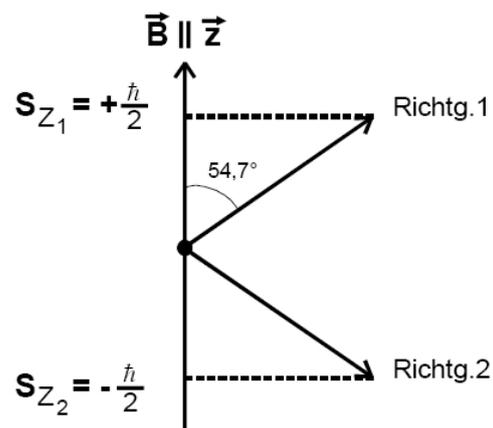
$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.3)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  als Proportionalitätsfaktor.

Die quantenmechanische Betrachtung gibt ferner vor, dass eine Richtungsquantelung des magnetischen Momentes im äußeren Magnetfeld vorliegen muss, dass also die Drehimpuls-komponente  $S_z$  in Feldrichtung nur die Werte

$$S_z = m\hbar \quad (2.4)$$

mit  $m = -I, -(I-1), \dots, 0, \dots, (I-1), I$  annehmen kann. Es existieren also genau  $2I+1$  stationäre Zustände des Drehimpulses. Für ein Proton mit  $I=1/2$  existieren also nur genau zwei Winkeleinstellungen relativ zu  $\vec{B}$  (siehe Abbildung 2.1)



**Abbildung 2.1:** Richtungsquantelung eines magnetischen Momentes mit  $I=1/2$

Die potentielle Energie des magnetischen Dipolmomentes  $\vec{\mu}$  ist im homogenen Magnetfeld  $\vec{B}$  allgemein gegeben als:

$$U = -\vec{B} \cdot \vec{\mu} \quad (2.5)$$

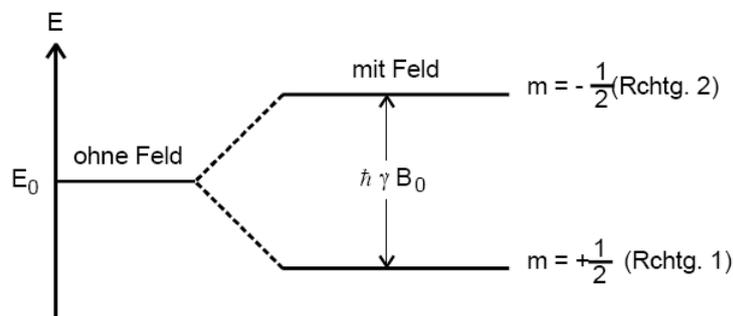
Aus der Richtungsquantelung (2.4) und Gleichung (2.5) sowie (2.3) folgt mit  $\vec{B} = B_0 \vec{z}$  genauer für die potentielle Energie

$$U(m) = -m\gamma\hbar B_0 \quad (2.6)$$

Aus diesen endlich vielen Werten, bzw. für das magnetische Moment des Protons nur zwei mögliche Werte, ergibt sich also eine Aufspaltung des vorher entarteten Energieniveaus in hier zwei äquidistante Niveaus deren Abstand

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (2.7)$$

beträgt (grafisch veranschaulicht in Abbildung 2.2). In einem System aus Protonen im Magnetfeld ist im thermischen Gleichgewicht der energetisch höhere Zustand nach der Maxwell-Boltzmann-Statistik schwächer besetzt als der niedere.



**Abbildung 2.2:** Aufspaltung des Energieniveaus  $E_0$  eines Protons in einem Magnetfeld

Werden nun allerdings Energiequanten mit der Energie

$$h\nu = \Delta E \quad (2.8)$$

eingestrahlt, können die magnetischen Momente durch Energieaufnahme den unteren Zustand verlassen und in den oberen über gehen. Bei diesem Prozess spricht man

von Kernspinresonanz, wobei die benötigte Resonanzfrequenz für Protonen sich ergibt zu

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \gamma_p B_0 \quad (2.9)$$

## 2.2 Ableitung der Blochschen Gleichungen

Problem der Kernspinresonanz-Spektroskopie ist, dass nur makroskopische Proben untersucht werden können, also die Einzelspins nur gemittelt betrachtet werden können. Im großer Zahl gehorchen auch gequantelte Zustände wieder klassischen Gleichungen und für die zeitliche Änderung des Drehimpulses gilt:

$$\hbar \frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.10)$$

Summiert man nun alle mikroskopischen magnetischen Momente auf, erhält man die Magnetisierung  $\vec{M}$  des Volumens. Liegt nun das äußere Magnetfeld parallel zur z-Achse, stellt sich im thermischen Gleichgewicht eine Magnetisierung ein mit dem Betrag  $M_0 = \chi_0 B_0$  mit der statischen Suszeptibilität  $\chi_0$ . Befindet sich das System jedoch nicht im Gleichgewicht, strebt es infolge von Relaxationsprozessen zum Gleichgewicht  $M_0$  und es ergeben sich die Blochschen Gleichungen:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.11)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.12)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.13)$$

hierbei sind  $T_1$  die Spin-Gitter-Relaxationszeit und  $T_2$  die Spin-Spin-Relaxationszeit.

Betrachtet man nun den Fall, dass keine Relaxationsphänomene auftauchen, also dass  $T_1$  und  $T_2$  gegen unendlich streben, so vereinfachen sich die Blochschen Gleichungen durch den Wegfall des jeweils letzten Termes und es ergibt sich, dass der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  zu einer Präzessionsbewegung um die  $\vec{z}$ -Achse führt, mit der Frequenz

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.14)$$

Wird nun allerdings ein zirkulärpolarisiertes Hochfrequenzfeld der Frequenz  $\omega$  zum Magnetfeld senkrecht verlaufend ein, so ergibt sich ein Gesamtmagnetfeld von

$$\vec{B} = B_1(\vec{x} \cos \omega t - \vec{y} \sin \omega t) + B_0 \vec{z} \quad (2.15)$$

und die Blochschen Gleichungen müssen erweitert werden zu:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma B_1(M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.16)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 + \gamma B_1 M_z \sin \omega t - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.17)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0 + \gamma B_1 M_z \cos \omega t - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.18)$$

### 2.3 Integration der Blochschen Gleichungen

Die Blochschen Gleichungen lassen sich dann lösen mit dem Ansatz

$$M_x = A(\omega) \cos[\omega t + \varphi(\omega)] \quad \text{und} \quad M_y = -A(\omega) \sin[\omega t + \varphi(\omega)] \quad (2.19)$$

mit dem Azimutwinkel  $\varphi$  und der Amplitude der Magnetisierung  $A$ . Daraus ergibt sich die Amplitude der Quermagnetisierung zu

$$A(\omega) = \frac{\gamma B_1 M_z T_2}{\sqrt{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}} \quad (2.20)$$

Sofort ist ersichtlich, dass  $A(\omega)$  für  $\omega = \omega_0$  die Amplitude maximal wird (Resonanzstelle). Da gleichzeitig  $\varphi(\omega) = -\pi/2$  ist, sind der Quermagnetisierungsvektor und der  $\vec{B}$ -Vektor des Hochfrequenzfeldes im Resonanzfall genau um  $\pi/2$  gegeneinander verdreht.

Die Energie, die dabei pro Volumeneinheit und Zeit von der Probe absorbiert wird, lässt sich durch

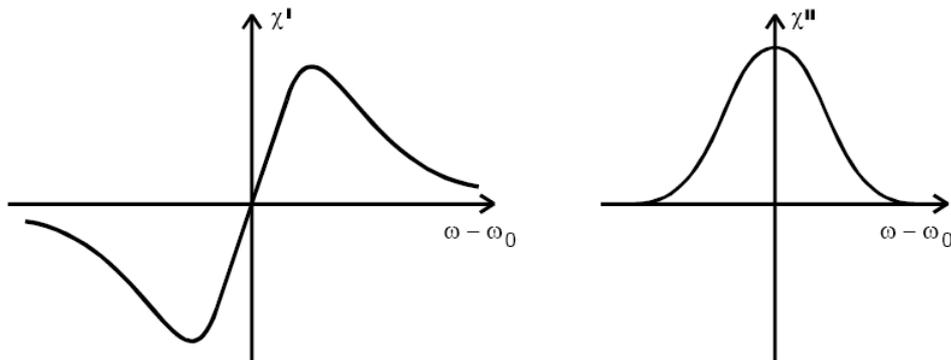
$$N = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (2.21)$$

berechnen, wobei  $\mu_0$  die Induktionskonstante ist. Analog zu (2.20) lässt sich eine Gleichung für die Leitungsabsorption der Probe am Maximum  $\omega = \omega_0$  aufstellen:

$$N(\omega_0) = \frac{\omega_0 \gamma M_0 T_2 B_1^2}{\mu_0 (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)} \quad (2.22)$$

## 2.4 Brechnung der Suszeptibilität der Probe in Resonanznähe

Wird die Quermagnetisierung  $\vec{M}$  in zwei Teile  $\vec{M}_x$  und  $\vec{M}_y$  zerlegt, deren einer Teil in Phase mit  $\vec{B}_1(t)$  und der andere um  $\pi/2$  verschoben läuft. Diese Aufspaltung der Magnetisierung legt nahe, dass ebenso die Suszeptibilität der Probe in zwei Anteile aufgespalten wird.



**Abbildung 2.3:** Abhängigkeit des Dispersionsanteils  $\chi'$  und des Absorptionsanteils  $\chi''$  der Suszeptibilitäten von der Frequenz  $\omega$  des eingestrahlten Magnetfeldes  $B_1$

Hierbei sei  $\chi'$  der reale, mit dem hochfrequenzfeld in Phase (Dispersionsteil) und  $\chi''$  der imaginäre, um  $\pi/2$  verschobene Teil (Absorptionsteil), es gilt also:

$$\chi = \chi' + j\chi'' \quad (2.23)$$

Weiter folgt aus der allgemeinen Definition  $\vec{M} = \chi\vec{B}$  mit der statischen Suszeptibilität  $\chi_0 = M_z/B_0$ :

$$\chi'(\omega) = \chi_0 \frac{\omega_0(\omega_0 - \omega)T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.24)$$

$$\chi''(\omega) = \chi_0 \frac{\omega_0 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.25)$$

Der Verlauf der beiden Größen in Abhängigkeit von  $\omega$  ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Zwischen dem Absorptionsteil und der absorbierten Leistung  $N$  existiert zusätzlich der enge Zusammenhang:

$$N(\omega) = \frac{1}{\mu_0} \omega B_1^2 \chi''(\omega) \quad (2.26)$$

## 2.5 Der Einfluss der Kerndipolfelder auf das Kernspin- resonanz-Signal

Im gegensatz zu Gasen und Flüssigkeiten, wo sich der Einfluss herausmittelt, muss bei Festkörpern zusätzlich zum äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  noch der Einfluss von lokalen Feldern  $\vec{B}_{loc}$  berücksichtigt werden. Diese werden durch die magnetischen Momente der Nachbarkerne erzeugt.

### 2.5.1 Das Zweispinsystem

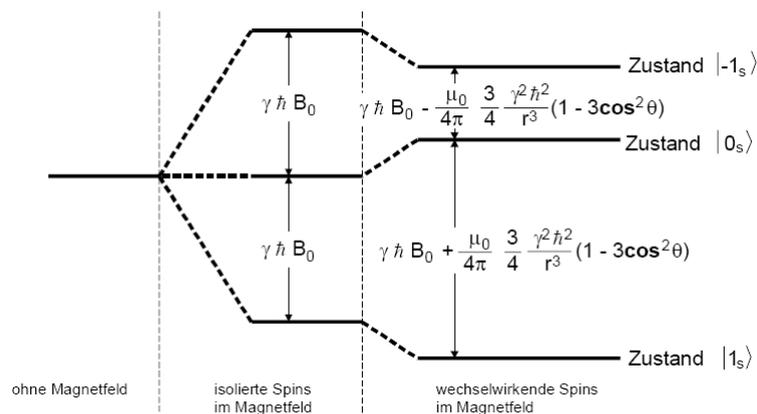
Im Zweispinsystem werden die magnetischen Dipole jeweils paarweise zusammengefasst, wobei der Abstand der Dipolpaare untereinander groß gegen den Paarabstand ist und somit praktisch keine Wirkung hat. Mit Zurhilfenahme der quantenmechanischen Störungsrechnung erster Ordnung lässt sich ein Hamilton-Operator finden, für den es drei symmetrische und eine asymmetrische Wellenfunktion gibt. Da praktisch nur Übergänge zwischen jeweils symmetrischen Zuständen möglich sind ergeben sich drei Energieeigenwerte

$$E_1 = -\gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.27)$$

$$E_0 = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.28)$$

$$E_{-1} = \gamma\hbar B_0 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.29)$$

Wobei mit r der Abstand zwischen den beiden Dipolen und  $\theta$  den Winkel zwischen r und z-Achse bezeichnet wird. Hiermit erhält man die in Abbildung 2.4 dargestellte Aufspaltung der Energieniveaus.



**Abbildung 2.4:** Energieniveauschema für ein Zweispin-System im Magnetfeld

In diesem System treten nun zwei Übergänge auf mit den Frequenzen:

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} - \frac{3\mu_0\gamma^2\hbar}{32\pi^2r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.30)$$

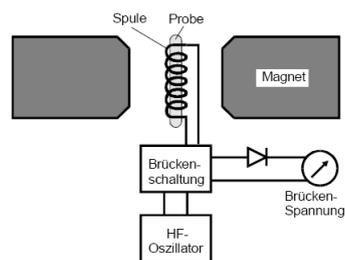
$$\nu_2 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} + \frac{3\mu_0\gamma^2\hbar}{32\pi^2r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.31)$$

Durch (2.30) und (2.31) lässt sich nun die Lage der Verbindungsgeraden und ihr Abstand der beiden paarbildenden Momente experimentell bestimmen.

## 3 Experimentelles Vorgehen

### 3.1 Prinzipieller Aufbau eines Kernspinresonanz-Spektrometers

Da bei Zimmertemperatur  $\Delta E \ll kT$  unterscheiden sich die Besetzungszahlen der beiden Zustände nur gering und das obere Energieniveau wird schnell gestättigt. Es kann also keine Absorption mehr beobachtet werden, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass die von den Kernen aufgenommene Energie laufend wieder an die Umgebung abgegeben wird (Relaxation). Da gewöhnlich nur eine sehr geringe Relaxationsrate erreicht wird, ist auch das Absorptionssignal nur schwach ausgeprägt und eine hochempfindliche Apparatur ist erforderlich. Ein solcher benötigter Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. In diesem Aufbau befindet sich die Probe in einem homogenen Magnetfeld, erzeugt durch zwei Elektromagneten, und ist zusätzlich noch in eine Spule gewickelt die von einem Hochfrequenzgenerator gespeist wird. Das Hochfrequenzfeld induziert Übergänge in der Probe und die dadurch entstehende makroskopische Änderung der Magnetisierung bewirkt eine Variation der Induktivität und des Widerstandes der Spule. Durch eine Brückenschaltung kann diese Variation gemessen werden.

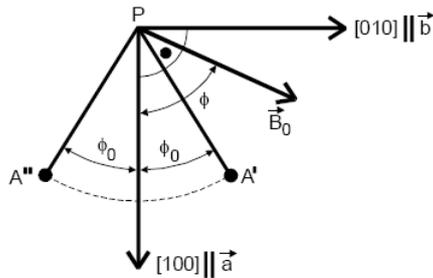


**Abbildung 3.1:** Prinzipieller Aufbau eines Kernspinresonanz-Spektrometers

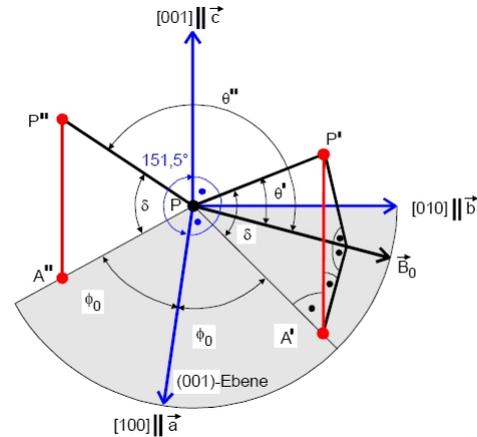
### 3.2 Beschreibung eines Beispiels für ein Zweispinsystem

Die hier verwendete Probe  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , Gips-Einkristall (Marienglas) stellt ein Zweispinsystem dar, da der Abstand der Protonen eines Kristallwassermoleküls klein gegenüber der Gitterkonstante ist. Für den hier durchgeführten Versuch ist sie besonders geeignet, da sie keine paramagnetischen Ionen enthält und die Protonen des Kristallwassers die einzigen Kerne mit nicht-verschwindendem Spin sind. Gips kristallisiert zu einer monoklinen Kristallstruktur mit einer Elementarzelle aus 4 Molekülen  $CaSO_4$  und 8 Kristallwassermolekülen. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 10,47 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,15 \text{ \AA}$  und  $c = 6,15 \text{ \AA}$ , wobei die Achsen  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  sowie  $\vec{c}$  und  $\vec{b}$  senkrecht aufeinander stehen und  $\vec{a}$  und  $\vec{c}$  einen Winkel von  $151,5^\circ$  einschließen. Weiter existieren genau 2 Lagen von Verbindungslinien zwischen den Protonenpaaren (in Abbildung 3.2

P-P' und P-P'' genannt) relativ zu den Achsen der Elementarzelle und je 4 von den 8 Wassermolekülen gehören zu jeder Richtung.



**Abbildung 3.2:** Darstellung der (001)-Ebene im Gipskristall zur Veranschaulichung des Winkels  $\phi$



**Abbildung 3.3:** Lage der Dipolpaare relativ zu den Kristall-Achsen im Gipskristall

Wird nun ein äußeres Magnetfeld in der durch  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  aufgespannten (001)-Ebene angelegt, dann existieren genau zwei Winkel (in Abbildung 3.3  $\theta'$  und  $\theta''$ ) zwischen den Proton-Proton-Richtungen. Aus (2.30) und (2.31) folgt dann, dass im allgemeinen Fall 4 Resonanzlinien beim Gips auftreten müssen. Diese Winkel lassen sich allerdings nicht unmittelbar messen, allerdings ist der Kristall leicht parallel zur (010)-Ebene zu spalten. Daher führt man die Winkel  $\phi$  (Winkel zwischen der Feldrichtung und der [100]-Richtung),  $\phi_0 = 54,5^\circ$  (Winkel zwischen der Projektion der Proton-Proton-Richtungen in die (001)-Ebene und der [100]-Richtung) sowie  $\delta$  (Winkel zwischen der Proton-Proton-Richtung und ihrer Projektion in die (001)-Ebene) ein. Aus Abbildung 3.3 lassen sich damit folgende Beziehungen ableiten:

$$\cos \theta' = \cos \delta \cos(\phi - \phi_0) \quad (3.1)$$

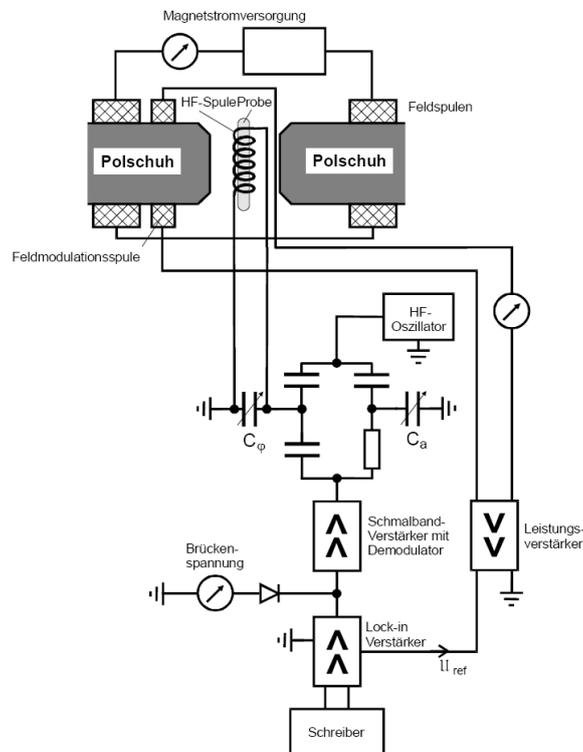
$$\cos \theta'' = \cos \delta \cos(\phi + \phi_0) \quad (3.2)$$

Durch eine Messreihe der Resonanzstelle  $\nu$  in Abhängigkeit vom Winkel  $\phi$  lassen sich daraus die gesuchten Größen errechnen.

### 3.3 Versuchsaufbau

Die benutzte Apparatur ist in Abbildung 3.4 skizziert.

Die Probe befindet sich zwischen zwei Polschuhen innerhalb einer Hochfrequenzspule. Die Spule ist an einer Doppel-T-Brücke zusammenschaltet durch welche die Empfindlichkeit der Messapparatur wesentlich erhöht wird und der Dispersions- vom Absorptionsanteil getrennt werden kann, indem man über den Drehkondensator  $C_\varphi$  oder  $C_a$  die Phase bzw. die Amplitude wie gewollt verstimmt. Die gemessenen Spannungen sind dem Betrag nach sehr klein, wodurch man das Signal-Stör-Verhältnis verbessern muss. Hierzu wird ein Lock-in-Verstärker genutzt der eine Bandbreite von weniger als 1Hz bei einer Mittenfrequenz von 20MHz erreichen kann. Hierzu wird die Spannung mit einer Referenzspannung über eine Feldmodulationsspule moduliert so dass das Magnetfeld eine zeitlich abhängige Form erhält. Zur Messung wird nun die Spannung mit einem konventionellen Schmalbandverstärker verstärkt und anschließend auf einen Demodulator gegeben.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der gesamten Messapparatur

Dieses Signal wird nun auf den Lock-in-Verstärker gegeben, welcher die Spannung in eine Gleichspannung umwandelt und diese an den angeschlossenen Xt-Scheiber weiter gibt. Der Schreiber zeichnet nun die Spannung auf, die proportional zur Ableitung der Resonanzspannung nach der Flussdichte ist. Durch Integration der Schreiberdaten lässt sich die tatsächliche Resonanzkurve ermitteln.

### 3.4 Bedienung der Apparatur

Zu Beginn der Messung wird als erste Probe eine mit  $Cu^{2+}$ -Ionen versetzte Wasserprobe in die Apparatur eingelegt. Vor jeder Messung wird die Brückenspannung auf null abgeglichen und anschließend mit Hilfe des Amplitudenreglers immer gleich fein verstimmt. Anschließend wird das Resonanzsignal gesucht und die Kurve des Xt-Schreibers aufgenommen. Mit Hilfe mehrerer Messungen der Resonanzsignale der Wasserprobe lässt sich später eine Eichung der Messung durchführen. Nach der Eichmessung wird der selbe Messvorgang für 7 verschiedene Winkeleinstellungen des Gipskristalls durchgeführt. Aufgrund der geringeren Protonenzahl im Gipskristall ist mit einer erheblich kleineren Signalspannung zu rechnen.

## 4 Auswertung

### 4.1 Kalibrierung des B-Feldes

Um der Position auf der x-Achse des Xt-Schreibers eine magnetische Flussdichte  $B$  zuzuordnen, muss die Achse geeicht werden. Dies wird mit Hilfe der Daten aus den sechs Messungen der Resonanzkurven der  $Cu^{2+}$ -Ionen-Wasserprobe verwirklicht. Die Tabelle 4.1 fasst die gemessenen Daten zusammen:

$\nu$ [MHz]	$B_0$ [T]	$I_{start}$ [A]	$I_{ende}$ [A]	$x_{start}$ [cm]	$x_{ende}$ [cm]	$I_{reso}$ [A]	$x_{reso}$ [cm]
19,95	0,4686	0,00	4,44	0	13,3	2,80	8,4
19,98	0,4693	2,50	6,40	0	11,9	4,86	7,2
20,01	0,4700	5,40	7,41	0	6,1	6,36	2,9
20,03	0,4705	6,40	8,07	0	5,0	7,37	2,9
20,05	0,4709	7,20	9,09	0	5,6	7,98	2,3
20,08	0,4716	7,90	9,76	0	5,5	8,85	2,8

**Tabelle 4.1:** Messwerte zur Kalibrierung des B-Feldes

hierbei wurde die Umrechnung von  $\nu$  in magnetische Flussdichte mit (2.9) bewerkstelligt.  $I_{start}$  und  $I_{ende}$  geben jeweils in Ampere den Start- und Endpunkt des Sweep-Potentiometers an und  $x_{start}$  und  $x_{ende}$  in Zentimeter den Start- und Endpunkt auf dem Papier des Xt-Schreibers für die entsprechende Kurve. Der Wert  $x_{reso}$  in Zentimeter ist der gemessene Nulldurchgang der Kurve, also der Resonanzpunkt. Die Stromstärke jedes einzelnen Resonanzpunktes berechnet sich nach

$$I_{reso} = \frac{(I_{ende} - I_{start})x_{reso}}{x_{ende}} + I_{ende}[A] \quad (4.1)$$

Mittels linearer Regression der Form

$$B_0 = m \cdot I_{reso} + b \quad (4.2)$$

lässt sich der Strom  $I_{reso}$  in das Magnetfeld  $B_0$  umrechnen:

$$B = (0,00048 \pm 0,00004) \frac{T}{A} \cdot I + (0,46707 \pm 0,00026)T \quad (4.3)$$

Zur Umrechnung der gemessenen Längendifferenz  $x_{ende}$  ist in Tabelle 4.2 der Proportionalitätsfaktor  $l[A/cm] = (I_{ende} - I_{start})/x_{ende}$  der Länge zur Stromstärke berechnet:

$\nu[MHz]$	$l[A/cm]$
19,95	0,334
19,98	0,328
20,01	0,330
20,03	0,334
20,05	0,338
20,08	0,338
$\bar{l}$	0,334
$\sigma_{\bar{l}}$	0,004

**Tabelle 4.2:** Bestimmung des Proportionalitätsfaktors  $l$

Nun lässt sich eine Längendifferenz  $\Delta x$  in ein B-Feld umrechnen mit

$$\Delta B[T] = m[T/A] \cdot l[A/cm] \cdot \Delta x[cm] \quad (4.4)$$

Abbildung 4.1

## 4.2 Bestimmung der Aufspaltung der Resonanzlinien

Zur Bestimmung der Aufspaltung der Resonanzlinien, wurde bei der Frequenz von  $\mu = 20,01MHz$  eine Messung des Gips-Einkristalls bei verschiedenen eingestellten Winkeln durchgeführt. Bei jeder Resonanz zeichnet der Xt-Schreiber einen Nulldurchgang auf. Durch Kombination von (2.9), (2.30), (2.31) sowie (3.1) und (3.2) erhält man die Gleichungen

$$B_{11} = B_0 - \frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{16\pi r'^3} (1 - 3\cos^2\delta \cos^2(\phi - \phi_0)) \quad (4.5)$$

$$B_{12} = B_0 + \frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{16\pi r'^3} (1 - 3\cos^2\delta \cos^2(\phi - \phi_0)) \quad (4.6)$$

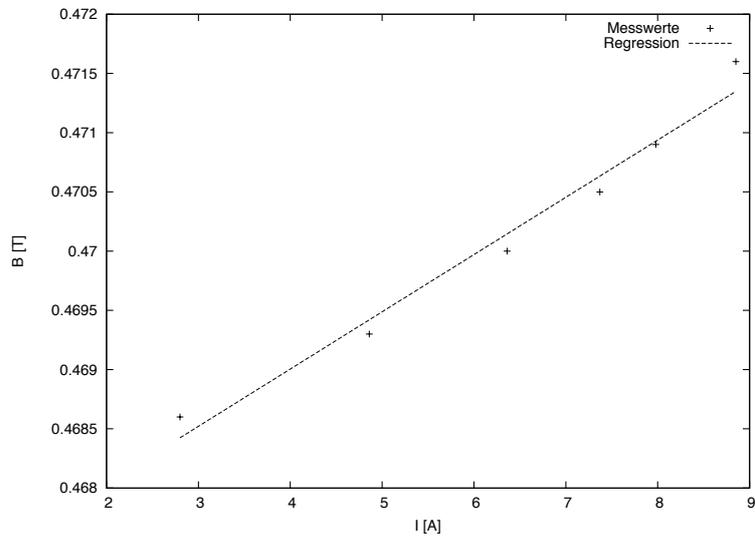
$$B_{21} = B_0 - \frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{16\pi r'^3} (1 - 3\cos^2\delta \cos^2(\phi + \phi_0)) \quad (4.7)$$

$$B_{22} = B_0 + \frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{16\pi r'^3} (1 - 3\cos^2\delta \cos^2(\phi + \phi_0)) \quad (4.8)$$

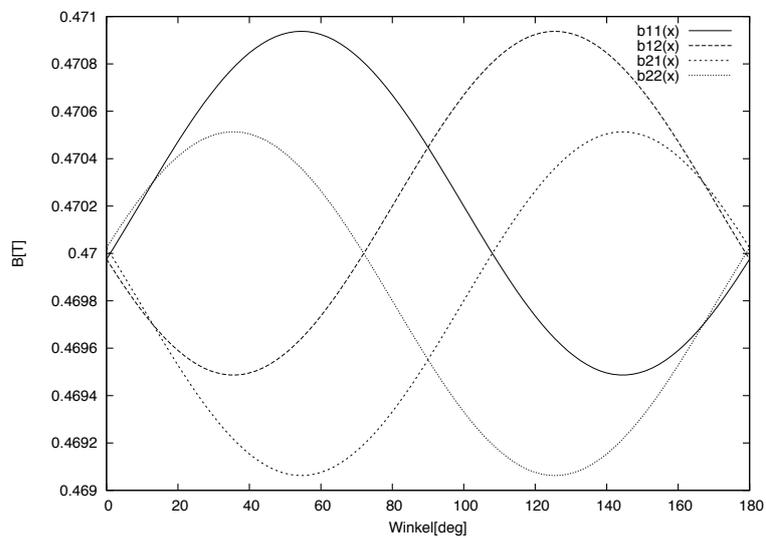
Zur besseren Verdeutlichung sind die 4 Graphen in Abbildung 4.2 dargestellt

In der Abbildung wird außerdem deutlich, dass bei  $\phi=0^\circ$  keine, sowie bei  $\phi=90^\circ$  nur eine Energieaufspaltung auftritt. Bildet man jeweils die Differenzen der Gleichungen, so erhält man die jeweiligen Energieaufspaltungen

**Kernresonanzspektroskopie an Hydraten**



**Abbildung 4.1:**  $B_0$  gegen  $I_{reso}$  aufgetragen zur Eichung der B-Achse mit der Regressionsgeraden



**Abbildung 4.2:** Darstellung der magnetischen Flussdichte in Abhängigkeit vom Messwinkel

## Kernresonanzspektroskopie an Hydraten

$$B_{11} - B_{12} = \Delta B' = \frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{8\pi r'^3} (1 - 3\cos^2\delta \cos^2(\phi - \phi_0)) \quad (4.9)$$

$$B_{21} - B_{22} = \Delta B'' = \frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{8\pi r'^3} (1 - 3\cos^2\delta \cos^2(\phi + \phi_0)) \quad (4.10)$$

Aus den aufgenommenen Daten des Xt-Schreibers lassen sich die Werte der Tabelle 4.3 ablesen.

$\phi [^\circ]$	$x_{start} [cm]$	$x_{ende} [cm]$	$I_{start} [A]$	$I_{ende} [A]$	$x_{null} [cm]$	$I_{null} [A]$
0	0	26,0	0	9,36	16,5	3,420
20	0	29,3	0	9,71	16,8	4,142
20	0	29,3	0	9,71	20,7	2,850
30	0	28,8	0	9,65	13,9	4,993
30	0	28,8	0	9,65	15,3	4,523
30	0	28,8	0	9,65	21,0	2,614
30	0	28,8	0	9,65	22,0	2,278
50	0	29,9	0	10,00	12,1	5,953
50	0	29,9	0	10,00	16,2	4,582
50	0	29,9	0	10,00	21,0	2,977
50	0	29,9	0	10,00	23,5	2,140
72	0	30,0	0	10,00	12,8	5,733
72	0	30,0	0	10,00	18,7	3,767
72	0	30,0	0	10,00	23,4	2,200
80	0	28,1	0	9,71	14,0	4,872
80	0	28,1	0	9,71	18,9	3,179
80	0	28,1	0	9,71	22,8	1,831
90	0	29,6	0	10,00	16,0	4,595
90	0	29,6	0	10,00	21,5	2,736

**Tabelle 4.3:** Messwerte zur Kalibrierung des B-Feldes

Der Wert der Stromstärke des Nulldurchgangs berechnet sich gemäß

$$I_{null} = -I_{ende} \cdot x_{null}/x_{ende} + I_{ende}. \quad (4.11)$$

Daraus ergeben sich direkt die Übergänge in Tabelle 4.4.

Hierbei ist  $\Delta I$  jeweils die Differenz der Stromstärke des Überganges und  $\Delta B = \Delta I \cdot m$  die magnetische Flussdichte der Linienaufspaltung. Der Fehler  $\sigma_{\Delta B}$  ergibt sich nach

## Kernresonanzspektroskopie an Hydraten

$\phi [^\circ]$	$\Delta I' [A]$	$\Delta B' [mT]$	$\sigma_{\Delta B'} [mT]$	$\Delta I''$	$\sigma_{\Delta B''} [mT]$	$\Delta B'' [mT]$
20	1,292	0,620	0,052	1,292	0,620	0,052
30	2,714	1,303	0,110	1,910	0,917	0,077
50	3,813	1,830	0,154	1,605	0,771	0,065
72	3,533	1,696	0,143	-	-	-
80	3,041	1,460	0,123	-	-	-
90	1,858	0,892	0,075	1,858	0,892	0,075

Tabelle 4.4: Übergänge  $\Delta B$  in Abhängigkeit vom Winkel

$$\sigma_{\Delta B} = \Delta B \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_n}{n}\right)^2} \quad (4.12)$$

### 4.3 Berechnung des Winkels $\delta$

Zur Bestimmung des Winkels  $\delta$  zwischen der Proton-Proton-Achse und ihrer Projektion in die (001)-Ebene (siehe Abbildung 3.3) wird der letzte Summand von (2.31) ( $1-3\cos^2\theta$ ) genutzt und Null gesetzt, da sich bei  $\phi + \phi_0 = 53,5^\circ$  keine Aufspaltung ergibt. Löst man dies auf ergibt sich

$$\cos^2\theta = \frac{1}{3} \quad (4.13)$$

Setzt man nun (4.13) in (3.2) ein ergibt sich

$$\sqrt{\frac{1}{3}} = \cos\delta \cos(\phi + \phi_0) \Leftrightarrow \cos\delta = \frac{1}{\sqrt{3} \cos 53,5^\circ} \quad (4.14)$$

$$\delta = 13,9216^\circ \quad (4.15)$$

### 4.4 Bestimmung des Abstandes $r$ der beiden Protonen eines Kristallmoleküls

Werden nun die beiden Gleichungen (4.9) und (4.10) nach dem Abstand  $r$  der beiden Protonen des Protonenpaares umgestellt, ergeben sich:

$$r' = \sqrt[3]{\frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{8\Delta B'\pi}(1-3\cos^2\delta\cos^2(\phi-\phi_0))} \quad (4.16)$$

$$r'' = \sqrt[3]{\frac{3\mu_0\gamma_p\hbar}{8\Delta B''\pi}(1-3\cos^2\delta\cos^2(\phi+\phi_0))} \quad (4.17)$$

mit den bisher errechneten Werten, lässt sich damit der Protonenabstand berechnen. Hierzu muss zuerst jeweils der Winkel  $\theta$  berechnet werden über

$$\theta = \arccos(\cos \delta \cdot \cos(\phi - \phi_0)) \quad (4.18)$$

weiter berechnet sich der Fehler von r nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung zu

$$\sigma_r = \frac{1}{3} r \sigma_{\Delta B} \quad (4.19)$$

Die resultierenden Werte sind in der Tabelle 4.5 aufgelistet

$\phi$ [°]	$\theta'$ [°]	$\Delta B'$ [mT]	$r'$ [nm]	$\sigma_{r'}$ [nm]	$\theta''$ [°]	$\Delta B''$ [mT]	$r''$ [nm]	$\sigma_{r''}$ [nm]
20	36,878	0,620	18,44	0,3211	74,966	0,620	17,59	0,3063
30	27,965	1,303	16,33	0,5969	84,662	0,917	16,50	0,4246
50	14,618	1,830	16,11	0,8275	104,065	0,771	16,53	0,3575
72	22,226	1,696	15,77	0,7504	125,264	-	-	-
80	28,828	1,460	15,57	0,6378	132,869	-	-	-
90	37,796	0,892	16,06	0,4020	142,204	0,892	16,06	0,4020

**Tabelle 4.5:** Protonenabstand in Abhängigkeit von der Linienaufspaltung

Der Mittelwert des Protonenabstandes r berechnet sich damit zu  $(16,50 \pm 0,8775)$ nm.

## 4.5 Fehlerbetrachtung

Die berechneten Protonenabstände ergeben einen Mittelwert von 16,50nm mit einem 5,32%igem Fehler. Mögliche Fehlerquellen sind die ungenaue Bestimmung des exakten Nulldurchgangs durch die großen Schwankungen des Xt-Schreibers, ein ungenaues Einstellen des Winkels  $\theta$  für die Probe sowie Inhomogenitäten des Magnetfeldes. Der Literaturwert liegt bei 15,8nm und somit weicht der experimentell gemessene Wert um 4,2% davon ab.