

Dieses Dokument wurde von **Christian Buth** erstellt.

Es ist auf meinen Internetseiten unter

<http://www.Christian.Buth.mysite.de>

frei erhältlich.

Sollten Sie Probleme mit der Anzeige haben oder einen

Fehler entdecken, wenden Sie sich bitte an

cbuth@ix.urz.uni-heidelberg.de .

© 2000 Christian Buth. Dieser Text ist nach allen nationalen und internationalen Regeln urheberrechtlich geschützt. Das Verändern und anschließende Veröffentlichen unter meinem Namen ist verboten – auch auszugsweise. Das Veröffentlichen und Verbreiten unter einem anderen als meinem Namen ist nicht erlaubt. Das Dokument kann für nichtkommerzielle Zwecke aber hemmungslos verbreitet und kopiert werden, sofern es unverändert bleibt. Kommerzielle Nutzung jeglicher Art – auch auszugsweise – ist nur nach Rücksprache gestattet.

1 Auswertung

1.1 B-Feld

Für ein zirkular polarisiertes Magnetfeld gilt für den Drehwinkel nach einem t_p langen HF-Puls: $\alpha = \gamma_I \cdot B_1 \cdot t_p$. Hier wird allerdings mit einem linear polarisierten Feld gearbeitet, welches sich aus 2 zirkular polarisierten Felder zusammensetzen läßt. Dabei trägt allerdings nur eines der beiden zirkular polarisierten Felder zur Drehung bei. Also gilt hier:

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot \gamma_I \cdot B_1 \cdot t_p \quad (1)$$

Daraus folgt mit $t_{90^\circ} = (2,26 \pm 0,09)\mu s$ und $t_{180^\circ} = (2,86 \pm 0,27)\mu s$

$$B_1 = \frac{2 \cdot \alpha}{\gamma_I \cdot t_p} = (6,7 \pm 1,5)mT \quad (2)$$

1.2 Spin—Spin Relaxationszeiten

Bei zwei verschiedenen Proben P1 und P3 wurden zunächst jeweils Messungen des Kernspinechos durchgeführt. Aus dem exponentiellen Abfall der Amplituden des Echos wurde die Relaxationszeit T_2 der Spin—Spin - WW bestimmt. Für Probe 1 (wäßrige CuSO_4 Lösung) ergab sich hier:

$$T_{2,P1} = \frac{1}{0,056 \pm 0,012}ms = (18 \pm 4)ms \quad (3)$$

Und für Probe 3 (stark verdünnte wäßrige CuSO_4 Lösung):

$$T_{2,P3} = \frac{1}{0,038 \pm 0,003}ms = (26 \pm 2)ms \quad (4)$$

Für die gleichen Proben wurden nun noch einmal die Spin—Spin Relaxationszeiten bestimmt. Diesmal mit Hilfe der Carr—Purcell - Folge. Diese Folge hat den Vorteil, daß Diffusionseffekte keine Auswirkungen auf die Relaxationszeit mehr haben. Bei Probe 1 ergab sich nun für die Relaxationszeit T_2 :

$$T_{2,P1} = \frac{1}{0,033 \pm 0,002}ms = (30 \pm 2)ms \quad (5)$$

Und bei Probe 3:

$$T_{2,P3} = \frac{1}{0,0048 \pm 0,0001}ms = (208 \pm 4)ms \quad (6)$$

1.3 Spin—Gitter Relaxationszeit

Weiter wurde für die beiden Proben (Probe 1 und Probe 3) die Spin—Gitter Relaxationszeit T_1 bestimmt. Hierfür wurde zunächst ein 180° Impuls und dann ein 90° Leseimpuls erzeugt. Hier ergibt sich für Probe 1: $T_{1,P1} = (46,4 \pm 0,6)ms$ und für Probe 3: $T_{1,P3} = (690 \pm 79)ms$.

1.4 Flüssigkeitsspektren

Aus den von uns aufgenommenen Flüssigkeitsspektren ergibt sich für die Linienaufspaltungen und die Amplitudenverhältnisse Tabelle 1. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, welche Probe welche der gesuchten Stoffe enthält.

Probe	Amplituden- verhältnis	Protonen- verhältnis	$\Delta\nu_1$ [Hz]	$\Delta\nu_2$ [Hz]	σ_1 [ppm]	σ_2 [ppm]
B	0,569	2:3	100	142	5	7,1
C	0,449	1:3	202	232	10,2	11,2
D	0,959	1	N/A	N/A	N/A	N/A
E	1,43	5:3	146	102	7,3	5,1

Tabelle 1: Flüssigkeitsspektren

Probe	Stoff
A	Fluoroacetone
B	p-Xylol
C	Essigsäure
D	Fluoroacetonitril
E	Toluol

Tabelle 2: Stoffzuordnung

Die Stoffe wurden über das Protonenverhältnis in den verschiedenen Molekülstrukturen den Proben zugeordnet. Das Protonenverhältnis sollte mit den Amplitudenhöhen der Peaks übereinstimmen. Da dies nicht bei allen Proben der Fall war wurden die Proben so zugeordnet, daß die Abweichungen insgesamt am geringsten waren. Leider war die Zuordnung über die chemische Verschiebung nicht einwandfrei möglich, so daß auf die erstgenannte Methode zurückgegriffen werden mußte.

Der Stoff A, der in Tabelle 1 nicht auftaucht war der einzige, bei dem in der Probe mit TMS 4 Linien auftraten, die zugehörige Substanz ist folglich Fluoroacetone.

Aus dem Abstand der 2 Peaks in Probe D kann man über Gleichung 7 die Kopplungskonstante zu $J_{12} = (2,92 \pm 0.13) \cdot 10^{-32} J$ bestimmen.

$$J_{12} = h \cdot \Delta\nu \quad (7)$$

1.5 Einkristallspektren

Als letzter Versuchsteil wurden die Einkristallspektren eines $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalls bestimmt, woraus der Dipol—Dipol - Wechselwirkungstensor der

Protonen des Kristallwassers bestimmt wurden. Für jeden der 3 Kristalle wurden die Meßwerte mit Gleichung 8 gefittet.

$$y = a + b \cdot \sin(2x) + c \cdot \cos(2x) \quad (8)$$

Nach Anpassen der Anschlußstellen der 3 Kristalle ergeben sich die in Tabelle 3 aufgeführten Werte für a, b, c .

Kristall	a	b	c
ξ	$7,8 \pm 0,6$	$-217,7 \pm 0,8$	$-11,0 \pm 0,8$
ζ	$-22,6 \pm 0,6$	$186,7 \pm 0,8$	$7,4 \pm 0,8$
η	$6,2 \pm 0,6$	$204,1 \pm 0,8$	$-31,2 \pm 0,8$

Tabelle 3: Koeffizienten

Daraus ergibt sich dann für die Eigenwerte folgendes:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -204,4 \\ \lambda_2 &= 404,9 \\ \lambda_3 &= -209,1 \end{aligned}$$

Und für die Eigenvektoren:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= (0,84; -0,43; -0,34) \\ \chi_2 &= (0,54; 0,57; 0,62) \\ \chi_3 &= (-0,07; -0,7; -0,71) \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für den Abstand r : mit

$$D_{zz,LS} = \frac{2}{3} \frac{h}{C} D_{zz} k = \frac{32\pi^3 k}{3h\mu_0\gamma_I^2} D_{zz} = \frac{-2}{r^3} \quad (9)$$

$$\text{und } k = 206,25 s^{-1}, \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js, \gamma_I = 2,6752 \cdot 10^8 \frac{Am^2}{Js}$$

Der Fehler von $|r|$ wurde über die Bedingung abgeschätzt, daß die Matrix spurfrei sein sollte, d.h. $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$. Da dies nicht ganz der Fall war, ergibt sich eine Ungenauigkeit für $\lambda_3 = D_{zz}$ und damit dann auch für $|r|$.

$$|r| = (1,63 \pm 0,01) \cdot 10^{-10} m = (0,163 \pm 0,001) nm \quad (10)$$

Die Richtung von r entspricht somit der des zugehörigen Eigenvektors $\chi_2 = (0,54; 0,57; 0,62)$. Dieser Vektor steht nach (11) senkrecht auf dem Vektor b , Der Winkel zwischen r und der a -Achse beträgt 145° . (Vergleiche Gleichung (12))

$$\cos \alpha_b = \frac{b \cdot \chi_2}{|b||\chi_2|} = 0,02901 \quad (11)$$

$$\cos \alpha_a = \frac{a \cdot \chi_2}{|a||\chi_2|} = -0,8232 \quad (12)$$

2 Zusammenfassung und kritische Diskussion

Es sollten Methoden der Kernresonanzspektroskopie eingesetzt werden, um folgende Dinge zu bestimmen:

- Spin - Spin - Relaxationszeit
- Spin - Gitter - Relaxationszeit
- Flüssigkeitsspektren von 5 Proben, diesen Proben gegebene chemische Verbindungen zuordnen
- Dipol - Dipol - Wechselwirkungstensor eines Einkristalls

Eine große Schwierigkeit bestand bei den ersten 2 Aufgaben darin, daß das Magnetfeld sehr genau in Resonanz zu bringen war. Aufgrund von ständigen Temperaturschwankungen und dadurch bedingte Änderungen in der Ausdehnung des gesamten Aufbaus änderte sich dieses jedoch ununterbrochen, so daß eigentlich ununterbrochen nachjustiert werden mußte und es nicht möglich war, eine Messung wirklich in Resonanz durchzuführen. Diese Temperaturschwankungen lassen sich vermutlich nur dadurch vermeiden, daß man die Apparatur in einen klimatisierten Raum bringt, so daß immer die gleiche Temperatur herrscht.

An der Messung der Spin—Spin Wechselwirkungsrelaxationszeit läßt sich gut erkennen, wie stark die Diffusionseffekte bei der stark verdünnten wäßrigen CuSO_4 waren.

Bei den Flüssigkeitsspektren war es leider nicht unbedingt möglich, die Substanzen über die chemische Verschiebung zuzuordnen, zumal bei einer Probe die Referenzlinie von TMS leider nicht zu erkennen war. Möglich war die eindeutige Zuordnung jedoch über das Amplitudenverhältnis, welches dem Protonenzahlverhältnis in den einzelnen Molekülgruppen entspricht.

Weniger problematisch war der letzte Versuchsteil, die Einkristallspektren. Hier muß die Messung außerhalb der Resonanz aufgenommen werden, wodurch die ununterbrochen Drift des Magnetfeldes nicht mehr so stark ins Gewicht fiel. Erwartungsgemäß wurden hier auch recht schöne Ergebnisse erzielt.