

# Hoch auflösende zweidimensionale SEEING-NMR an Aluminium- und Kupfer-Systemen verschiedener Geometrien

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemikerin

Kathrin Hesse

aus Dortmund

Referent: Priv.-Doz. Dr. G. Neue

Koreferent: Prof. Dr. A. Geiger

Tag der mündlichen Prüfung: 14.08.2002



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Neue

in der Zeit vom Januar 1995 bis Februar 2002  
am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
der Universität Dortmund angefertigt.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Neue für die interessante Themenstellung sowie für seine stete Bereitschaft für wertvolle Diskussionen und sinnvolle Anregungen.

Herrn Prof. Dr. A. Geiger (Physikalische Chemie IIa) danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg für die Aufnahme am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. U. Clausen (Fraunhofer IML), Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. M. Spiteller (INFU) und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. R. Jünemann (FLW) danke ich herzlich für ihre Unterstützung.

Allen Mitarbeitern der Abteilung ELOG (IML), des INFU's, der Lehrstühle FLW und PCII sowie der Arbeitsgruppe Neue bin ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute fruchtbare Zusammenarbeit dankbar. Allen voran möchte ich Herrn Dipl.-Inform. R. Nagel und Herrn Dr. A. Radtke für ihre Hilfsbereitschaft, die konstruktiven Beiträge und Hinweise danken.

Gedankt sei Herrn Dipl.-Ing.(FH) U. Westmeier, der mir nach meinen Problemstellungen immer neue Schichtproben ad hoc herstellte, Herrn Dipl.-Ing. M. Bußmann, der mir die theoretischen Aspekte des Beschichtens näher brachte, Frau Dipl.-Ing.(FH) L. Reisch für die Schicht-REM-Aufnahmen und Frau C. Zweig für die Pulver- sowie Folien-REM-Aufnahmen.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Mutter, meinen beiden Brüdern, Frau Dr. M. Gräfen, Herrn Dipl.-Ing. T. Löhl, Herrn Dipl.-Ing. P. Meyer und Herrn Dr. B. Naffin, die durch ihre große Geduld, ihr Verständnis und ihre freundliche Anteilnahme wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.



**Probleme sind nicht da,  
um gelöst zu werden,  
sie sind lediglich die Pole,  
zwischen denen sich die für's Leben  
notwendige Spannung erzeugt.**

**(Hermann Hesse)**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen zur NMR</b>	<b>3</b>
2.1. Die Theorie der kernmagnetischen Resonanz . . . . .	3
2.2. Das Prinzip der Ortsauflösung . . . . .	10
2.3. Das SEEING-NMR-Verfahren . . . . .	12
<b>3. Theorie zur Berechnung der Feldverteilung in Metallen</b>	<b>19</b>
3.1. Die Maxwellschen Gleichungen . . . . .	19
3.2. Die Folie . . . . .	22
3.3. Das Mehrschichtsystem . . . . .	25
3.4. Der Vollzylinder . . . . .	35
3.5. Die Kugel . . . . .	37
3.6. Feldinhomogenität der NMR-Spule . . . . .	42
<b>4. Verwendete Probensubstanzen</b>	<b>45</b>
4.1. Metallbedampfte Folien . . . . .	46
4.2. Metallische Mehrschichtsysteme . . . . .	47
4.2.1. Allgemeines zur Herstellung der Mehrschichtsysteme . . . . .	48
4.2.2. Das fünfschichtige Kupfer-Titan-System . . . . .	50
4.2.3. Das sechsschichtige Kupfer-Platin-System . . . . .	52
4.2.4. Das siebenschichtige Kupfer-Aluminium-System . . . . .	54
4.3. Vollzylinder aus Metall . . . . .	55
4.4. Metallkugeln . . . . .	56
4.4.1. Reine Metallkugeln . . . . .	56
4.4.2. Legierte Kugeln aus NiCrAl . . . . .	59

<b>5. Experimentelles</b>	<b>63</b>
5.1. Das NMR-Spektrometer MSL 400 . . . . .	63
5.2. Die Voreinstellung am MSL 400 . . . . .	67
5.2.1. Die Homogenität der NMR-Spule . . . . .	67
5.2.2. Die Hochspannungsfestigkeit der NMR-Spule . . . . .	70
5.2.3. Die Pulsform . . . . .	71
5.2.4. Das Aufheizverhalten der Metalle . . . . .	74
5.3. Die Messungen zu den verschiedenen Probengeometrien . . . . .	79
5.3.1. Metallbedampfte Folien . . . . .	79
5.3.2. Metallische Mehrschichtsysteme . . . . .	82
5.3.3. Vollzylinder aus Metall . . . . .	85
5.3.4. Reine Metallkugeln . . . . .	88
5.3.5. Legierte Kugeln aus NiCrAl . . . . .	92
<b>6. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>95</b>
6.1. Metallbedampfte Folien . . . . .	95
6.2. Metallische Mehrschichtsysteme . . . . .	100
6.3. Vollzylinder aus Metall . . . . .	108
6.4. Metallkugeln . . . . .	116
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>143</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>Symbole und Abkürzungen</b>	<b>148</b>
<b>A. Daten zum NMR-Spektrometer MSL 400</b>	<b>157</b>
A.1. Puls- und Automatisierungsprogramme . . . . .	157
A.2. Messdaten zur Einstellung des Pulses . . . . .	161
A.3. Messdaten zum Aufheizverhalten . . . . .	169
A.4. Programm zur Messdatenerfassung . . . . .	170

**B. Erläuterungen zu den theoretischen berechneten Nutationspektren 171**

B.1. Anmerkungen zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Folien . . . . . 171

B.2. Anmerkungen zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Schichtsysteme . 175

B.3. Anmerkungen zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Zylinder . . . . . 181

B.4. Anmerkungen zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Kugeln . . . . . 187

B.5. Feldinhomogenität der NMR-Spule . . . . . 191



# 1. Einleitung

Seit den späten dreißiger Jahren ist das Prinzip der Kernmagnetischen Resonanz (NMR: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance) bekannt. Isidor I. Rabi et al. [Rab37] führten dazu die ersten Experimente 1937 im Molekularstrahl durch. 1945 bildeten sich zwei Forschergruppen, die unabhängig voneinander auf dem Gebiet der NMR tätig waren. In der Arbeitsgruppe an der Stanford Universität von Felix Bloch, William W. Hansen und Martin E. Packard wurde 1946 das erste NMR-Signal von Protonen in flüssigem Wasser beobachtet [BHP46], während die Veröffentlichung der Forschergruppe an der Harvard Universität von Edward M. Purcell, Henry C. Torrey und Robert V. Pound [PTP46] als erste über NMR an kondensierter Materie (Untersuchung von Protonen in festem Paraffin) angesehen wird. Die Physiker F. Bloch und E.M. Purcell erhielten dafür 1952 gemeinsam den Nobelpreis. Erste NMR-Signale an Metallen beobachtete R.V. Pound [PTP46] im Jahre 1946. Er entdeckte eine Kupfer-Resonanz bei seinen Experimenten, die er später als Signal des kupfernen HF-Spulendrahtes identifizierte. In 1947 stellte W.D. Knight [Kni49] eine typische, große Verschiebung der Metall-Resonanzen fest, als er die Positionen der Linien von reinem Kupfermetall mit denen von CuCl verglich.

Im Verlauf der 5 Jahrzehnte seit ihrer Entdeckung hat sich die kernmagnetische Resonanz zu einer der wichtigsten Untersuchungsmethoden entwickelt. Ihr Anwendungsgebiet erstreckt sich von der Molekül- sowie Festkörperphysik über die Chemie und die Biologie bis hin zur Medizin, aber auch in der Geophysik, Archäologie, Pharmazie und Veterinärmedizin wird die NMR-Spektroskopie eingesetzt. Seit etwa fünfzehn Jahren ist die bildgebende NMR, die sogenannte Kernspintomographie, hinzugekommen. Dieses Prinzip der Ortsauflösung in der NMR (**M**agnetic **R**esonance **I**maging, MRI) wurde 1973 von P.C. Lauterbur [Lau73, Lau74] sowie P. Mansfield und P.K. Grannell [MG73] durch die Einführung statischer Gradienten im Magnetfeld verwirklicht. Bei Festkörpern mit ihren typischerweise sehr breiten Linien führen die zusätzlichen Gradienten zu weiterer Verbreiterung und entsprechend unempfindlich wird die Detektion. Erst weitere apparative und methodische Verbesserungen erlaubten die erfolgreiche Anwendung von Imaging-Methoden auf Festkörper [SM84, SW84, CMG86, MG89]. Eine wesentliche Verbesserung brachten „**R**otating **F**rame **I**maging“-Methoden (RFI) [MEBC91], die statt mit statischen Feldgradienten mit Gradienten in den anre-

genden Hochfrequenzfeldern arbeiten. Bei diesen Verfahren sind die spektrale und räumliche Auflösung voneinander entkoppelt und die Empfindlichkeit ist durch das Fehlen einer zusätzlichen Verbreiterung im Spektrum entsprechend höher. Mit speziell konstruierten Probenköpfen konnte bereits eine Auflösung  $< 10 \mu\text{m}$  an Teflon-Proben erreicht werden [WRK93]. Als NMR-Imaging-Methode mit der derzeit höchsten räumlichen Auflösung aller MRI-Verfahren wurde die SEEING-NMR (**S**kin **E**ffect **E**nhanced **I**maging) im Arbeitskreis von G. Neue [Neu90] entwickelt. Wenn ein Hochfrequenzfeld in Materie eindringt, ändern sich die magnetischen und elektrischen Feldkomponenten entsprechend der Maxwell'schen Gleichungen. Besonders stark ausgeprägt ist dies in Materialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit [Kor50, Nor52]. Hierbei wird eine starke Abnahme des elektromagnetischen Feldes in das Innere der Probe hinein beobachtet (Skinneffekt) [MG68, BS87]. Der dadurch entstehende magnetische Feldgradient ist extrem stark (typischer Wert: 10 T/cm) und führt zu einer entsprechend hohen räumlichen Auflösung. Das SEEING-NMR-Verfahren arbeitet bei einer Auflösung von  $< 1 \text{ mm}$  zerstörungsfrei, d.h. die Probensubstanzen müssen nicht zerschnitten werden und es können sogar einzelne Bestandteile der Proben selektiv untersucht werden, sofern sie NMR-aktive Kerne enthalten. Diese Messmethode lässt wesentlich höhere Auflösungen (100 nm) für elektrisch leitfähige Proben zu. Mit diesem Verfahren wurde zum ersten Mal eine echte NMR-Mikroskopie an Festkörpern realisiert, d.h. die Voxelgröße von  $10^{-3} \text{ mm}^3$  unterschritten.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung dieses SEEING-NMR-Verfahrens, das den Skinneffekt von Metallen zur Gewinnung von Tiefeninformation aus zweidimensionalen NMR-Spektren ausnutzt, um Informationen über chemische und Tiefeneigenschaften auf getrennten Frequenzachsen zu erhalten [Ski89, Ski92, Hes94]. Dabei steht die Optimierung und die räumliche Auflösung der SEEING-NMR-Auswerteverfahren, die zunächst zum Studium dünner Schichten [NSD94] (u.a. die Amalgambildung auf Kupferoberflächen [Ski92]) entwickelt wurden und nun den speziellen Gegebenheiten sphärischer Pulver sowie anderer geometrischer Formen angepasst werden sollten, im Vordergrund. Abweichend von dünnen Schichten können andere Probenformen eine Verteilung der  $\vec{B}_1$ -Feldstärken [KKM72, MKK72, KKM73, DBM79, DBJ79] hervorrufen. Daher besteht ein wesentlicher Teil dieser Arbeit darin, die Verteilung der  $\vec{B}_1$ -Feldstärken der verschiedenen Geometrien zu berechnen und experimentell zu verifizieren. Die theoretische Grundlage hierzu ist die Lösung der Maxwell-Gleichungen für den entsprechenden Geometrietyp. Deshalb waren Proben erforderlich, bei denen die Verteilung der beobachteten Kernspins als Funktion der Tiefe genau bekannt ist. Als Untersuchungswerkstoffe dienten mehrere, unterschiedlich geformte Proben aus Kupfer und Aluminium, deren Größe im Bereich der Eindringtiefe (Skintiefe) von elektromagnetischen Wellen liegt. Diese Eindringtiefe beträgt für Kupfer  $6,085 \mu\text{m}$  bei der  $^{63}\text{Cu}$ -Frequenz von 106,020 MHz und für Aluminium  $7,794 \mu\text{m}$  bei der  $^{27}\text{Al}$ -Frequenz von 104,262 MHz.

## 2. Grundlagen zur NMR

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) hat sich seit dem Beginn ihrer Entdeckung zu einer der wichtigsten Methoden für Strukturuntersuchungen in der Chemie und Physik entwickelt. Ihre Bedeutung verdankt sie der Anwendbarkeit auf die meisten anorganischen, organischen und biologischen Systeme. Dabei geben die fundamentalen Wechselwirkungen Informationen sowohl über strukturelle als auch dynamische Eigenschaften.

### 2.1. Die Theorie der kernmagnetischen Resonanz

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie (NMR) erläutert. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Sha76, FR81, Har83, Abr94, Can94].

Die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne bilden die physikalische Grundlage der Kernresonanzspektroskopie. Bringt man ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  in ein Magnetfeld  $\vec{B}$ , so wirkt auf  $\vec{\mu}$  ein Drehmoment, das versucht, das magnetische Moment in eine zum Magnetfeld parallele Lage zu drehen. Im folgenden soll unter dem in der Literatur verbreiteten Begriff „Magnetfeld“ die magnetische Induktion verstanden werden. Der Zusammenhang zwischen der magnetischen Induktion  $\vec{B}$  und der materialunabhängigen Feldstärke  $\vec{H}$  lautet wie folgt

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

mit der Proportionalitätskonstante  $\mu$ , die auch Permeabilitätskonstante genannt wird. Für magnetisch anisotrope Medien ist  $\mu$  ein Tensor.

Atomkerne mit ungerader Protonen- und/oder ungerader Neutronenzahl besitzen in ihrem Grundzustand neben ihrer Ladung einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls, dessen  $z$ -Komponente ganz- oder halbzahlige Werte von  $\hbar$  betragen kann, siehe z.B.[Blo46, FB71]. Das damit verbundene magnetische Moment beträgt

$$\vec{\mu} = \gamma_I \hbar \vec{I}, \quad (2.2)$$

wobei  $\hbar$  das durch  $2\pi$  dividierte Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und  $\gamma_I$  das gyromagnetische Verhältnis, eine für jeden Kern charakteristische Konstante, bezeichnen.

In einem Kernspinresonanzexperiment wird ein Kern einem externen, statischen und homogenen Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B_0)$  ausgesetzt. Im betrachteten System wird durch dieses Magnetfeld eine Richtung vorgegeben, welche die  $z$ -Achse des Laborkoordinatensystems definiert. Die klassische Beschreibung der Wechselwirkungsenergie zwischen dem magnetischen Kernmoment und dem externen, statischen Feld erfolgt durch

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B_0, \quad (2.3)$$

die sogenannte Hamilton-Funktion. Durch die Anwendung des Korrespondenzprinzips [LL70] geht die Hamilton-Funktion in den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma_I \hbar \hat{I}_z \cdot \vec{B} \quad (2.4)$$

und der Gesamtdrehimpuls in den Vektoroperator  $\hat{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$  über. Zur Beschreibung der Spinzustände existieren die Eigenfunktionen  $|I m\rangle$ , die folgende Gleichungen erfüllen:

$$\hat{I}^2 |I m\rangle = I(I+1) |I m\rangle \quad (2.5)$$

$$\hat{I}_z |I m\rangle = m |I m\rangle \quad (2.6)$$

und durch die Kernspinquantenzahl  $I$  sowie die magnetische Quantenzahl  $m$  bestimmt werden, wobei  $I$  nur ganz- oder halbzahlige Werte annehmen darf und für  $m$  die Werte von  $-I, -I+1, \dots, I-1, I$  in Schritten von eins erlaubt sind. Im allgemeinen werden während eines Kernspinexperimentes keine angeregten Kernzustände durchlaufen, so dass  $I$  als konstant anzusehen ist. Das System wird dann vollständig mit  $2I+1$  Eigenfunktionen  $|I m\rangle$  beschrieben, deren Energieeigenwerte sich aus der Anwendung des aus der Gleichung 2.3 gebildeten Hamilton-Operators auf die Eigenfunktion von Gleichung 2.6 zu

$$E_m = -\gamma_I \hbar B_0 m \quad (2.7)$$

ergeben. Im statischen Magnetfeld  $B_0$  spalten sich daher die energieentarteten Eigenfunktionen  $|I m\rangle$  in  $2I+1$  äquidistante Energieniveaus, die sogenannten Zeeman-Niveaus, auf.

Durch Anlegen eines hochfrequenten Wechselfeldes, dessen magnetische Komponente senkrecht zum  $B_0$ -Feld steht und deren Frequenz mit der Larmor-Frequenz  $\omega_0$  identisch ist, werden im Magnetfeld  $B_0$  Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert, wobei die Auswahlregel

$$\Delta m = \pm 1 \quad (2.8)$$

für magnetische Dipolübergänge gilt. Die Resonanzbedingung, die auch Larmor-Beziehung genannt wird,

$$\omega_0 = |\gamma_I| B_0 \quad (2.9)$$

resultiert daraus. Zur realen Beschreibung von Spinsystemen müssen neben der Zeeman- noch weitere Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Dazu gehören unter anderem die chemische Verschiebung bzw. die Knight-Verschiebung von elektrisch leitenden Verbindungen, die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die elektrische Quadrupolwechselwirkung für Kerne mit  $I \geq 1$ .

Während in diamagnetischen Molekülverbindungen die chemische Verschiebung in der Regel eine Abschirmung des am Kernort wirkenden Magnetfeldes hervorruft, beobachtet man in elektrisch leitenden Proben mit metallischem Charakter oft einen sehr viel stärkeren Einfluss, welcher als die sogenannte Knight-Verschiebung (paramagnetische Verschiebung) [Kni49, KTH50, Kni56] bezeichnet wird und für kubische Metalle über

$$K = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} \cong \frac{8 \pi}{3} \chi_p M \langle |\psi_k(0)|^2 \rangle_F \quad (2.10)$$

mit  $\chi_p$  der Massenssuszeptibilität,  $M$  der Atommasse und  $\langle |\psi_k(0)|^2 \rangle_F$  der Leitungselektronendichte an der Fermi-Kante am Kernort näherungsweise berechnet werden kann. Diese Knight-Verschiebung beruht auf einer Wechselwirkung der Kerne mit den ungepaarten Spins der Leitungselektronen des Metalls in den Leitungsbändern (Fermi-Grenze) und führt bei Hauptgruppenelementen zu einer zur s-Elektronendichte proportionalen positiven Frequenzverschiebung, beispielsweise resultiert für Aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) [SW97] ein Wert von 0,162 % und für Natrium ein Wert von 0,113 % [ES66], während bei Übergangsmetallen die Austauschkopplung zwischen d- und s-Elektronen auch negative Beiträge liefern kann, wie z.B. bei Platin ( $^{195}\text{Pt}$ ) beträgt sie -3,52 % [ES66], Kupfer hingegen hat einen positiven Wert von 0,237 % [Sli90]. Zur experimentellen Bestimmung der Knight-Verschiebung wird ein geeignetes Vergleichssignal einer nicht metallischen Verbindung benötigt. Alle Verbindungen weisen eine mehr oder minder starke chemische Verschiebung ihrer Resonanzsignale auf. Die chemischen Verschiebungen sind jedoch im allgemeinen klein gegenüber den Knight-Verschiebungen.

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung  $eQ$  entsteht durch die Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten  $EFG$  am Kernort bei den Kernen, deren Kernspin  $I > 1/2$  ist. Der EFG wird hauptsächlich durch die elektronische Struktur erzeugt. Die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  wird durch

$$\omega_Q = \frac{3 e^2 q Q}{2 I(2I - 1) \hbar} \quad (2.11)$$

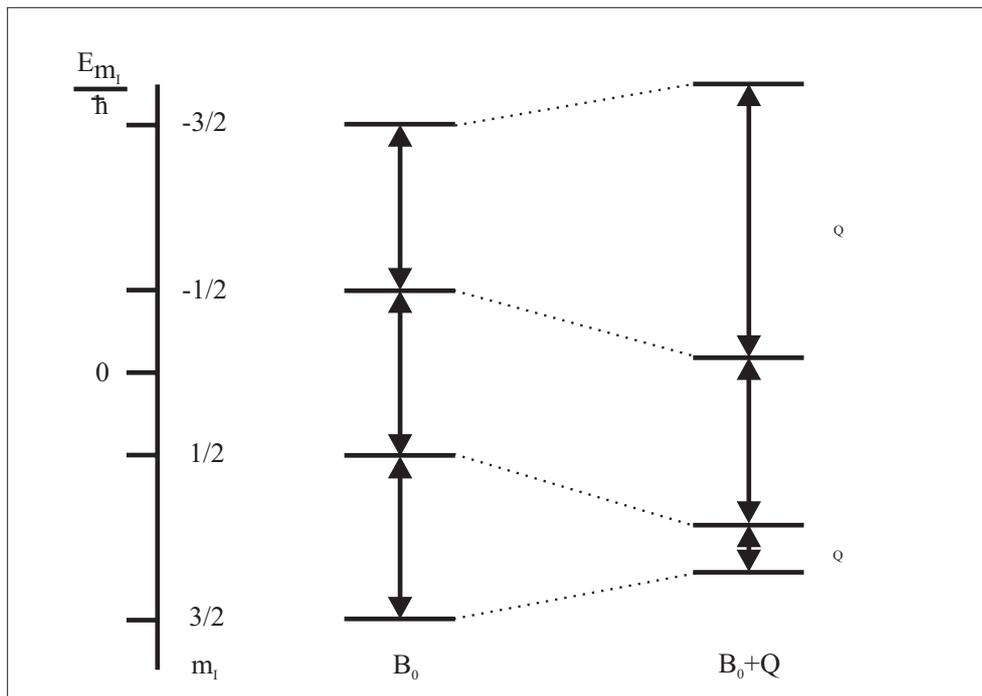
bestimmt, dabei gelten im Hauptachsensystem (Principal Axis System) des Feldgradiententensors  $V_{i,j}$  (EFG-Tensor) für den elektrischen Feldgradienten  $eq$  und

den Asymmetrieparameter  $\eta$  folgende Gleichungen

$$eq = V_{ZZ} \quad (2.12)$$

$$\eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad (2.13)$$

mit  $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$ .



**Abbildung 2.1.:** Aufspaltung der Energieniveaus in einem Magnetfeld durch die Quadrupolwechselwirkung für einen Kern mit  $I = 3/2$  wie z.B.  $^{63}\text{Cu}$

Die Abbildung 2.1 zeigt die Aufspaltung der Zeeman-Niveaus in 1. Ordnung durch die Quadrupolwechselwirkung bei einem  $3/2$ -Kern, wie zum Beispiel dem  $^{63}\text{Cu}$ , das in dieser Arbeit vermessen wurde. Dieser Kernspin mit  $I = 3/2$  kann im  $B_0$ -Feld die folgenden vier unterschiedlichen Orientierungen einnehmen, die mit  $m = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$  den magnetischen Quantenzahlen entsprechen. Ohne die Kernquadrupolwechselwirkung sind die Abstände der Energieniveaus äquidistant und für den entsprechenden Kern wird eine Absorptionslinie erwartet. Aufgrund einer vorhandenen Kernquadrupolwechselwirkung verschieben sich die Energieniveaus, so dass diese nun nicht mehr gleiche Abstände haben und es resultieren drei erlaubte Übergänge aufgrund der Auswahlregel, siehe Formel 2.8.

Bei Kernen mit starker quadrupolarer Wechselwirkung, wie das in dieser Arbeit vermessene Kupfer ( $^{63}\text{Cu}$ ) und Aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ), können sowohl die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als auch die in Metallen aufgrund ihrer geringen Größe existierende chemische Verschiebung vernachlässigt werden. Unter Berücksichtigung aller noch verbleibenden Wechselwirkungen setzt sich der Hamilton-Operator aus

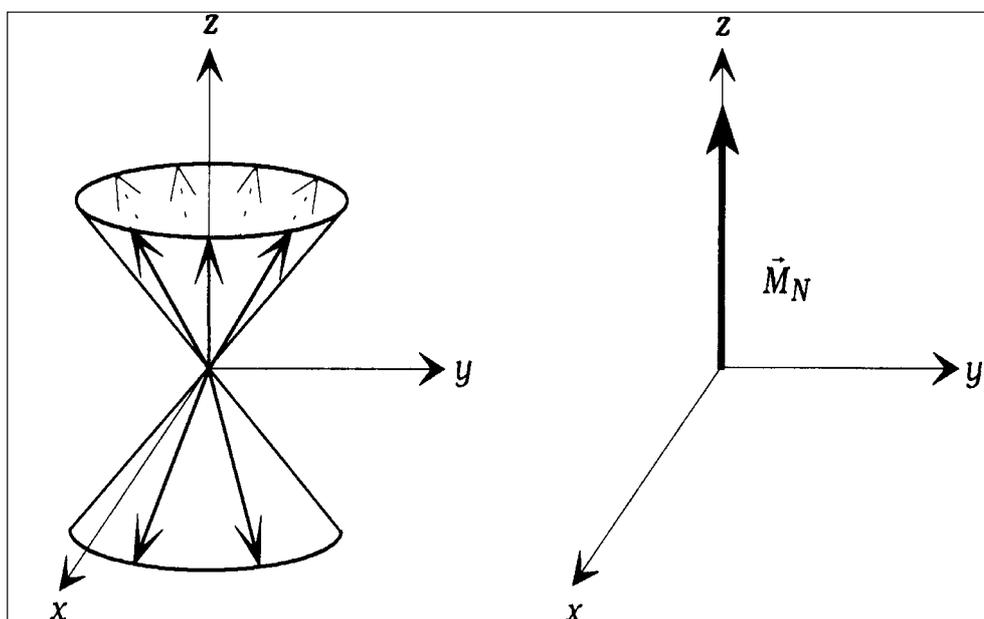
$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q + \hat{H}_K \quad (2.14)$$

zusammen. Für eine makroskopische Probe, die zwischen  $10^{20}$  und  $10^{23}$  Kerne enthält, wird für die Besetzung der Zeeman-Niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht eine Boltzmann-Verteilung angenommen. Unter der Voraussetzung, dass nur die Zeeman-Wechselwirkung gegeben ist [ES66, Sli90], gilt folgende Gleichung

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp \frac{\gamma \hbar B_0 (m_i - m_j)}{k_B T} \quad (2.15)$$

mit  $N_i, N_j$  als Bezeichnung für die Anzahl der Kerne pro Volumeneinheit, der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ .

Im thermischen Gleichgewicht sind die energieärmeren Niveaus stärker besetzt als die energiereicheren.



**Abbildung 2.2.:** Ensemble präzedierender Protonen ( $I = 1/2$ ) mit einer statistisch verteilten Phase ( $\Delta N$ ), die makroskopisch einem magnetischen Moment  $\vec{M}_N$  entspricht

Der Besetzungsunterschied zwischen diesen zwei benachbarten Niveaus ist im Vergleich zu der insgesamt vorliegenden Spinanzahl sehr gering, da die einzelnen Zeeman-Niveaus nur geringe Energieunterschiede aufweisen (beispielsweise beträgt für Protonen bei Raumtemperatur und einem Magnetfeld der Stärke 1 Tesla diese Differenz  $10^{-6}$ ). Dieser geringe Unterschied in den Besetzungszahlen bewirkt, dass im thermischen Gleichgewicht eine nicht verschwindende makroskopische Magnetisierung vorhanden ist, wie in Abbildung 2.2 dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Hochtemperaturnäherung, die für übliche Temperaturen und Magnetfeldstärken im thermischen Gleichgewicht gilt, ergibt sich für die makroskopische Magnetisierung

$$M_0 = \frac{N(\gamma_I \hbar)^2 B_0 I(I+1)}{3 k_B T} \quad (2.16)$$

das Curie-Gesetz. Beim Kernspinresonanzexperiment befindet sich die zu untersuchende Probe zunächst im Gleichgewichtszustand in einem statischen Magnetfeld  $B_0$ . Wenn ein senkrecht dazu stehendes Wechselfeld  $\vec{B}_1$  mit der Hochfrequenz (HF-Puls)  $\omega$  kurzfristig eingestrahlt wird, bewirkt dies entsprechend

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times [\vec{B}_0 + \vec{B}_1]) \quad (2.17)$$

ein Drehung der Magnetisierung der Probe.

Im ruhenden Bezugssystem beschreibt  $\vec{M}$  eine kombinierte Präzessionsbewegung um das statische  $B_0$ -Feld und um den mitlaufenden Feldvektor des zirkular polarisierten Hochfrequenzfeldes  $\vec{B}_1$  (Nutation). Diese Bewegung entspricht einer Schraubenlinie auf einer Kugeloberfläche. Falls  $\omega = \omega_0$  (Larmor-Frequenz) ist, tritt der Resonanzfall ein, d.h. die mikroskopischen Spins können in den angeregten Zustand übergehen und makroskopisch betrachtet wird der Hochfrequenzspule Energie entzogen. Zur einfacheren Beschreibung des Spinsystems während eines Pulses wird ein rotierendes Koordinatensystem eingeführt. Dieses wird so gewählt, dass es sich mit der Frequenz  $\omega_0$  um den Vektor des  $B_0$ -Feldes, d.h. um die  $z$ -Achse des Koordinatensystems (Laborkoordinatensystem) dreht. Somit muss im rotierenden Koordinatensystem nur noch die Wechselwirkung mit dem  $\vec{B}_1$ -Feld betrachtet werden.

Das ins rotierende Koordinatensystem transformierte  $\vec{B}_1$ -Feld besteht aus einer statischen sowie einer unwirksamen schnell oszillierenden Komponente in der  $x, y$ -Ebene und ist damit senkrecht zu  $B_0$ . Im rotierenden Koordinatensystem führt der Magnetisierungsvektor eine Nutationsbewegung mit dem Winkel  $\theta$  (Impuls- oder Nutationswinkel) und der Pulslänge  $t_P$  aus, der sich wie folgt

$$\theta = \gamma_I \cdot \vec{B}_1 \cdot t_P \quad (2.18)$$

wiederum aus der Larmor-Beziehung ergibt.

Die durch das  $\vec{B}_1$ -Feld ausgelenkte Magnetisierung

$$\langle \hat{M} \rangle = \langle \hat{M}_x \rangle + \langle \hat{M}_y \rangle + \langle \hat{M}_z \rangle \quad (2.19)$$

präzediert zuerst frei im Magnetfeld  $B_0$ . Dabei wird eine Wechselfspannung in der Empfängerspule erzeugt, die als NMR-Signal gemessen wird. Doch nach dem Abschalten des Hochfrequenzfeldes  $\vec{B}_1$  stellt sich nach endlicher Zeit das thermische Gleichgewicht wieder ein und die angeregten Kernspins kehren in ihre alte Gleichgewichtslage zurück. Dieser Vorgang wird Spin-Gitter-Relaxation genannt. F. Bloch [Blo46] führte hierfür phänomenologisch die zwei Relaxationsterme  $T_1$  und  $T_2$  ein, die sowohl im ortsfesten wie im rotierenden Koordinatensystem gelten

$$\frac{d\vec{M}_{x,y}}{dt} = \gamma_I (\vec{M} \times [\vec{B}_0 + \vec{B}_1])_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.20)$$

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = \gamma_I (\vec{M} \times [\vec{B}_0 + \vec{B}_1])_z - \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.21)$$

$M_0$  ist die Gleichgewichtsmagnetisierung,  $T_1$  die Zeitkonstante, mit der sich die Magnetisierung parallel zum Magnetfeld wieder einstellt (Rückkehr der Kernmagnetisierung) und  $T_2$  die Zeitkonstante, mit der die Komponente in der  $x, y$ -Ebene zerfällt (Abbau der Quermagnetisierung).

Die Relaxationszeit  $T_1$  wird auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet und ist bei allen Kernen mit einer Energieabgabe an die Umgebung (Gitter) verbunden.  $T_1$  liegt typischerweise im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  s für Metalle [ES66],  $10^{-2}$  bis  $10^4$  s für Festkörper und  $10^{-2}$  bis  $10^2$  s für Flüssigkeiten [WN98].  $T_2$  wird als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet. Diese Relaxation beschreibt den Verlust der Phasenbeziehung der einzelnen Kernspins untereinander.

Die anfangs angeregte transversale Kernmagnetisierung klingt dann zeitlich wieder ab. Die dabei gemessene Abklingkurve wird als FID (**F**ree **I**nduction **D**ecay) bezeichnet und ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Einhüllende des FID fällt mit  $\exp(-t/T_2^*)$  ab.  $T_2^*$  ist die typische Zeitkonstante für den scheinbaren Verlust der Phasenkohärenz, wobei auch der Effekt von Magnetfeldinhomogenitäten eingeschlossen ist. Durch Fouriertransformation des FID-Signals entsteht ein Spektrum aller Resonanzfrequenzen der gemessenen Atomkerne. Die Larmor-Frequenzen der ungestörten Kerne können aus Tabellenwerken [Har83] für das jeweilige  $B_0$ -Feld entnommen werden. Soll aber der Einfluss aller internen Wechselwirkungen auf die Lage der Energieniveaus berücksichtigt werden, wird zur Lösung der Schrödinger-Gleichung die Störungsrechnung [LL70, Spi78] benutzt.

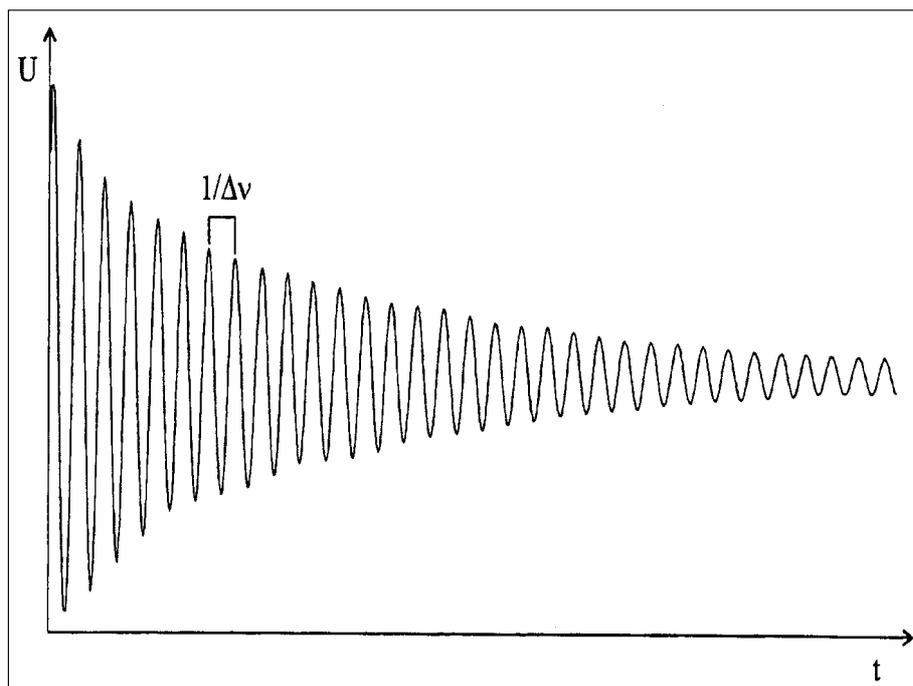


Abbildung 2.3.: Free Induction Decay - FID

## 2.2. Das Prinzip der Ortsauflösung

Auf eine explizite und allgemeine Darstellung von Grundlagen und Anwendungen der NMR-Imaging-Methoden soll hier mit Verweis auf die umfangreiche Literatur [ABH<sup>+</sup>77, Hou79, HL79, BB94, Cor92, Mil98] verzichtet werden. Im folgenden werden die Grundlagen nur so weit aufgeführt, wie es für ein Verstehen der auftretenden Spektren sowie für die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse notwendig ist.

Das Prinzip aller bildgebenden Verfahren ist, dass über Gradienten des Magnetfeldes an verschiedenen Orten in der Probe unterschiedliche Frequenzen erzeugt werden.

Erste Arbeiten, die den statischen Gradienten im Magnetfeld ausnutzten, um dreidimensionale Bilder zu erzeugen, stammen von P.C. Lauterbur [Lau73, Lau74]. Für das erste von P.C. Lauterbur publizierte NMR-Bild wurde die 2D-Projektions-Rekonstruktionsmethode genutzt. Bei dieser Methode wird ein linearer Feldgradient in der Ebene einer definierten Scheibe angelegt und das NMR-Signal aufgenommen, so dass man eine 1D-Projektion der Spindichte längs dieses Feldgradienten erhält. Im Anschluss daran wird die Richtung des Feldgradienten sukzessive in der Ebene immer um den gleichen Winkel gedreht, so dass eine Serie von 1D-

Projektionen in dieser Ebene resultieren. Mittels Computer wird dann das Bild der Spindichte in dieser Ebene rekonstruiert („backprojection“). Heute allerdings wird die sogenannte „Fourier-Imaging-Methode“ verwendet, die auf A. Kumar, D. Welti und R.R. Ernst [KWE75] zurück geht, mit einer erreichbaren Auflösung von etwa 10 – 100  $\mu\text{m}$ .

Zu den weiteren speziellen Methoden, die den vorhandenen statischen Gradienten zum einen in der Probe ausnutzen, gehört die in Kapitel 2.3 ausführlich beschriebene SEEING-NMR, während zum anderen das von A.A. Samoilenko entwickelte **Stray Field Imaging** (STRAFI) den Gradienten des Magneten ausnutzt. A.A. Samoilenko [SAS88] verwendete dazu die am unteren Ende der Bohrung eines Kryomagneten vorhandenen Gradienten. Die Ortsauflösung entstand dadurch, dass die Probe sukzessiv durch den Gradienten bewegt und aus den so erhaltenen Datensätzen durch die „backprojection“ Technik eine dreidimensionale Spindichteverteilung rekonstruiert wurde. Hierbei wurde eine Auflösung von bis zu 200  $\mu\text{m}$  erzielt.

Konstante („lineare“) Gradienten werden durch externe Spulen erzeugt, die in ihrer Stärke variiert werden. Unter diesen Bedingungen ist die Frequenzverschiebung nur noch vom Gradienten und vom Ort abhängig

$$\Delta \omega = \gamma_I \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (2.22)$$

mit der Resonanzfrequenz  $\omega$ , dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_I$ , dem Gradienten  $\vec{G}$  und dem Ortsvektor  $\vec{r}$ . Das beobachtbare FID ergibt sich aus

$$S(\vec{G}, t) = \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(i \gamma_I \vec{G} \cdot \vec{r} t) dx dy dz. \quad (2.23)$$

Wird nun eine Serie von FIDs als Funktion der Gradienten aufgenommen, kann mit der inversen Fouriertransformation die Spindichte  $\rho(\vec{r})$  ermittelt und als Bild dargestellt werden. Da in der NMR neben der Intensität die Phaseninformation beobachtbar ist, ist die Umkehrung der Fouriertransformation immer eindeutig möglich. Die über die Spulen erzielbaren Gradienten liegen im Bereich von 0,8  $\text{T cm}^{-1}$  (Fa. Doty) und erlauben daher in Festkörpern im allgemeinen keine Auflösung unter 1 mm.

Eine neuere Methode von J.A. Sidles und D. Rugar zur orts aufgelösten Spektroskopie stellt die mechanisch detektierte magnetische Resonanz dar, die im Gegensatz zu den bisher genannten Messverfahren nicht mit Substanzmengen im mg-Bereich arbeitet, sondern Proben untersucht, die eine Masse von deutlich unter 1  $\mu\text{g}$  aufweisen. J.A. Sidles [Sid91] stellte 1991 die mechanisch detektierte magnetische Resonanz mit dem Ziel vor, die Messempfindlichkeit und die Auflösung zu verbessern. Diese Methode wurde dann 1992 von D. Rugar und Mitarbeitern [RYS92] für die ESR (**E**lectronic **S**pin **R**esonance) und in 1994 ebenfalls von D.

Rugar und Mitarbeitern [RZH<sup>+</sup>94] für die NMR weiterentwickelt. Dieses Verfahren weist die Kraft auf die Spins im magnetischen Feldgradienten nach. Im NMR-Experiment wurde dazu eine 12 ng feste Ammoniumnitrat-Probe auf den 900 Å dicken Silikonitrid-Kantilever geklebt und einem inhomogenen Magnetfeld, erzeugt von einem kleinen Eisenpartikel in der Nähe der Probe, ausgesetzt. Dieser Kantilever wurde an einer Seite eingespannt und wirkte dadurch als winzige Blattfeder. Eine geeignete eingestrahlte Hochfrequenz (HF) sorgte für eine periodisch wechselnde Magnetisierung der Probe, so dass eine ebenso periodisch variierende Kraft auf den Kantilever ausgeübt wurde. Diese Kraftwirkung konnte nun eine mechanische Resonanz in der Anordnung erzeugen, die optisch mit Hilfe eines Interferometers nachgewiesen wurde. Mit dem vom Eisenpartikel erzeugten Gradienten von  $600 \text{ T m}^{-1}$  wurde eine Auflösung von  $2,6 \mu\text{m}$  für ein eindimensionales Bild erreicht. Diese Arbeiten wurden bei Raumtemperatur ausgeführt.

T. Geilke [Gei98] zeigte, dass es möglich ist, den für die mechanische Detektion verwendeten Aufbau (Kantilever und Interferometer) durch eine einfachere Vorrichtung zu ersetzen. Diese Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer kleinen magnetischen Kugel, die im Feld eines Elektromagneten und eines Hilfsmagneten gehalten wird. Dieses Halten wird durch Regelelektronik bewerkstelligt. Die Kugel mit der bestückten Probensubstanz verdeckt zum Teil den Lichtstrahl einer Lichtschranke, deren Ausgangssignal auf den Eingang der Regelschaltung geleitet wird. Der Aufbau der Schaltung ist so eingestellt, dass aus dem gesamten Regelkreis ein mechanischer Oszillator wird. Durch geeignet eingestrahlte HF wird die Magnetisierung der Probe zyklisch variiert, wodurch im inhomogenen Magnetfeld eine ebenso variierende Kraft auf die Probe und damit auch auf die Kugel einwirkt. Diese Kraft ist dann der Antrieb des Oszillators, der zu einer erzwungenen Schwingung angeregt wird, die dann direkt aus dem Ausgangssignal der Lichtschranke erfasst wird.

### 2.3. Das SEEING-NMR-Verfahren

Als NMR-Imaging-Methode mit der derzeit höchsten räumlichen Auflösung aller MRI-Verfahren wurde im Arbeitskreis von G. Neue die SEEING-NMR (**S**kin **E**ffect **E**nhanced **I**maging) [Neu90] ein NMR-Imaging-Verfahren, das den Skin-Effekt von Metallen benutzt, um dem NMR-Spektrum Tiefeninformation zu geben [Ski89, Ski92, Hes94], entwickelt.

Unter dem Skineffekt versteht man die Verdrängung eines elektrischen Wechselstromes mit hoher Frequenz aus dem Innern eines durchflossenen Metalles bzw. einer elektrisch leitenden Substanz an die Oberfläche. Der Stromfluss ist dann abhängig vom Abstand zur Oberfläche  $\tau$ . Die Skintiefe oder auch die charakteris-

tische Eindringtiefe  $\delta$  ist gegeben durch [Kad59, MG68, BS87]

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu \sigma \omega}} = \frac{1}{\sqrt{\mu \sigma \pi \nu}} \quad (2.24)$$

mit der Permeabilität  $\mu = \mu_r \mu_0$  ( $\mu_r = 1 + \chi_m$ ), der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  sowie der Frequenz  $\omega = 2\pi\nu$  und gilt allerdings nur für Frequenzen, die sehr viel kleiner sind als die Stoßfrequenz der Elektronen. Zum Beispiel beträgt die Stoßfrequenz für Kupfer bei 300 K  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , so dass die Beziehung  $\delta$  über den gesamten Frequenzbereich, der für die NMR-Messungen an den Aluminium- und Kupferproben benötigt wird, erfüllt ist [DK75]. Mit den aufgelisteten Parametern für Aluminium und Kupfer aus der Tabelle 2.1 lässt sich die Eindringtiefe für Aluminium zu  $7,794 \mu\text{m}$  bei der  $^{27}\text{Al}$ -Frequenz von 104,262 MHz und für Kupfer zu  $6,085 \mu\text{m}$  bei der  $^{63}\text{Cu}$ -Frequenz von 106,020 MHz berechnen.

**Tabelle 2.1.:** Die zur Berechnung der Skintiefe notwendigen Parameter für Aluminium und Kupfer (Angaben aus [D'A83]), (\*) bei einem Feld von 9,3950 Tesla

Parameter	Aluminium	Kupfer
Spin $I$	5/2	3/2
Massensuszeptibilität $\chi_p$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$6,100 \cdot 10^{-7}$	$-8,500 \cdot 10^{-8}$
relative Permeabilität $\mu_r$	1,000	0,999
spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ [ $1/\Omega \text{ m}$ ]	$4,000 \cdot 10^7$	$6,452 \cdot 10^7$
Frequenz $\nu$ [MHz]	104,262(*)	106,020(*)
spezifischer Widerstand $\rho^*$ [ $\Omega \text{ m}$ ]	$2,500 \cdot 10^{-8}$	$1,550 \cdot 10^{-8}$
Dichte $D$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2,698	8,960
Skintiefe $\delta$ [ $\mu\text{m}$ ]	7,794(*)	6,085(*)

Erste Untersuchungen an elektrischen Leitern führten N. Bloembergen [Blo49, BR53] und J. Korringa [Kor50] durch. R.E. Norberg [Nor52] stellte später fest, dass durch den Skineffekt keine gleichmäßige Anregung erreicht wird und im Metall unterschiedliche Phasen der elektromagnetischen Wellen auftreten, so dass es keine reinen Absorptionsspektren der elektrischen Leiter gibt. Weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen von M. Mehring [MKK72] und D. Kotzur [KKM73] an Metallen unter Berücksichtigung des Skineffektes führten zu Modellen über die Spinverteilung und Ausbreitung der elektrischen Felder in metallischen Probensubstanzen. A.J. Vega und S. Reich [RV85] stellten ein 1D-Experiment zur Messung von Schichtdicken dünner Metallfilme vor.

Das in dieser Arbeit angewandte SEEING-NMR benutzt als Nutationsspektroskopie die gleiche Pulssequenz wie A. Samoson und E. Lippmaa [SL88]. Diese führten 1982 die 2D-Nutationsspektroskopie ein, um die Stärke der Quadrupolwechselwirkungen bestimmen zu können [SL83b, SL83a].

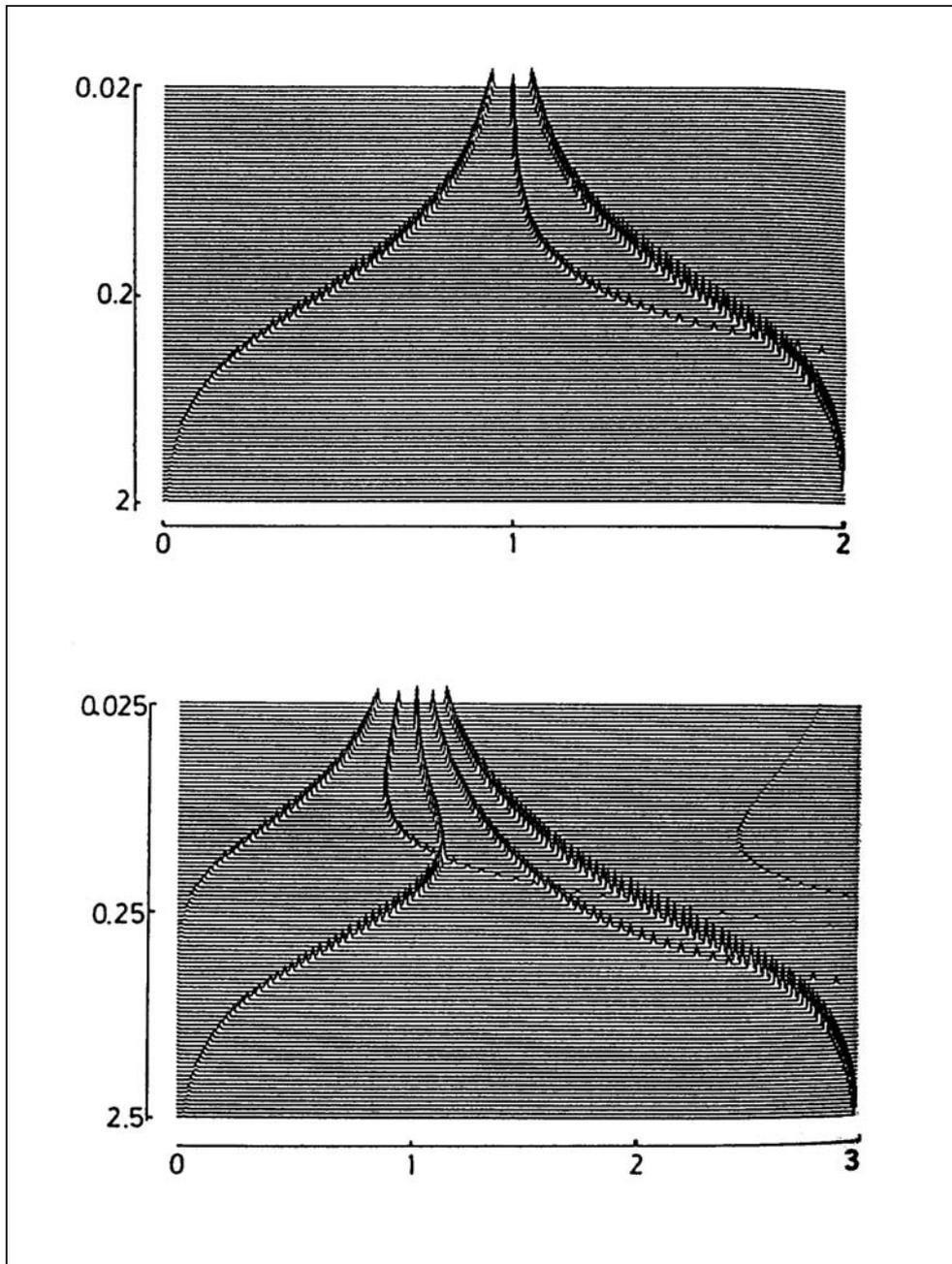
Im allgemeinen hängt die elektrische Quadrupolwechselwirkung für Kerne mit einem Spin  $> 1/2$  von der Ladungsverteilung im Gitter ab und ist somit symmetriebezogen (bei mindestens kubischer Symmetrie verschwindet sie). Die 2D-Nutationsspektroskopie ermöglicht es, Informationen über die Quadrupolwechselwirkung, welche die Nutationsbewegung der Magnetisierung moduliert, durch Verschiebungen entlang einer zusätzlichen Achse zu erhalten, während die Verschiebungen auf der konventionellen Achse hauptsächlich durch die chemische Verschiebung bestimmt werden, allerdings nur, wenn das angelegte Magnetfeld stark genug ist und „second-order“ Verschiebungen der Quadrupolwechselwirkungen keine Rolle spielen. Der Zentralübergang von  $-1/2$  nach  $+1/2$  von Kernen mit halbzahligen Spins, wie z.B.  $^{63}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ) oder  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) bildet die Grundlage für die 2D-Nutationsspektroskopie.

Im 2D-Nutationsexperiment wird durch unterschiedlich lange Pulse die Nutation punktweise abgetastet. Dazu dient ein einzelner  $x$ -Puls mit der Zeitdauer  $t_P$ , dessen Pulslänge jeweils um einen Zeitabschnitt  $\Delta t$  verlängert wird. Im Anschluss daran folgt der Zeitabschnitt  $t_{P2}$ . Wenn alle internen Wechselwirkungen außer der Quadrupolwechselwirkung vernachlässigbar sind, ist der Einfluss der Nutation während des Zeitabschnittes  $t_P$  dominant und in der Zeit  $t_{P2}$  erfolgt reine Präzession. Unter Präzession versteht man die nach der Einstrahlung von HF beobachtete quer zum Feld ausgerichtete Magnetisierung, die mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  um die Magnetfeldlinien kreiselt. Der makroskopische Magnetisierungsvektor wird durch den Puls aus der Gleichgewichtslage in die  $x, y$ -Ebene gedreht, wobei der verwendete Drehwinkel (Nutationswinkel) mit der Pulslänge  $t_P$  wie folgt verknüpft ist

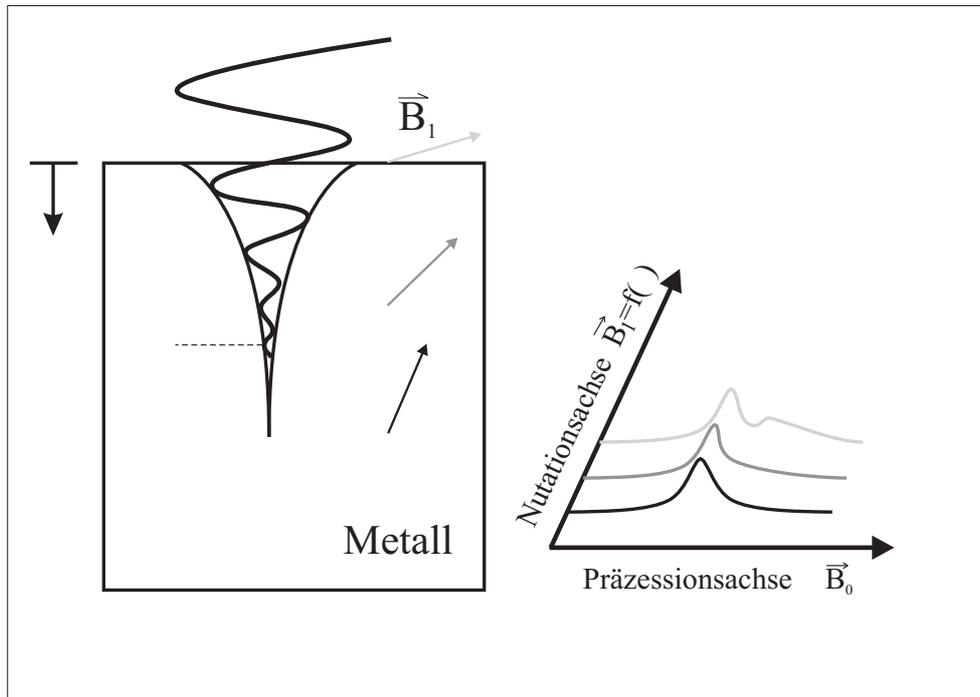
$$\theta = \gamma_I \cdot \vec{B}_1 \cdot t_P. \quad (2.25)$$

Der Erwartungswert der Magnetisierung in der  $x, y$ -Ebene produziert für jede Pulslänge jeweils einen Punkt im Nutationssignal, das durch Fouriertransformation über die Pulslänge (Zeitachse der Nutation) und die Zeit  $t_{P2}$  (konventionelles FID, Präzessionsfrequenzachse) in ein zweidimensionales Spektrum umgerechnet wird.

Die Abbildung 2.4 zeigt für eine Auftragung des Verhältnisses ( $|\omega_Q|/\omega_L$ ) gegen ein Vielfaches von  $\omega_L$  ( $\omega_L$  ist hier die Bezeichnung von Samoson und Lippmaa für  $\omega_0$ ) zwei Grenzfälle. In dem ersten Grenzfall, wo  $\omega_Q$  sehr klein ist, entspricht die Nutationsfrequenz einfach  $\omega_L$ , wenn, wie im zweiten Fall gezeigt,  $\omega_Q$  sehr groß ist, entspricht  $(I + 1/2)\omega_L$  der Nutationsfrequenz.



**Abbildung 2.4.:** Abhängigkeit der Nutationsfrequenz  $|\omega_N|$ , auf der horizontalen Achse abgebildet, vom Verhältnis  $|\omega_Q|/\omega_L$ , auf der vertikalen logarithmischen Achse dargestellt, für einen Spin  $I = 3/2$  (obere Abbildung) und  $I = 5/2$  (untere Abbildung) aus [SL88]



**Abbildung 2.5.:** Prinzipskizze der SEEING-NMR mit  $\vec{B}_1$ -Feld Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $\tau$  (dem Abstand von der Oberfläche) und resultierendem Spektrum

In dieser Arbeit bildet die Abhängigkeit des  $\vec{B}_1$ -Feldes von der Eindringtiefe  $\tau$  (Abstand von der Oberfläche ins Innere des Metallprobenkörpers) die Grundlage des SEEING-NMR-Verfahrens. Metalle, die nicht ferromagnetisch sind, lassen statische Magnetfelder nahezu unverändert durch, so dass die Präzession der Kernmagnetisierung über die gesamte Metallprobe gleich ist. Durch Präzession kann eine Spannung in einer Detektionsspule induziert werden, die das eigentliche Messsignal, das in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben wurde, repräsentiert.

Da das  $\vec{B}_1$ -Feld (HF-Feld) nur in den äußeren Bereich, die sogenannte Skintiefe des Metalls eindringt, fällt die Feldstärke mit der Eindringtiefe  $\tau$  sehr schnell ab. Das zur Anregung benutzte elektromagnetische Feld enthält auch eine magnetische Feldkomponente, worauf die Magnetisierung der Atomkerne mit einer Drehung um die entsprechende Feldrichtung als Nutation reagiert. Hierbei ist die Geschwindigkeit der Drehung proportional zur Feldstärke der angelegten HF und dabei übersetzen die Kernspins die jeweilige Magnetfeldstärke in die entsprechend beobachtbare Frequenz. Dadurch resultieren für die Spins in unterschiedlicher Tiefe verschiedene Nutationsfrequenzen. Im einzelnen bedeutet dies, dass sich bei HF-Einstrahlung an der Metalloberfläche die Magnetisierung schneller als im Inneren der metallischen Probe dreht.

Im Experiment werden, wie auch bei A. Samoson und E. Lippmaa,  $x$ -Pulse verschiedener Länge inkrementiert, um die Nutation punktweise „auszutasten“. Eine 2D-Fouriertransformation bezüglich dieser verschiedenen Pulslängen ermöglicht es, ein Spektrum mit einer Präzessions- sowie einer Nutationsfrequenzachse, die dann die entsprechende Tiefeninformation enthält, darzustellen, wobei die verschiedenen Nutationsfrequenzen den jeweiligen Tiefen entsprechend folgender Beziehung

$$\nu_N(\tau) = \frac{\theta(\tau)}{2\pi t_P} = \frac{\gamma_I \cdot \vec{B}_1(\tau)}{2\pi} \quad (2.26)$$

zugeordnet werden. In Abbildung 2.5 ist das Prinzip der SEEING-NMR skizziert. Mit diesem Verfahren lassen sich Bereiche größenordnungsmäßig herab bis zur Skintiefe  $\delta$  untersuchen, bei der das HF-Feld auf  $1/e$  abgeschwächt ist.



# 3. Theorie zur Berechnung der Feldverteilung in Metallen

In vielen Bereichen der angewandten Forschung gewinnen Meßverfahren, die auf den „Einsatz“ elektromagnetischer Wellen beruhen, so wie die SEEING-NMR, zunehmend an Bedeutung - etwa bei der Untersuchung schwer zugänglicher Objekte oder bei der zerstörungsfreien Materialprüfung. Zur Interpretation der Messsignale benötigt man ein gründliches Verständnis der dabei ablaufenden physikalischen Prozesse. Wenn elektromagnetische Wellen in einen metallischen Körper eindringen, ändern sich die magnetischen und elektrischen Feldkomponenten entsprechend den Maxwell'schen Gleichungen. In diesem Kapitel werden die zum weiteren Verständnis benötigten Grundlagen zur Berechnung der Feldverteilung in metallischen Leitern vorgestellt. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Wol68, Wol70, Gre81, Kra84].

## 3.1. Die Maxwell'schen Gleichungen

Die fundamentalen Grundgesetze der Elektrodynamik zur Darstellung des elektromagnetischen Feldes und dessen Ausbreitung sind die nun folgenden vier differentiellen Maxwell'schen Gleichungen.

Die erste Gleichung

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (3.1)$$

stellt das Ampere'sche Verkettungs- oder Durchflutungsgesetz dar. Um einen elektrischen Strom der Stromdichte  $\vec{J}$  und/oder einen elektrischen Verschiebungsstrom der Dichte  $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$  windet sich ein magnetisches Feld  $\vec{H}$  entgegen dem Uhrzeigersinn (Rotation im positiven Sinn).

Die zweite Gleichung

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.2)$$

drückt das Faradaysche Induktionsgesetz aus. Um einen magnetischen Verschiebungsstrom der Dichte  $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ , der eine lokale zeitliche Änderung des magnetischen

### 3. Theorie zur Berechnung der Feldverteilung in Metallen

---

Flusses im Medium darstellt, windet sich ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  im Uhrzeigersinn (Rotation im negativen Sinn).

Die dritte Gleichung

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (3.3)$$

bestätigt die Existenz von „wahren“ elektrischen Ladungen als Quellen eines elektrischen Feldes. Die im beliebigen Volumen  $V$  eines Mediums vorhandene Ladung wird durch den Fluss der Verschiebung  $\vec{D}$  durch die Oberfläche von  $V$  gerade kompensiert.

Die vierte Gleichung

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (3.4)$$

besagt, dass es keine „magnetischen Ladungen“ als Quellen von Magnetfeldern gibt, denn in jede geschlossene Fläche eines beliebigen Mediums fließt ebenso viel magnetische Induktion  $\vec{B}$  hinein wie heraus.

In den Formeln sind  $\vec{D}$  die elektrische Verschiebung,  $\vec{E}$  der elektrische und  $\vec{H}$  der magnetische Feldvektor sowie  $\vec{B}$  die magnetische Induktion.  $\vec{J}$  ist die elektrische Stromdichte,  $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$  die elektrische Verschiebungsstromdichte und  $\rho$  die elektrische Raumladungsdichte, die als Quelle eines elektrischen Feldes wirkt. Nur zwei der vier Gleichungen sind voneinander unabhängig. Um die Feldvektoren eindeutig zu bestimmen, müssen die Maxwell'schen Gleichungen durch die folgenden Gleichungen ergänzt werden

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (3.5)$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (3.6)$$

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}. \quad (3.7)$$

Darin sind  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante,  $\mu$  die magnetische Permeabilität und  $\sigma$  die Leitfähigkeit.  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  sind nur dann einfache Zahlen, wenn das Medium isotrop ist. Diese Gleichungen stellen die makroskopischen Eigenschaften der Materie dar, wenn sie sich im elektromagnetischen Feld befindet. Werden diese Felder als harmonische Schwingung mit der Kreisfrequenz  $\omega$  im eingeschwungenen Zustand betrachtet, wird die Zeitabhängigkeit der Feldvektoren durch den Faktor  $\exp(i\omega t)$  ausgedrückt

$$\vec{B}(x, y, z, t) = \vec{B}(x, y, z) \exp(i\omega t) \quad (3.8)$$

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y, z) \exp(i\omega t). \quad (3.9)$$

Die partielle Differentiation dieser Funktionen nach der Zeit  $t$  führt dann zur Multiplikation mit dem Faktor  $i\omega$ .

Die Gleichungen 3.8 und 3.9 werden in die Maxwell-Gleichungen eingesetzt. Die vierte Maxwell-Gleichung, Formel 3.4, wird durch Gleichung 3.9 und die dritte Maxwell-Gleichung, Formel 3.3, wird durch Gleichung 3.8 erfüllt. Da in den

in dieser Arbeit betrachteten Systemen keine Ladungen auftreten, ist zusätzlich  $\varrho = 0$ . Wird nun die Formel 3.8 in die zweite Maxwell-Gleichung, Formel 3.2, eingesetzt, ergibt sich der Ausdruck

$$\operatorname{rot} \vec{E}(x, y, z) = -i\omega \vec{B}(x, y, z). \quad (3.10)$$

Aus der Kombination der ersten Maxwell-Gleichung, Formel 3.1, mit den weiteren Gleichungen 3.5, 3.6 und 3.7 folgt

$$\frac{1}{\mu} \operatorname{rot} \vec{B}(x, y, z) = i\omega \varepsilon \vec{E}(x, y, z) + \sigma \vec{E}(x, y, z). \quad (3.11)$$

Wenn die Frequenz nicht zu hoch ist und  $\sigma$  in Metallen sehr groß ist, reduziert sich die obige Gleichung 3.11 zu

$$\operatorname{rot} \vec{B}(x, y, z) = \mu \sigma \vec{E}(x, y, z). \quad (3.12)$$

Wird in dieser Gleichung 3.12 auf beiden Seiten die Rotation  $\operatorname{rot}$  gebildet und für  $\operatorname{rot} \vec{E}(x, y, z)$  der Ausdruck 3.10 eingesetzt, resultiert die allgemein gültige Helmholtz-Gleichung unter den Voraussetzungen, dass das Medium im untersuchten Gebiet strom- und ladungsfrei ist, so dass es als homogen und isotrop angenommen werden kann:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{B}(x, y, z) + k^2 \vec{B}(x, y, z) = 0. \quad (3.13)$$

$\vec{E}$  lässt sich ebenso berechnen

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E}(x, y, z) + k^2 \vec{E}(x, y, z) = 0 \quad (3.14)$$

mit der Wirbelstromkonstanten

$$k = \sqrt{\mu i \omega \sigma} = \frac{1+i}{\delta}. \quad (3.15)$$

Die Wirbelstromkonstante  $k$  enthält die Materialkonstanten Leitfähigkeit  $\sigma$ , Permeabilität  $\mu$  des Metalls, die Kreisfrequenz  $\omega$  und hat die Einheit einer reziproken Länge. Die Wellenzahl  $\bar{k}$  lässt sich über  $k = \frac{\bar{k}}{i} = -i \bar{k}$  zu  $\bar{k} = \frac{1-i}{\delta}$  berechnen.

Mit  $\operatorname{rot} \operatorname{rot} = \operatorname{grad} \operatorname{div} - \Delta$  und weil hier das magnetische bzw. das elektrische Feld quellenfrei ist, gilt  $\operatorname{grad} \operatorname{div} = 0$ . Dadurch vereinfacht sich die Gleichung 3.13 in kartesischen Koordinaten zu

$$\Delta \vec{B}(x, y, z) = k^2 \vec{B}(x, y, z) \quad (3.16)$$

und Gleichung 3.14 in kartesischen Koordinaten zu

$$\Delta \vec{E}(x, y, z) = k^2 \vec{E}(x, y, z). \quad (3.17)$$

Wenn sich die materiellen Eigenschaften aber an einer Phasengrenze plötzlich ändern, sind die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und die magnetische Permeabilität  $\mu$  nicht mehr stetig und die Feldvektoren modifizieren sich. In diesem Randgebiet müssen dann die folgenden Randbedingungen

$$\vec{t} \cdot (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (3.18)$$

$$\vec{t} \cdot (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = |\vec{j}| \quad (3.19)$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = \varrho_F \quad (3.20)$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = 0 \quad (3.21)$$

mit dem Einheitsvektor parallel zur Oberfläche  $\vec{t}$  und dem Einheitsvektor in Richtung der Flächennormalen  $\vec{n}$  erfüllt sein. Diese Randbedingungen werden zur Lösung der Gleichungen 3.16 und 3.17 in nur gebietsweisen homogenen Medien benötigt. Die Formeln 3.18 und 3.19 sind die Bedingungen für die tangentialen Komponenten, die zwei folgenden Gleichungen 3.20 und 3.21 gelten für die Normalkomponenten,  $\varrho_F$  ist die Flächendichte freier elektrischer Ladung und  $\vec{j}$  steht für die lineare Dichte des freien elektrischen Stromes.

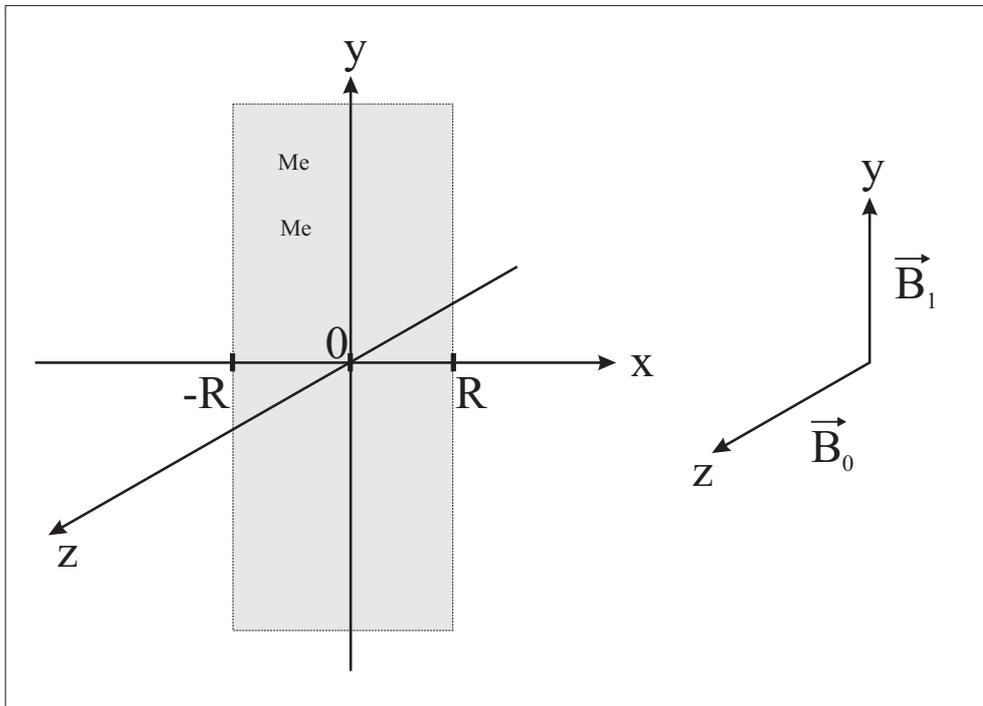
Es werden aber noch weitere Bedingungen benötigt, die das Verhalten des Feldes in unendlicher Entfernung oder am Koordinatenursprung festlegen. Sie dienen dem Zweck, die am Koordinatenursprung divergenten Funktionen auszuschließen und das Verhalten einer Funktion in unendlicher Entfernung von der Quelle zu kontrollieren.

In den folgenden Kapiteln werden die hier vorgestellten Gleichungen 3.16 und 3.17 verwendet, um die bei verschiedenen Probengeometrien vorhandenen Feldverteilungen während der Anregung mit Hochfrequenzfeldern zu ermitteln und die entsprechenden Nutationsspektren zu berechnen.

## 3.2. Die Folie

Die vorhandene Feldverteilung in ebenen Proben, wie den metallischen Folien in beliebiger Dicke, während der Anregung mit hochfrequenten Feldern wird in diesem Abschnitt betrachtet.

Eine dreidimensionale Folie der Dicke  $2R$  befindet sich nach dem von Brown et al. entwickelten Modell [BHM<sup>+</sup>88] in der Mitte einer HF-Spule mit dem Radius  $x_0$ , so dass das Magnetfeld parallel zur Oberfläche ist. Das Magnetfeld  $\vec{B}_1$  verläuft dabei in Richtung der  $y$ -Achse eines Kartesischen Koordinatensystems, wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Die Ausdehnung der Folie in  $y$ - und  $z$ -Richtung soll unendlich sein, d.h. sehr groß gegenüber  $R$ , dadurch reduziert sich diese Modellvorstellung auf die Dimension in  $x$ -Richtung.



**Abbildung 3.1.:** Positionierung der Metallfolie in der HF-Spule mit  $\vec{B}_1$ -Feld parallel zur Oberfläche der Folie

Die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante  $\sigma_{Me}$  und  $\varepsilon_{Me}$  gelten in der Metallfolie bzw.  $\sigma_L$  und  $\varepsilon_L$  gelten für Luft, den Bereich außerhalb der Metallfolie. Alle diese Konstanten sind unabhängig von den Ortskoordinaten  $x, y, z$ . Die magnetischen und elektrischen Felder sind senkrecht zueinander und die Feldvektoren sind so gewählt, dass sie nur noch von der  $x$ -Koordinate abhängen, wie oben erwähnt. Diese Felder werden im eingeschwungenen Zustand betrachtet (siehe Gleichungen 3.8 und 3.9). In Vektorschreibweise folgt

$$\vec{B} = B(x) \exp(i\omega t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

$$\vec{E} = E(x) \exp(i\omega t) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Da die magnetische Feldstärke nur in Richtung der  $x$ -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems vorliegt, vereinfacht sich der Ausdruck 3.16 zu

$$\frac{d^2 \vec{B}(x)}{dx^2} = k^2 \vec{B}(x). \quad (3.24)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung 3.24 ist

$$\vec{B}(x) = A_1 \exp(kx) + A_2 \exp(-kx). \quad (3.25)$$

Aufgrund der Symmetrie dieses Problems ist  $\vec{B}(x) = \vec{B}(-x)$ . Dies ist nur erfüllt, wenn

$$A_1 = A_2 = A \quad (3.26)$$

und es gilt dann

$$\vec{B}(x) = A [\exp(kx) + \exp(-kx)]. \quad (3.27)$$

Mit der folgenden Bedingung an der Oberfläche der Folie  $\vec{B}(R) = \vec{B}_{10}$  resultiert

$$\vec{B}_{10} = A [\exp(kR) + \exp(-kR)]. \quad (3.28)$$

Das Umformen dieser Formel 3.28 führt zu

$$A = \frac{\vec{B}_{10}}{\exp(kR) + \exp(-kR)}. \quad (3.29)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks 3.29 in Gleichung 3.27 ergibt sich

$$\vec{B}(x) = \frac{\exp(kx) + \exp(-kx)}{\exp(kR) + \exp(-kR)} \vec{B}_{10}. \quad (3.30)$$

Mit der Näherung  $\Re(kx) \gg 1$  reduziert sich Formel 3.30 zu

$$\vec{B}(x) = \frac{\exp(kx)}{\exp(kR)} \vec{B}_{10}. \quad (3.31)$$

Ein wichtiger Spezialfall ist die „dicke“ Folie, deren Dicke viel größer als die Skintiefe ist ( $R \gg \delta$ ). Wird die Eindringtiefe über die Beziehung  $\tau = R - x$  eingeführt und nach  $x = R - \tau$  aufgelöst eingesetzt, erhält man

$$\vec{B}(x) = \exp(-k\tau) \vec{B}_{10}. \quad (3.32)$$

In diese Formel 3.32 wird nun  $k = \frac{1+i}{\delta}$  eingesetzt. Mit  $\vec{B}(x) = \vec{B}_1$  ergibt sich

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_{10} \exp\left(-\frac{\tau}{\delta} - \frac{i\tau}{\delta}\right). \quad (3.33)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nutationsspektren für die drei unterschiedlich dicken Aluminium- und Kupferfolien, die in Kapitel 4.1 vorgestellt werden, generiert. Die theoretisch berechneten Spektren sind in Kapitel 6.1 abgebildet und der entsprechend skizzierte Programmaufbau zur Berechnung der Nutationsspektren befindet sich im Anhang B.1.

### 3.3. Das Mehrschichtsystem

Ausgehend von den Bedingungen der Folie (eine metallische Schicht) wurde eine Erweiterung dieses Modells auf zwei- und mehrschichtige Metallsysteme vorgenommen.

Dieses mehrschichtige metallische System befindet sich in der Mitte einer HF-Spule mit dem Radius  $x_0$ , so dass das Magnetfeld parallel zur Oberfläche ist. Das Magnetfeld  $\vec{B}_1$  verläuft dabei in Richtung der  $y$ -Achse und das elektrische Feld – senkrecht dazu – in Richtung der  $z$ -Achse eines Kartesischen Koordinatensystems, wie in Abbildung 3.2 für ein Zweischichtsystem zu sehen ist. Die Ausdehnung der Metallschichten in  $y$ - und  $z$ -Richtung soll unendlich sein, d.h. sehr groß gegenüber der Gesamtdicke aller Schichten, dadurch reduziert sich diese Modellvorstellung auf die Dimension in  $x$ -Richtung.

Die magnetischen und elektrischen Felder sind senkrecht zueinander und die Feldvektoren sind so gewählt, dass sie nur noch von der  $x$ -Koordinate abhängen, wie oben erwähnt. Auch werden diese Felder im eingeschwungenen Zustand betrachtet. Daher gelten für die Feldkomponenten in Abhängigkeit von den Gleichungen 3.8 und 3.9 hier auch die gleichen Formeln 3.22 und 3.23 in Vektorschreibweise, wie bei der Foliengeometrie.

Weil die magnetische Feldstärke auch hier nur in Richtung der  $x$ -Koordinate des kartesischen Koordinatensystems vorliegt, vereinfacht sich der allgemein gültige Ausdruck 3.16 zu der Formel 3.24. Die allgemeine Lösung der Gleichung 3.24 hat im Bereich  $i$  die Form

$$\vec{B}_i(x) = A_{1i} \exp(k_i x) + A_{2i} \exp(-k_i x). \quad (3.34)$$

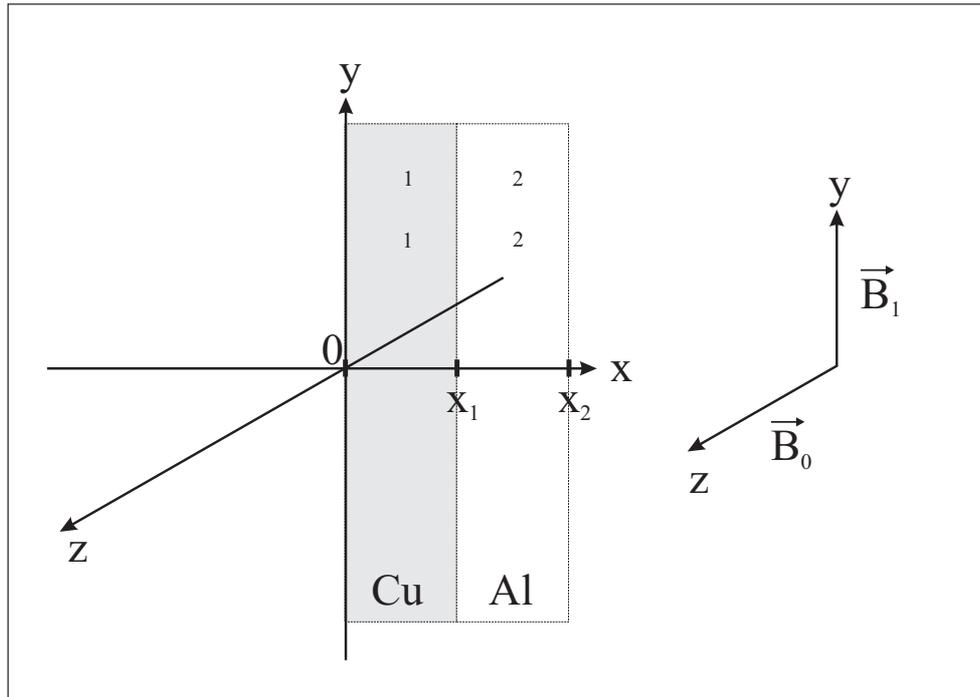
Werden nun zwei unterschiedliche metallische Schichten betrachtet, wie in Abbildung 3.2 beispielsweise gezeigt, eine aufgedampfte Kupferschicht (Index 1) auf einer Aluminiumfolie (Index 2), folgt aus Gleichung 3.34 als Lösung für den Ausdruck 3.24

$$\vec{B}_1(x) = \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.35)$$

$$\vec{B}_2(x) = \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2. \quad (3.36)$$

Die vier Unbekannten ( $\mathbf{A}_{11}, \mathbf{A}_{21}, \mathbf{A}_{12}, \mathbf{A}_{22}$ ) werden aus den Randbedingungen ermittelt:

1. Das Magnetfeld an der Oberfläche der Probe soll dem HF-Magnetfeld entsprechen  $\vec{B}(0) = \vec{B}(x_2) = \vec{B}_{10}(x)$ .
2. An der Grenzfläche bei  $x_1 = x_2$  müssen die Funktionswerte der  $\vec{B}_i(x)$  und  $\vec{E}_i(x)$  gleich sein.



**Abbildung 3.2.:** Positionierung des zweischichtigen Systems in der HF-Spule mit  $\vec{B}_1$ -Feld parallel zur Oberfläche des Metalls

Um die entsprechenden Gleichungen für die  $\vec{E}_i(x)$  aufstellen zu können, wird der Ausdruck 3.12 in Abhängigkeit von der  $x$ -Koordinate wie folgt umgeformt

$$\vec{E}(x) = \frac{1}{\mu \sigma} \text{rot } \vec{B}(x). \quad (3.37)$$

Wird für  $\vec{B}(x)$  die Gleichung 3.22 eingesetzt, ergibt sich

$$\text{rot } \vec{B}(x) = \vec{\nabla} \times \vec{B} = \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ B(x) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial B(x)/\partial x \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

und für  $\vec{E}_i(x)$  resultiert dann

$$\vec{E}_i(x) = \frac{1}{\mu \sigma} \frac{\partial}{\partial x} B_i(x). \quad (3.39)$$

Setzt man nun die differenzierten Gleichungen 3.35 und 3.36 mit  $\check{K} = k_1 \mu^{-1} \sigma^{-1}$  und  $\check{L} = k_2 \mu^{-1} \sigma^{-1}$  in den Ausdruck 3.39 ein, so folgt

$$\vec{E}_1(x) = \check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x)) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.40)$$

$$\vec{E}_2(x) = \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x)) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2. \quad (3.41)$$

Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen ergibt sich das folgende Gleichungssystem

$$x = 0 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} + \mathbf{A}_{21} = B_{10} \quad (3.42)$$

$$x = x_1 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1) = \\ \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1) \quad (3.43)$$

$$\check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1)) = \\ \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1)) \quad (3.44)$$

$$x = x_2 \quad : \quad \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2) = B_{10} . \quad (3.45)$$

Dieses Gleichungssystem wurde analytisch mit dem Programm [WIN96] gelöst. Für die Unbekannten ergeben sich folgende Ausdrücke mit  $\alpha = k_1 x_1$ ,  $\beta = k_2 x_1$  und  $\zeta = k_2 x_2$

$$\mathbf{A}_{11} = \frac{B_{10} [2\check{L} \hat{e}^{\alpha+\beta+\zeta} + \hat{e}^{2\zeta} (\check{K} - \check{L}) - \hat{e}^{2\beta} (\check{K} + \check{L})]}{\hat{e}^{2\alpha} [\hat{e}^{2\zeta} (\check{K} + \check{L}) + \hat{e}^{2\beta} (\check{L} - \check{K})] + \hat{e}^{2\zeta} (\check{K} - \check{L}) - \hat{e}^{2\beta} (\check{K} + \check{L})} \quad (3.46)$$

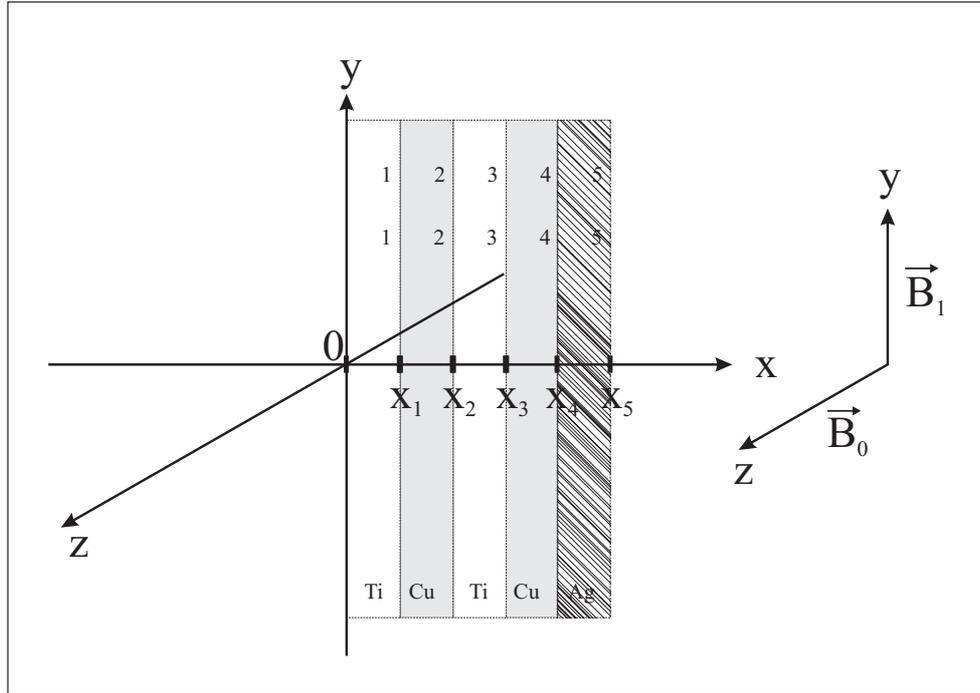
$$\mathbf{A}_{12} = \frac{B_{10} [\hat{e}^{2\alpha+\zeta} (\check{K} + \check{L}) - 2\check{K} \hat{e}^{\alpha+\beta} + \hat{e}^{\zeta} (\check{K} - \check{L})]}{\hat{e}^{2\alpha} [\hat{e}^{2\zeta} (\check{K} + \check{L}) + \hat{e}^{2\beta} (\check{L} - \check{K})] + \hat{e}^{2\zeta} (\check{K} - \check{L}) - \hat{e}^{2\beta} (\check{K} + \check{L})} \quad (3.47)$$

$$\mathbf{A}_{21} = \frac{B_{10} \hat{e}^{\alpha} [\hat{e}^{\alpha} (\hat{e}^{2\zeta} (\check{K} + \check{L}) + \hat{e}^{2\beta} (\check{L} - \check{K})) - 2\check{L} \hat{e}^{\beta+\zeta}]}{\hat{e}^{2\alpha} [\hat{e}^{2\zeta} (\check{K} + \check{L}) + \hat{e}^{2\beta} (\check{L} - \check{K})] + \hat{e}^{2\zeta} (\check{K} - \check{L}) - \hat{e}^{2\beta} (\check{K} + \check{L})} \quad (3.48)$$

$$\mathbf{A}_{22} = \frac{B_{10} \hat{e}^{\beta+\zeta} [\hat{e}^{2\alpha+\beta} (\check{K} - \check{L}) - 2\check{K} \hat{e}^{\alpha+\zeta} + \hat{e}^{\beta} (\check{K} + \check{L})]}{\hat{e}^{2\alpha} [\hat{e}^{2\zeta} (\check{K} + \check{L}) + \hat{e}^{2\beta} (\check{L} - \check{K})] + \hat{e}^{2\zeta} (\check{K} - \check{L}) - \hat{e}^{2\beta} (\check{K} + \check{L})} . \quad (3.49)$$

Um die jeweiligen  $\vec{B}$ -Felder in den einzelnen Metallschichten bestimmen zu können, werden die Ausdrücke 3.46 bis 3.49 in die Gleichungen 3.35 sowie 3.36 eingesetzt und berechnet.

Im folgenden werden in Anlehnung an die in Kapitel 4.2 vorgestellten Mehrschichtsysteme die entsprechenden Berechnungen beschrieben. Diese Mehrschichtsysteme sind von der Herstellung her gesehen eigentlich zylindrischer Geometrie und müssten nach den Formeln aus Kapitel 3.4 berechnet werden, aber bei den hier verwendeten geringen Schichtdicken und dem relativ dazu großen Durchmesser geht die zylindrische in die ebene Geometrie über. Zuerst wird das in Kapitel 4.2.2 gezeigte alternierende Kupfer-Titan-System auf Silberdraht betrachtet. Dieses mehrschichtige Metallsystem besteht aus insgesamt fünf metallischen Schichten, zwei Titanschichten mit einer Dicke von ca.  $1,84 \mu\text{m}$ , zwei unregelmäßigen Kupferschichten mit einer Dicke von ca.  $0,05 \mu\text{m}$  und dem Silberdraht mit einem Durchmesser von  $2,0 \text{ mm}$ . Die Abfolge der einzelnen Metallschichten ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Von außen nach innen betrachtet ist Titan die erste Schicht gefolgt von Schichten aus Kupfer, Titan, Kupfer und dem Silberdraht.



**Abbildung 3.3.:** Positionierung des fünfschichtigen Metallsystems in der HF-Spule mit  $\vec{B}_1$ -Feld parallel zur Oberfläche des Metalls

Die allgemeine Lösung für diese fünf Metallschichten hat nach Gleichung 3.24 die folgende Form

$$\vec{B}_1(x) = \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.50)$$

$$\vec{B}_2(x) = \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.51)$$

$$\vec{B}_3(x) = \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x) \quad \text{für } x_2 \leq x \leq x_3 \quad (3.52)$$

$$\vec{B}_4(x) = \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x) \quad \text{für } x_3 \leq x \leq x_4 \quad (3.53)$$

$$\vec{B}_5(x) = \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x) \quad \text{für } x_4 \leq x \leq x_5. \quad (3.54)$$

Die oben genannten 10 Unbekannten werden wiederum wie bei dem Modell des Zweischichtsystems aus den Randbedingungen ermittelt, so dass das Magnetfeld an der Oberfläche der Probe dem HF-Magnetfeld entsprechen soll  $\vec{B}(0) = \vec{B}(x_5) = \vec{B}_{10}(x)$  und an den Grenzflächen bei  $x_1 = x_2$ ,  $x_2 = x_3$ ,  $x_3 = x_4$  sowie  $x_4 = x_5$  die Funktionswerte der  $\vec{B}_i(x)$  und  $\vec{E}_i(x)$  gleich sein müssen. Die Gleichungen für  $\vec{E}_i(x)$  werden entsprechend nach den Ausdrücken des zweischichtigen Systems entwickelt und mit  $\check{K} = k_1 \mu_1^{-1} \sigma_1^{-1}$ ,  $\check{L} = k_2 \mu_2^{-1} \sigma_2^{-1}$ ,  $\check{M} = k_3 \mu_3^{-1} \sigma_3^{-1}$ ,

$\check{N} = k_4 \mu_4^{-1} \sigma_4^{-1}$  und  $\check{O} = k_5 \mu_5^{-1} \sigma_5^{-1}$  folgt dann

$$\vec{E}_1(x) = \check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x)) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.55)$$

$$\vec{E}_2(x) = \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x)) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.56)$$

$$\vec{E}_3(x) = \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x)) \quad \text{für } x_2 \leq x \leq x_3 \quad (3.57)$$

$$\vec{E}_4(x) = \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x)) \quad \text{für } x_3 \leq x \leq x_4 \quad (3.58)$$

$$\vec{E}_5(x) = \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x)) \quad \text{für } x_4 \leq x \leq x_5. \quad (3.59)$$

Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen folgt das Gleichungssystem:

$$x = 0 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} + \mathbf{A}_{21} = B_{10} \quad (3.60)$$

$$x = x_1 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1) = \\ \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1) \quad (3.61)$$

$$\check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1)) = \\ \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1)) \quad (3.62)$$

$$x = x_2 \quad : \quad \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2) = \\ \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_2) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_2) \quad (3.63)$$

$$\check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2)) = \\ \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_2) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_2)) \quad (3.64)$$

$$x = x_3 \quad : \quad \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_3) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_3) = \\ \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_3) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_3) \quad (3.65)$$

$$\check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_3) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_3)) = \\ \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_3) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_3)) \quad (3.66)$$

$$x = x_4 \quad : \quad \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_4) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_4) = \\ \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_4) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_4) \quad (3.67)$$

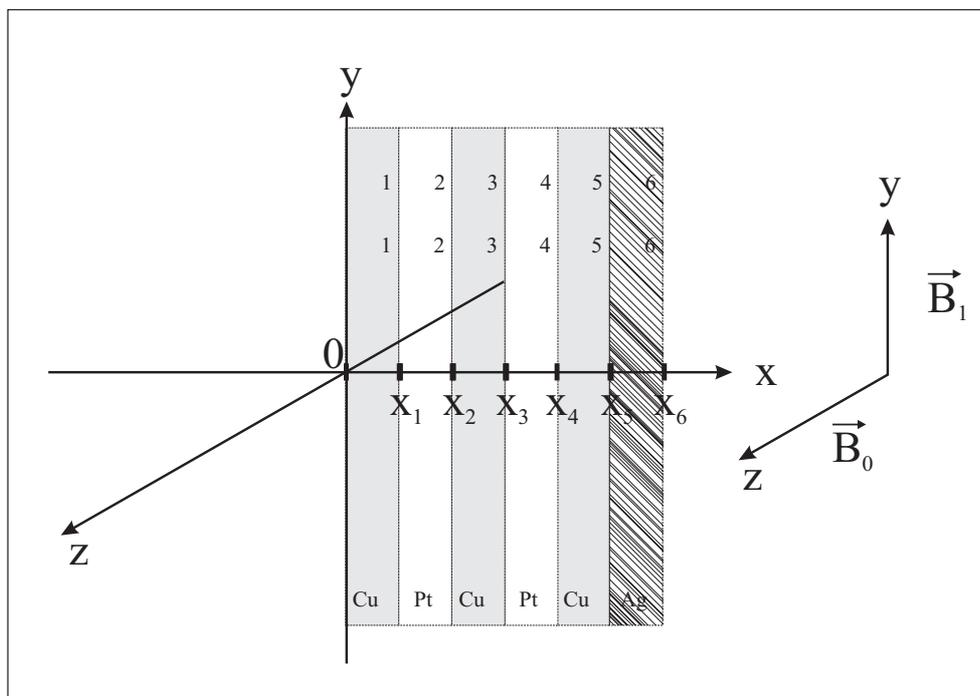
$$\check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_4) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_4)) = \\ \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_4) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_4)) \quad (3.68)$$

$$x = x_5 \quad : \quad \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_5) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_5) = B_{10}. \quad (3.69)$$

Dieses Gleichungssystem wurde ebenfalls mit dem Programm [WIN96] gelöst. Die resultierenden Zahlenwerte für die 10 Unbekannten befinden sich im Anhang B.2. Zur Berechnung des Nutationspektrums werden diese Werte in die Gleichungen 3.50 sowie 3.54 eingesetzt und die jeweiligen  $\vec{B}$ -Felder in den einzelnen Metallschichten mit dem Programm „Multischicht1“ berechnet. Der Aufbau dieses Pro-

gramms wird im Anhang B.2 erläutert. Das theoretisch berechnete Spektrum ist in Kapitel 6.2 abgebildet.

Das in Kapitel 4.2.3 gezeigte alternierende Kupfer-Platin-System auf Silberdraht wird im folgenden betrachtet. Dieses mehrschichtige Metallsystem besteht aus insgesamt sechs metallischen Schichten, zwei Platinschichten mit einer Dicke von ca.  $0,6 \mu\text{m}$ , drei Kupferschichten mit einer Dicke von ca.  $1,0 \mu\text{m}$  und dem Silberdraht mit einem Durchmesser von  $2,0 \text{ mm}$ . Die Abfolge der einzelnen Metallschichten ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Von außen nach innen betrachtet ist Kupfer die erste Schicht gefolgt von Schichten aus Platin, Kupfer, Platin, Kupfer und dem Silberdraht.



**Abbildung 3.4.:** Positionierung des sechsschichtigen Metallsystems in der HF-Spule mit  $\vec{B}_1$ -Feld parallel zur Oberfläche des Metalls

Die allgemeine Lösung für diese sechs Metallschichten hat nach Gleichung 3.24 die folgende Form

$$\vec{B}_1(x) = \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.70)$$

$$\vec{B}_2(x) = \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.71)$$

$$\vec{B}_3(x) = \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x) \quad \text{für } x_2 \leq x \leq x_3 \quad (3.72)$$

$$\vec{B}_4(x) = \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x) \quad \text{für } x_3 \leq x \leq x_4 \quad (3.73)$$

$$\vec{B}_5(x) = \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x) \quad \text{für } x_4 \leq x \leq x_5 \quad (3.74)$$

$$\vec{B}_6(x) = \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x) + \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x) \quad \text{für } x_5 \leq x \leq x_6. \quad (3.75)$$

Die oben genannten 12 Unbekannten werden wiederum wie bei dem Modell des zweischichtigen Systems aus den Randbedingungen ermittelt, so dass das Magnetfeld an der Oberfläche der Probe dem HF-Magnetfeld entsprechen soll  $\vec{B}(0) = \vec{B}(x_6) = \vec{B}_{10}(x)$  und an den Grenzflächen bei  $x_1 = x_2$ ,  $x_2 = x_3$ ,  $x_3 = x_4$ ,  $x_4 = x_5$  sowie  $x_5 = x_6$  die Funktionswerte der  $\vec{B}_i(x)$  und  $\vec{E}_i(x)$  gleich sein müssen. Die Gleichungen für  $\vec{E}_i(x)$  werden entsprechend nach den Ausdrücken des zweischichtigen Systems entwickelt und mit  $\check{K} = k_1 \mu_1^{-1} \sigma_1^{-1}$ ,  $\check{L} = k_2 \mu_2^{-1} \sigma_2^{-1}$ ,  $\check{M} = k_3 \mu_3^{-1} \sigma_3^{-1}$ ,  $\check{N} = k_4 \mu_4^{-1} \sigma_4^{-1}$ ,  $\check{O} = k_5 \mu_5^{-1} \sigma_5^{-1}$  und  $\check{P} = k_6 \mu_6^{-1} \sigma_6^{-1}$  folgt dann

$$\vec{E}_1(x) = \check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x)) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.76)$$

$$\vec{E}_2(x) = \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x)) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.77)$$

$$\vec{E}_3(x) = \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x)) \quad \text{für } x_2 \leq x \leq x_3 \quad (3.78)$$

$$\vec{E}_4(x) = \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x)) \quad \text{für } x_3 \leq x \leq x_4 \quad (3.79)$$

$$\vec{E}_5(x) = \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x)) \quad \text{für } x_4 \leq x \leq x_5 \quad (3.80)$$

$$\vec{E}_6(x) = \check{P} (\mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x) - \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x)) \quad \text{für } x_5 \leq x \leq x_6. \quad (3.81)$$

Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen folgt das Gleichungssystem

$$x = 0 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} + \mathbf{A}_{21} = B_{10} \quad (3.82)$$

$$x = x_1 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1) = \\ \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1) \quad (3.83)$$

$$\check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1)) = \\ \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1)) \quad (3.84)$$

$$x = x_2 \quad : \quad \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2) = \\ \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_2) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_2) \quad (3.85)$$

$$\check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2)) = \\ \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_2) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_2)) \quad (3.86)$$

$$x = x_3 \quad : \quad \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_3) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_3) = \\ \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_3) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_3) \quad (3.87)$$

$$\check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_3) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_3)) = \\ \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_3) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_3)) \quad (3.88)$$

$$x = x_4 : \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_4) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_4) = \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_4) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_4) \quad (3.89)$$

$$\begin{aligned} \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_4) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_4)) = \\ \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_4) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_4)) \end{aligned} \quad (3.90)$$

$$x = x_5 : \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_5) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_5) = \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_5) + \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_5) \quad (3.91)$$

$$\begin{aligned} \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_5) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_5)) = \\ \check{P} (\mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_5) - \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_5)) \end{aligned} \quad (3.92)$$

$$x = x_6 : \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_6) + \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_6) = B_{10} . \quad (3.93)$$

Mit dem Programm [WIN96] wurde dieses Gleichungssystem gelöst. Die resultierenden Zahlenwerte für die 12 Unbekannten befinden sich im Anhang B.2. Zur Berechnung des Nutationspektrums werden diese Werte in die Gleichungen 3.70 sowie 3.75 eingesetzt und die jeweiligen  $\vec{B}$ -Felder in den einzelnen Metallschichten mit dem Programm „Multischicht2“ berechnet. Der Aufbau dieses Programms wird im Anhang B.2 erläutert. Das theoretisch berechnete Spektrum ist in Kapitel 6.2 abgebildet.

Als weiteres System wird das in Kapitel 4.2.4 vorgestellte alternierende Kupfer-Aluminium-System auf Silberdraht betrachtet. Auch hier geht die zylindrische in die ebene Geometrie aufgrund der geringen Schichtdicken und dem relativ dazu großen Durchmesser über. Dieses mehrschichtige Kupfer-Aluminium-System besteht aus insgesamt sieben metallischen Schichten, drei Aluminiumschichten mit einer Dicke von ca.  $0,4 \mu\text{m}$ , drei Kupferschichten mit einer Dicke von ca.  $0,6 \mu\text{m}$  und dem Silberdraht mit einem Durchmesser von  $2,0 \text{ mm}$ . Die Abfolge dieser Schichten ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Sie besteht von außen nach innen gesehen aus Aluminium, Kupfer, Aluminium, Kupfer, Aluminium, Kupfer und Silberdraht. Die allgemeine Lösung für diese sieben Metallschichten lautet nach Gleichung 3.24

$$\vec{B}_1(x) = \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x) \quad \text{für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.94)$$

$$\vec{B}_2(x) = \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x) \quad \text{für } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.95)$$

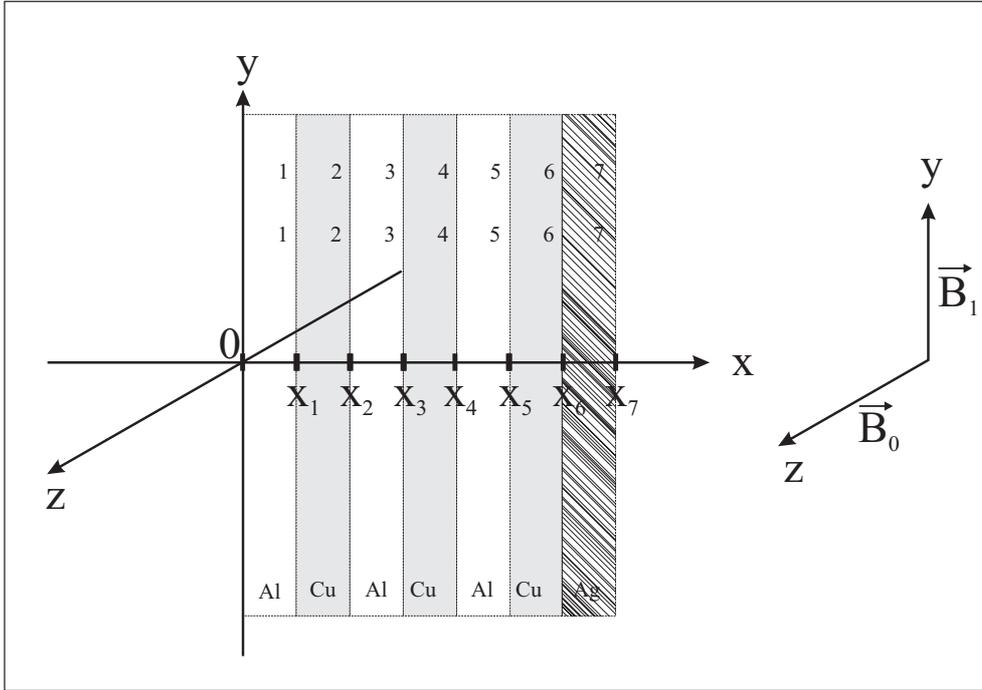
$$\vec{B}_3(x) = \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x) \quad \text{für } x_2 \leq x \leq x_3 \quad (3.96)$$

$$\vec{B}_4(x) = \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x) \quad \text{für } x_3 \leq x \leq x_4 \quad (3.97)$$

$$\vec{B}_5(x) = \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x) \quad \text{für } x_4 \leq x \leq x_5 \quad (3.98)$$

$$\vec{B}_6(x) = \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_6 x) \quad \text{für } x_5 \leq x \leq x_6 \quad (3.99)$$

$$\vec{B}_7(x) = \mathbf{A}_{17} \exp(k_7 x) + \mathbf{A}_{27} \exp(-k_7 x) \quad \text{für } x_6 \leq x \leq x_7 . \quad (3.100)$$



**Abbildung 3.5.:** Positionierung des sieben-schichtigen Metallsystems in der HF-Spule mit  $\vec{B}_1$ -Feld parallel zur Oberfläche des Metalls

Die oben genannten 14 Unbekannten werden wie bei den vorhergehenden Modellen aus den Randbedingungen ermittelt, so dass das Magnetfeld an der Oberfläche der Probe dem HF-Magnetfeld entsprechen soll  $\vec{B}(0) = \vec{B}(x_7) = \vec{B}_{10}(x)$  und an den Grenzflächen bei  $x_1 = x_2, x_2 = x_3, x_3 = x_4, x_4 = x_5, x_5 = x_6$  sowie  $x_6 = x_7$  die Funktionswerte der  $\vec{B}_i(x)$  und  $\vec{E}_i(x)$  gleich sein müssen. Die Gleichungen für  $\vec{E}_i(x)$  werden entsprechend nach den Ausdrücken des zweischichtigen Systems entwickelt und mit  $\check{K} = k_1 \mu_1^{-1} \sigma_1^{-1}$ ,  $\check{L} = k_2 \mu_2^{-1} \sigma_2^{-1}$ ,  $\check{M} = k_3 \mu_3^{-1} \sigma_3^{-1}$ ,  $\check{N} = k_4 \mu_4^{-1} \sigma_4^{-1}$ ,  $\check{O} = k_5 \mu_5^{-1} \sigma_5^{-1}$ ,  $\check{P} = k_6 \mu_6^{-1} \sigma_6^{-1}$  und  $\check{Q} = k_7 \mu_7^{-1} \sigma_7^{-1}$  folgt dann

$$\vec{E}_1(x) = \check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x)) \text{ für } 0 \leq x \leq x_1 \quad (3.101)$$

$$\vec{E}_2(x) = \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x)) \text{ für } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3.102)$$

$$\vec{E}_3(x) = \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x)) \text{ für } x_2 \leq x \leq x_3 \quad (3.103)$$

$$\vec{E}_4(x) = \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x)) \text{ für } x_3 \leq x \leq x_4 \quad (3.104)$$

$$\vec{E}_5(x) = \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x)) \text{ für } x_4 \leq x \leq x_5 \quad (3.105)$$

$$\vec{E}_6(x) = \check{P} (\mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x) - \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x)) \text{ für } x_5 \leq x \leq x_6 \quad (3.106)$$

$$\vec{E}_7(x) = \check{Q} (\mathbf{A}_{17} \exp(k_7 x) - \mathbf{A}_{27} \exp(-k_7 x)) \text{ für } x_6 \leq x \leq x_7 \quad (3.107)$$

Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen folgt das Gleichungssystem:

$$x = 0 \quad : \quad \mathbf{A}_{11} + \mathbf{A}_{21} = B_{10} \quad (3.108)$$

$$x = x_1 \quad : \quad \begin{aligned} \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1) = \\ \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1) \end{aligned} \quad (3.109)$$

$$\begin{aligned} \check{K} (\mathbf{A}_{11} \exp(k_1 x_1) - \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 x_1)) = \\ \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_1) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_1)) \end{aligned} \quad (3.110)$$

$$x = x_2 \quad : \quad \begin{aligned} \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2) = \\ \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_2) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_2) \end{aligned} \quad (3.111)$$

$$\begin{aligned} \check{L} (\mathbf{A}_{12} \exp(k_2 x_2) - \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 x_2)) = \\ \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_2) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_2)) \end{aligned} \quad (3.112)$$

$$x = x_3 \quad : \quad \begin{aligned} \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_3) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_3) = \\ \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_3) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_3) \end{aligned} \quad (3.113)$$

$$\begin{aligned} \check{M} (\mathbf{A}_{13} \exp(k_3 x_3) - \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 x_3)) = \\ \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_3) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_3)) \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$x = x_4 \quad : \quad \begin{aligned} \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_4) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_4) = \\ \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_4) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_4) \end{aligned} \quad (3.115)$$

$$\begin{aligned} \check{N} (\mathbf{A}_{14} \exp(k_4 x_4) - \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 x_4)) = \\ \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_4) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_4)) \end{aligned} \quad (3.116)$$

$$x = x_5 \quad : \quad \begin{aligned} \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_5) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_5) = \\ \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_5) + \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_5) \end{aligned} \quad (3.117)$$

$$\begin{aligned} \check{O} (\mathbf{A}_{15} \exp(k_5 x_5) - \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 x_5)) = \\ \check{P} (\mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_5) - \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_5)) \end{aligned} \quad (3.118)$$

$$x = x_6 \quad : \quad \begin{aligned} \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_6) + \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_6) = \\ \mathbf{A}_{17} \exp(k_7 x_6) + \mathbf{A}_{27} \exp(-k_7 x_6) \end{aligned} \quad (3.119)$$

$$\begin{aligned} \check{P} (\mathbf{A}_{16} \exp(k_6 x_6) - \mathbf{A}_{26} \exp(-k_6 x_6)) = \\ \check{Q} (\mathbf{A}_{17} \exp(k_7 x_6) - \mathbf{A}_{27} \exp(-k_7 x_6)) \end{aligned} \quad (3.120)$$

$$x = x_7 \quad : \quad \mathbf{A}_{17} \exp(k_7 x_7) + \mathbf{A}_{27} \exp(-k_7 x_7) = B_{10} . \quad (3.121)$$

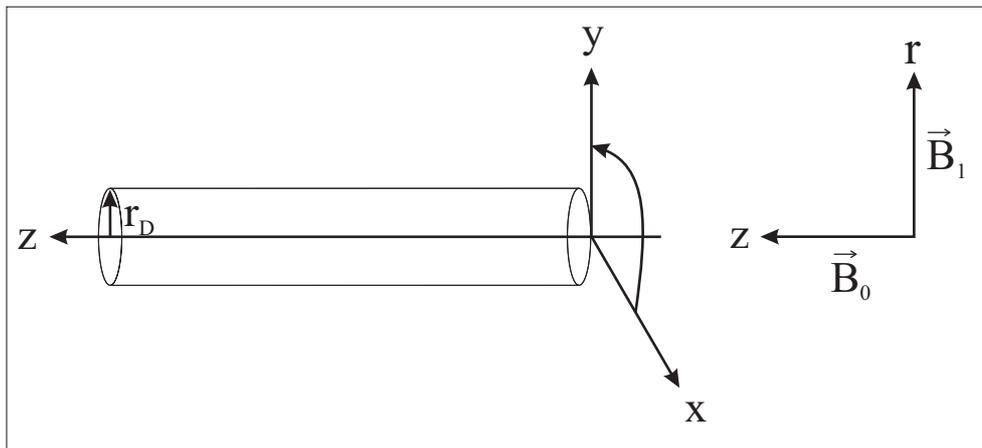
Dieses Gleichungssystem wurde mit dem Programm [WIN96] gelöst. Die resultierenden Zahlenwerte für die 14 Unbekannten befinden sich im Anhang B.2. Zur Berechnung des Nutationspektrums werden diese Werte in die Gleichungen 3.94 und 3.100 eingesetzt und die jeweiligen  $\vec{B}$ -Felder in den einzelnen Metallschichten

mit dem Programm „Multischicht3“ berechnet. Der Aufbau dieses Programms wird im Anhang B.2 erläutert. Das theoretisch berechnete Nutationsspektrum ist in Kapitel 6.2 abgebildet.

### 3.4. Der Vollzylinder

Die Feldverteilung in metallischen Drähten in beliebiger Dimension verglichen mit der Skintiefe während der Anregung mit Hochfrequenzfeldern wird hier abgeleitet.

Ein Draht mit der Länge  $z$  und dem Radius  $r_D$  befindet sich in der Mitte einer HF-Spule. Ausgehend von einem Zylinderkoordinatensystem, dessen  $z$ -Achse entlang dieser Drahtachse verläuft, hat das Magnetfeld  $\vec{B}_1$  nur noch eine  $z$ -Komponente und ist vom Radius  $r$  des Drahtes abhängig, wie in Abbildung 3.6 skizziert ist.



**Abbildung 3.6.:** Positionierung des leitenden dielektrischen Drahtes in der HF-Spule mit  $\vec{B}_1$ -Feld parallel zur Oberfläche des Metalldrahtes

Die magnetischen und elektrischen Felder sind senkrecht zueinander und werden im eingeschwungenen Zustand betrachtet. Die magnetische Feldstärke ist wie oben beschrieben nur noch von der  $r$ -Koordinate des zylindrischen Koordinatensystems abhängig, daher wird der im kartesischen Koordinatensystem vorliegende Ausdruck 3.16 mit der folgenden Formel

$$\Delta \vec{B} \equiv \text{grad div } \vec{B} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \vec{B}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial z^2} \quad (3.122)$$

in Zylinderkoordinaten umgewandelt. Da die betrachtete Feldstärke unabhängig

von den Koordinaten  $\varphi$  und  $z$  ist, resultiert mit  $\vec{B}(r) = \vec{B}_1(r)$  folgender Ausdruck

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\vec{B}_1(r)}{dr} \right) \equiv \frac{d^2 \vec{B}_1(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\vec{B}_1(r)}{dr} = k^2 \vec{B}_1(r) \quad (3.123)$$

$k$  ist die in Formel 3.15 eingeführte Wirbelstromkonstante.

Die Lösung der Gleichung 3.123 ergibt sich durch die Bessel-Funktionen nullter Ordnung  $J_0$

$$J_0(\underline{z}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos(\underline{z} \sin \theta) d\theta \quad (3.124)$$

mit einer beliebigen komplexen Zahl  $\underline{z}$  und der Bedingung an der Oberfläche des Drahtes  $\vec{B}(r_D) = \vec{B}_{10}$  sowie der Randbedingung, dass die Funktionen bei  $r = 0$  stetig sind, zu

$$\vec{B}_1(r) = \frac{J_0(i k r)}{J_0(i k r_D)} \vec{B}_{10}. \quad (3.125)$$

Die asymptotische Näherung der Bessel-Funktionen lautet nach I.S. Gradshteyn und I.M. Ryzhik [GR80] für große  $|\underline{z}|$  wie folgt

$$\begin{aligned} J_\nu(\underline{z}) &= \sqrt{\frac{2}{\pi \underline{z}}} \left\{ \cos \left( \underline{z} \mp \frac{\pi}{2} \nu - \frac{\pi}{4} \right) \right. \\ &\quad \cdot \left[ \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k}{2 \underline{z}^{2k}} \frac{\Gamma(\nu + 2k + \frac{1}{2})}{(2k)! \Gamma(\nu - 2k + \frac{1}{2})} + R_1 \right] \\ &\quad - \sin \left( \underline{z} \mp \frac{\pi}{2} \nu - \frac{\pi}{4} \right) \\ &\quad \cdot \left[ \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k}{2 \underline{z}^{2k+1}} \frac{\Gamma(\nu + 2k + \frac{3}{2})}{(2k+1)! \Gamma(\nu - 2k - \frac{1}{2})} + R_2 \right] \left. \right\}. \quad (3.126) \end{aligned}$$

Speziell hier ergibt sich für die Bessel-Funktionen nullter Ordnung  $J_0$  mit der komplexen Zahl  $\underline{z} = i k r$  und der Beschränkung auf den größten Term der Reihe folgender Ausdruck

$$J_0(i k r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(i k r)}} \cos \left( i k r - \frac{\pi}{4} \right). \quad (3.127)$$

Dieser Ausdruck wird mit  $k r \gg 1$  zu

$$J_0(i k r) = \frac{1}{4 \sqrt{\pi(i k r)}} (1 - i) \exp(k r) \quad (3.128)$$

und in Gleichung 3.125 mit dem entsprechenden Ausdruck für die Eindringtiefe  $\tau = r_D - r$  bzw.  $r = r_D - \tau$  eingesetzt

$$\begin{aligned}\vec{B}_1(r) &= \frac{J_0(i k (r_D - \tau))}{J_0(i k r_D)} \vec{B}_{10} \\ &= \frac{\frac{1}{4\sqrt{\pi(i k (r_D - \tau))}} (1 - i) \exp(k r_D - k \tau)}{\frac{1}{4\sqrt{\pi(i k r_D)}} (1 - i) \exp(k r_D)} \vec{B}_{10} .\end{aligned}\quad (3.129)$$

Für  $k r \approx k r_D$  ergibt sich mit  $\frac{\frac{1}{4\sqrt{\pi(i k (r_D - \tau))}}}{\frac{1}{4\sqrt{\pi(i k r_D)}}} \approx 1$

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_{10} \exp\left(-\frac{\tau}{\delta} - \frac{i \tau}{\delta}\right) .\quad (3.130)$$

Diese Gleichung 3.130 entspricht dem bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen Spezialfall der „dicken“ Folie mit  $R \gg \delta$ , siehe hierzu Formel 3.33.

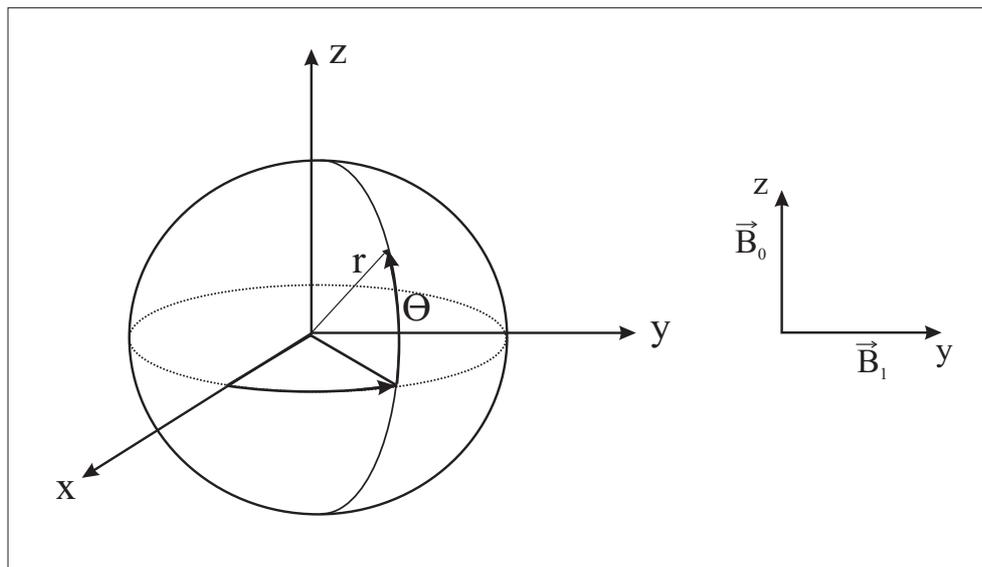
In dieser Arbeit wurden Spektren für drei unterschiedlich dicke sowie lange Aluminium- und Kupferdrähte (siehe hierzu Kapitel 4.3) berechnet. Die theoretisch berechneten Nutationsspektren, die auf den in Kapitel 3.6 vorgestellten drei verschiedenen Modellvorstellungen basieren, sind in Kapitel 6.3 abgebildet und die dazugehörigen Programme sind im Anhang B.3 aufgelistet.

## 3.5. Die Kugel

Erste umfangreiche Untersuchungen wurden auf dem Gebiet der Wellentheorie bereits im 19. Jahrhundert durchgeführt. Danach gilt im allgemeinen, wenn eine elektromagnetische Welle auf ein Objekt fällt, dass sie durch das Objekt gestreut wird, d.h. die Energie der einfallenden Welle wird im Raum neu verteilt. Die Eigenschaft dieser neuen Verteilung ist nicht nur von der einfallenden Welle selbst, sondern auch vom streuenden Objekt und vom umgebenden Medium abhängig [Bor85]. 1890 berechnete Lorenz [Lor90] eine vollständige Lösung für den Fall, dass die einfallende Welle eine ebene, monochromatisch und linear polarisierte Welle ist und das streuende Objekt eine homogene und isotrope Kugel mit beliebigem Radius in einem homogenen, isotropen absorptionsfreien Medium darstellt. 1908 erzielten G. Mie [Mie08] und 1909 P. Debye [Deb09] unabhängig voneinander generelle Lösungen des oben beschriebenen Falles. Mie versuchte eine Erklärung für die variierende Farbe bei Absorption und Streuung durch die in Wasser schwimmenden kolloidalen Goldteilchen zu erhalten. Debye leitete eine Lösung für den auf kleine Partikel ausgeübten Strahlungsdruck einer elektrischen Welle her.

Im folgenden wird eine nicht magnetische, leitende Kugel in der Größenordnung kleiner als die Wellenlänge eines HF-Magnetfeldes betrachtet. Aus diesem Grund

ist die Lösung des Hochfrequenz-Magnetfeldes in der Probe ein rein elektrostatisches Problem. Ein strenges Verfahren zur Lösung gibt es nur dann, wenn diese Grenzflächen hinreichend „einfache“ geometrische Formen haben. Bei kugelförmigen Teilchen werden „krummlinige“ Koordinaten eingeführt, bei denen die Unstetigkeitsfläche eine Koordinatenfläche ist und die Maxwell'schen Gleichungen mit Randbedingungen sich in gewöhnliche Differentialgleichungen separieren lassen. H. Kaden [Kad59] stellte hierzu die Berechnungen vor, die im folgenden beschrieben werden.



**Abbildung 3.7.:** Positionierung der Kugel, deren Koordinatennullpunkt mit der Kugelmittle zusammenfällt und deren z-Achse ( $\theta = 0$ ) parallel zum Magnetfeld gerichtet ist, in der HF-Spule

Eine Kugel mit dem Radius  $r_K$  befindet sich in einem homogenen Magnetfeld. Die Kugelkoordinaten sind so festgelegt, dass deren Nullpunkt mit der Kugelmittle zusammenfällt und die z-Achse parallel zum Magnetfeld gerichtet ist, wie in Abbildung 3.7 dargestellt. Durch diese Festlegung des Koordinatensystems sind die Feldgrößen rotationssymmetrisch zur z-Achse und die Abhängigkeit vom Winkel  $\varphi$  entfällt.

Die elektrische Feldstärke im Kugellinnern ( $r \leq r_K$ ) hat nur eine Komponente in  $\varphi$ -Richtung („Breitengrad“), da die Ströme in der Kugel um die z-Achse kreisen

$$\vec{E} = (0, 0, E_\varphi). \quad (3.131)$$

Für ihre Berechnung dienen Gleichung 3.13 und 3.15 in allgemeiner Form. Um

$E_\varphi$  zu bestimmen, ergibt sich ausgehend von Gleichung 3.14

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} + k^2 \vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r E_\varphi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta E_\varphi)}{\partial \theta} \right) - k^2 E_\varphi \end{pmatrix} = 0. \quad (3.132)$$

Zur Lösung der Gleichung 3.132 dient der Ansatz

$$E_\varphi = g(r) \sin \theta. \quad (3.133)$$

Wird der Ausdruck 3.133 in Gleichung 3.132 eingesetzt, so resultiert

$$g''(r) + \frac{2g'(r)}{r} - \left( \frac{2}{r^2} + k^2 \right) g(r) = 0. \quad (3.134)$$

Die obige Gleichung 3.134 wird mit Hilfe der Zylinderfunktionen gelöst. Da  $g(0)$  endlich bleiben muss, wird die Bessel-Funktion mit halbzahligem Index und imaginärem Argument verwendet. Als Lösung für Gleichung 3.134 dient die Funktion

$$\begin{aligned} g(r) &= A \Psi_1(i k r) = A \sqrt{\frac{\pi}{2(i k r)}} J_{\frac{3}{2}}(i k r) \\ &\equiv A \left( \frac{1}{i k r} \frac{\sinh(k r)}{k r} - \cosh(k r) \right). \end{aligned} \quad (3.135)$$

Für die elektrische Feldstärke resultiert dann

$$E_\varphi = -i \omega r_K^2 C B_{10} h(k r) \frac{\sin \theta}{r} \quad (3.136)$$

mit

$$h(k r) \equiv i k r \Psi_1(i k r) \equiv \frac{\sinh(k r)}{k r} - \cosh(k r) \quad (3.137)$$

und der dimensionslosen Konstanten  $C = A/(k \omega r_K^2 B_{10})$ , die aus den noch folgenden Übergangsbedingungen ermittelt wird. Die Bestimmung des magnetischen Feldes im Kugellinnern erfolgt über die zweite Maxwell-Gleichung 3.2 unter Beachtung von dem Ausdruck 3.9 und den Gleichungen für die Rotation in Kugelkoordinaten zu

$$\begin{pmatrix} B_r \\ B_\theta \\ B_\varphi \end{pmatrix} = -\operatorname{rot} \frac{\vec{E}}{i \omega} = \begin{pmatrix} \frac{1}{i \omega r \sin \theta} \left( \frac{\partial(\sin \theta \vec{E}_\varphi)}{\partial \theta} \right) \\ -\frac{1}{i \omega r} \left( \frac{\partial(r \vec{E}_\varphi)}{\partial r} \right) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 r_K^2 C B_{10} h(k r) \frac{\cos \theta}{r^2} \\ k r_K^2 C B_{10} h'(k r) \frac{\sin \theta}{r} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.138)$$

$h'(kr)$  ist die Differentiation von  $h$  nach dem Argument  $kr$ . Um die Übergangsbedingungen an der Oberfläche ( $r = r_K$ ) bestimmen zu können, muss die magnetische Feldstärke außerhalb der Kugel für  $r \geq r_K$  betrachtet werden. Das skalare Potential (definiert über  $\vec{H} = \text{grad } X$ ) lautet für das angelegte Feld

$$X_0 = \frac{B_{10}}{\mu} z = \frac{B_{10}}{\mu} r \cos \theta \quad (3.139)$$

und wird von dem Feld der Wirbelströme in der Kugel überlagert. Dieses Rückwirkungspotential wird mit  $X_W$  bezeichnet. Damit setzt sich das Potential außerhalb der Kugel ( $r \geq r_K$ ) wie folgt zusammen

$$X = X_0 + X_W . \quad (3.140)$$

Das Potential  $X$  ist nun als Lösung der Laplaceschen Differentialgleichung zu ermitteln  $\text{div } \vec{H} = \text{div } \text{grad } X \equiv \Delta X = 0$ . In Kugelkoordinaten geht

$$\Delta X = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial X}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 X}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (3.141)$$

mit

$$\frac{\partial X}{\partial \varphi} = 0 \quad (3.142)$$

in die Differentialgleichung

$$\Delta X = \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial X}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (3.143)$$

über. In Anlehnung an die Gleichung 3.139 werden die Variablen  $r$  und  $\theta$  mit dem Ansatz

$$X = f(r) \cos \theta \quad (3.144)$$

separiert und aus 3.143 resultiert dann

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{df(r)}{dr} \right) - 2f(r) = 0. \quad (3.145)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich mit dem Ansatz  $f(r) = C r^n$  zu

$$f(r) = C_1 r + C_2 r^{-2}. \quad (3.146)$$

$C_1$  ist dadurch festgelegt, dass das magnetische Feld in großer Entfernung  $r \rightarrow \infty$  in das homogene magnetische Wechselfeld übergehen muss

$$\lim_{r \rightarrow \infty} X = X_0 = \frac{B_{10}}{\mu} r \cos \theta. \quad (3.147)$$

Daraus folgt  $C_1 = \frac{B_{10}}{\mu}$ . Wird der dimensionslose Rückwirkungsfaktor  $W$  über

$$C_2 = \frac{B_{10}}{\mu} r_K^3 W \quad (3.148)$$

eingeführt, ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung 3.143 für  $r \geq r_K$

$$X = \left( \frac{B_{10}}{\mu} r + \frac{B_{10}}{\mu} 2 r_K^3 r^{-2} W \right) \cos \theta. \quad (3.149)$$

Die magnetischen Feldkomponenten leiten sich hieraus nach  $\vec{B} = \mu \text{grad } X$  zu

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_r \\ B_\theta \\ B_\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta (B_{10} - B_{10} 2 r_K^3 W r^{-3}) \\ -\sin \theta (B_{10} + B_{10} r_K^3 W r^{-3}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.150)$$

ab. Zur Bestimmung des Rückwirkungsfaktors  $W$  der Kugel werden die Übergangsbedingungen an der Oberfläche betrachtet. Werden die Tangentialkomponenten  $B_\theta$  der Gleichungen 3.138 und 3.150 an der Oberfläche ( $r = r_K$ ) gleichgesetzt, ergibt sich

$$1 + W = -k r_K C h'(k r_K) \quad (3.151)$$

und für die normalen Komponenten  $B_r$  der Gleichungen 3.138 und 3.150 resultiert an der Oberfläche mit  $r = r_K$

$$1 - 2W = -2C h(k r_K). \quad (3.152)$$

Daraus folgt für den Rückwirkungsfaktor der Kugel  $W$

$$W = \frac{1}{2} \frac{k r_K h'(k r_K) - 2 h(k r_K)}{k r_K h'(k r_K) + h(k r_K)} \quad (3.153)$$

und der Faktor  $C$  ergibt sich aus obiger Formel 3.152 zu

$$C = \frac{-1 + 2W}{2 h(k r_K)} \quad (3.154)$$

oder

$$C = -\frac{3}{2(k r_K h'(k r_K) + h(k r_K))} = \frac{3}{2 k r_K \sinh k r_K}. \quad (3.155)$$

Zur Berechnung der Spektren wurden die nun folgenden Grenzfälle betrachtet. Da die in dieser Arbeit betrachteten Teilchen sehr viel kleiner als die Wellenlänge der anregenden HF ( $k r_K \ll 1$ ) sind, gilt hier  $\exp(k r_K) \ll 1$ . Der Faktor  $C$  von Teilchen, die sehr viel größer als die Skintiefe sind ( $r_K \gg \delta$ ), ist dann

$$C = \frac{3(1+i)}{2 r_K \delta^{-1}} \exp(-r_K \delta^{-1}) \exp(-i r_K \delta^{-1}) \quad (3.156)$$

und  $C$  von Teilchen, die kleiner als die Skintiefe sind ( $r_K \leq \delta$ ), ergibt sich zu

$$C = -\frac{3i}{4r_K^2\delta^{-2}}. \quad (3.157)$$

Da nur die HF-Magnetfeldkomponente, die senkrecht zu  $\vec{B}_0$  ist, den Resonanzübergang hervorruft, folgt dann für das wirksame  $\vec{B}_1$ -Feld

$$\vec{B}_{1,eff.} = \begin{pmatrix} B_r \cos \theta \\ -B_\theta \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2r_K^2 C B_{10} h(kr) \frac{\cos^2 \theta}{r^2} \\ -kr_K^2 C B_{10} h'(kr) \frac{\sin^2 \theta}{r} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.158)$$

In dieser Arbeit wurden die Spektren für die unterschiedlich großen Aluminium- und Kupferkugeln, die in Kapitel 4.4 vorgestellt werden, berechnet. Die theoretisch berechneten Nutationsspektren sind in Kapitel 6.4 abgebildet und der dazugehörige Programmaufbau ist im Anhang B.4 aufgelistet.

### 3.6. Feldinhomogenität der NMR-Spule

Im allgemeinen gilt das Magnetfeld eines Solenoids innerhalb einer Spule als sehr stark und über das gesamte umschlossene Volumen als nahezu homogen. Um konkrete Angaben über die Homogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes zu erhalten, wurden verschiedene Modelle am Beispiel eines metallischen Zylinders in einer NMR-Spule betrachtet. Das erste Modell „Ring 1“ betrachtet die 17,6 mm lange Spule als aus 12 äquidistanten Ringen mit einem Abstand von 1,5 mm und einem Radius von 2,5 mm aufgebaut. Die Dicke des Spulendrahtes wird vernachlässigt, dadurch wird angenommen, dass das Feld auf der Spulenachse dem induzierten Feld entspricht. In jedem einzelnen Spulenring gilt für das Verhältnis von  $\vec{B}_1$ -Feld zu Stromstärke

$$\frac{\vec{B}_1}{J} = \frac{\frac{\mu_0}{2}}{x_0 \left(1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right)^{-3/2}} \quad (3.159)$$

mit dem Spulenradius  $x_0$  und der Probenlänge  $x$ , wenn das Koordinatensystem mit der  $x$ -Achse parallel zur Spulenachse und die  $y$ -Achse in Richtung des Spulenquerschnitts ausgerichtet ist. Entsprechend den gemessenen Nutationsspektren wird die Nutationsfrequenz der Spins in der Spulenmitte auf  $\nu_{max}$  normiert. Das  $\vec{B}_1$ -Feld wird als Summe über die einzelnen Windungen wie folgt berechnet

$$\vec{B}_1 = \sum_{w=1}^{12} \vec{B}_{1,w}. \quad (3.160)$$

Da sich einerseits bei hohem  $\vec{B}_1$ -Feld das gleiche Signal auf ein größeres Frequenzintervall verteilt und andererseits die Empfindlichkeit der Detektion proportional zu  $\vec{B}_1$  und damit zu  $\nu_{max}$  ist, gilt für die Intensität

$$I = I_0 \frac{1}{\nu_{max}} \nu_{max} = I_0. \quad (3.161)$$

$I_0$  wird willkürlich auf den Wert 1 gesetzt und so wird für jedes Teilstück eine Intensität (= 1) im Bereich von  $\nu_0$  bis  $\nu_{max}$  addiert. Unter der Annahme, dass die jeweilige metallische Probe symmetrisch in der Spule angeordnet ist, wurden Schnitte durch das Nutationsspektrum berechnet. Um einen realistischen Vergleich mit den gemessenen Spektren durchführen zu können, wurden die theoretisch berechneten Nutationsspektren ebenfalls mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet.

Das zweite Modell „Ring 2“ erweitert das erste dahingehend, das die 17,6 mm lange Spule aus 12 nicht äquidistanten Ringen und einem Radius von 2,5 mm besteht. Die real gemessenen Abstände der einzelnen Spulenringe sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die Dicke des Spulendrahtes wird auch hier vernachlässigt und die theoretisch berechneten Nutationsspektren sind mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet worden.

**Tabelle 3.1.:** Die real gemessenen Abstände zwischen den einzelnen Windungen in der NMR-Spule, die aus 12 Windungen aufgebaut ist

Windung	Windungsabstand [mm]	Spulenlänge [mm]
1.	0,00	0,00
2.	1,35	1,35
3.	1,50	2,85
4.	1,40	4,25
5.	1,50	5,75
6.	1,20	6,95
7.	1,95	8,90
8.	1,15	10,05
9.	1,60	11,65
10.	1,30	12,95
11.	1,75	14,70
12.	2,90	17,60

Als Grundlage für das dritte Modell „Spirale“ dient das Biot-Savart-Gesetz

$$\vec{H} = -\frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\vec{r} \times d\vec{j}}{r^3} \quad (3.162)$$

zur Berechnung der magnetischen Felder von Strom durchflossenen Drähten (S) [Kne82]. Die Kombination der Gleichung 3.162 mit

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (3.163)$$

führt zu

$$\vec{B}_1 = -\frac{\mu_r \mu_0 J}{4\pi} \int_S \frac{\vec{r} \times d\vec{\rho}}{r^3}, \quad (3.164)$$

wenn der Draht als unendlich dünn angenommen wird und zeigt, dass der Betrag und die Richtung der magnetischen Induktion  $\vec{B}_1$  in einem beliebigen Punkt P eines Magnetfeldes, das von der Summe aller Leiterelemente  $d\vec{\rho}$  mit der Stromstärke  $J$  erzeugt wird, bestimmt werden kann ( $\vec{r}$  ist der Ortsvektor von diesem Leiterelement  $\vec{\rho}$  zum betrachteten Feldpunkt  $P$ ). Das Magnetfeld lässt sich dann wie folgt

$$\vec{B}_1 = -\frac{\mu_r \mu_0 J}{4\pi} \int_0^{2n\pi} \frac{Z}{N} d\varphi \quad (3.165)$$

$$Z = \begin{pmatrix} -y z_0 + \rho z_0 \sin \varphi + (\rho z - \rho \varphi z_0) \cos \varphi \\ x z_0 + \rho z_0 \cos \varphi + (\rho z - \rho \varphi z_0) \sin \varphi \\ -y \rho \sin \varphi + \rho^2 \sin^2 \varphi - x \rho \cos \varphi + \rho^2 \cos^2 \varphi \end{pmatrix}$$

$$N = ((x - \rho \cos \varphi)^2 + (y - \rho \sin \varphi)^2 + (z - z_0 \varphi)^2)^{3/2}$$

berechnen. Die Herleitung dieser Formel befindet sich im Anhang B.5.

Zur Berechnung des Feldverlaufes der Spule wird diese als spiralförmig betrachtet und die Abstände der einzelnen Spulenwindungen, in denen sich die jeweilige Probe befindet, werden gemittelt. Die Dicke des Spulendrahtes wird auch hier vernachlässigt. Entsprechend den gemessenen Nutationsspektren wird die Nutationsfrequenz der Spins in der Spulenmitte auf die jeweiligen  $\nu_{max}$ -Werte normiert wie im ersten Modell (siehe Formel 3.161).

Um einen realistischen Vergleich mit den gemessenen Spektren durchführen zu können, wurden die theoretisch berechneten Nutationsspektren ebenfalls mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet. Die theoretisch berechneten Nutationsspektren aller drei Modelle sind für die Zylindergeometrie in Kapitel 6.3 den entsprechenden Messungen gegenübergestellt. Die entsprechenden Programme sind im Anhang B.3 aufgelistet.

## 4. Verwendete Probensubstanzen

Die im folgenden ausführlich beschriebenen verschiedenen geometrischen Metallprobenkörper aus Aluminium und Kupfer, deren Größe im Bereich der Eindringtiefe (Skintiefe) von elektromagnetischen Wellen liegt, wurden als Probenmaterial für das SEEING-NMR-Verfahren ausgewählt. Die Eindringtiefe beträgt für reines Aluminium  $7,794\ \mu\text{m}$  bei der  $^{27}\text{Al}$ -Frequenz von  $104,262\ \text{MHz}$  und für reines Kupfer  $6,085\ \mu\text{m}$  bei der  $^{63}\text{Cu}$ -Frequenz von  $106,020\ \text{MHz}$  (siehe Kapitel 2.3).

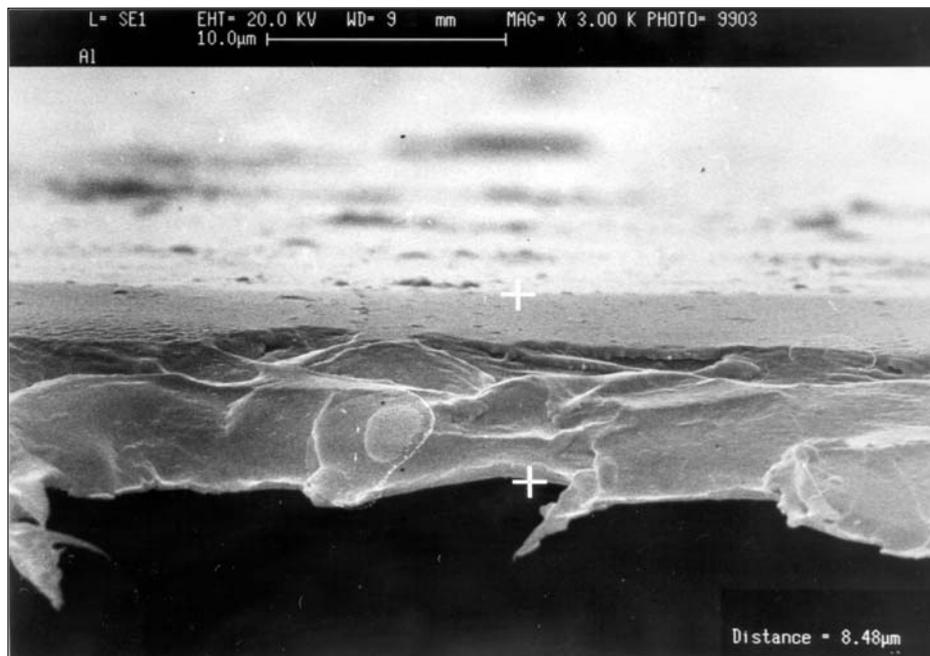
Natürliches Aluminium besteht ausschließlich aus dem einzigen stabilen Isotop 27 mit einem Spin von  $I = 5/2$ , daneben sind radioaktive Isotope  $^{24}\text{Al} - ^{31}\text{Al}$  mit Halbwertszeiten im Sekundenbereich bekannt (außer  $^{26}\text{Al}$  mit 720.000 Jahren). Aluminium ist silberweiß und kristallisiert kubisch flächenzentriert. Mit einer Dichte von  $2,702\ \text{g cm}^{-3}$  gehört es zu den Leichtmetallen. Des weiteren bildet Aluminium eine dicke, harte zusammenhängende durchsichtige Oxidschicht, die sich z.B. an frisch angeritztem Aluminium an der Luft und im Wasser schon nach wenigen Sekunden ausbildet. Aluminium und im Kontakt mit Lebensmitteln stehende Aluminiumverbindungen gelten generell als toxikologisch unbedenklich. Als Pulver wird Aluminium für rostschtzende Anstriche, zur Herstellung von Sprengstoff sowie in der Feuerwerkerei verwendet und durch Aufdampfen von Aluminium im Hochvakuum werden Spiegel für optische Instrumente erzeugt. Aluminiumpulver, das wegen seiner Neigung zur Selbstentzündung an feuchter Luft trocken gelagert werden muss, dient in Form von Pigmentpaste zur Herstellung wärme- und korrosionsbeständiger Farben und Lacksysteme sowie zum Einfärben von Plasten und Elasten. Aluminiumpigmentierte Farben reflektieren die Wärmestrahlung und werden deshalb als Schutzanstriche für Tankanlagen und Rohrleitungen eingesetzt. Besondere Bedeutung haben Aluminiumlegierungen, die wegen ihres geringen spezifischen Gewichts vielfältigen Einsatz u.a. im Flugzeugbau und in der Kraftfahrzeug-Industrie finden.[Mer94, RF99]

Natürliches Kupfer besteht ausschließlich aus den beiden NMR-aktiven Isotopen 63 (69,17 %) und 65 (30,83 %), beide Kerne besitzen den gleichen Spin von  $I = 3/2$  und ein Quadrupolmoment. Daneben sind künstliche Isotope mit Halbwertszeiten zwischen 3,2 s und 61,88 h bekannt. Reines Kupfer ist rot und kristallisiert kubisch flächenzentriert. Mit einer Dichte von  $8,94\ \text{g cm}^{-3}$  gehört es nicht mehr zu den Leichtmetallen. Es ist ein weiches und dabei gleichzeitig ein sehr zähes und dehnbares Metall, das zu sehr dünnen Blättern und feinen Drähten

geformt werden kann. An normaler feuchter Luft bildet Kupfer eine grünliche Patina, die das darunter befindliche metallische Kupfer vor weiterer chemischer Einwirkung schützt. Kupfer ist für Menschen, Tiere und zahlreiche Pflanzen ein essentielles Spurenelement in Form von Kupferproteinen mit Enzymfunktion. Die Inhalation von Dämpfen und Rauch kann jedoch das sogenannte Metallfieber verursachen.[Mer94, RF99]

### 4.1. Metallbedampfte Folien

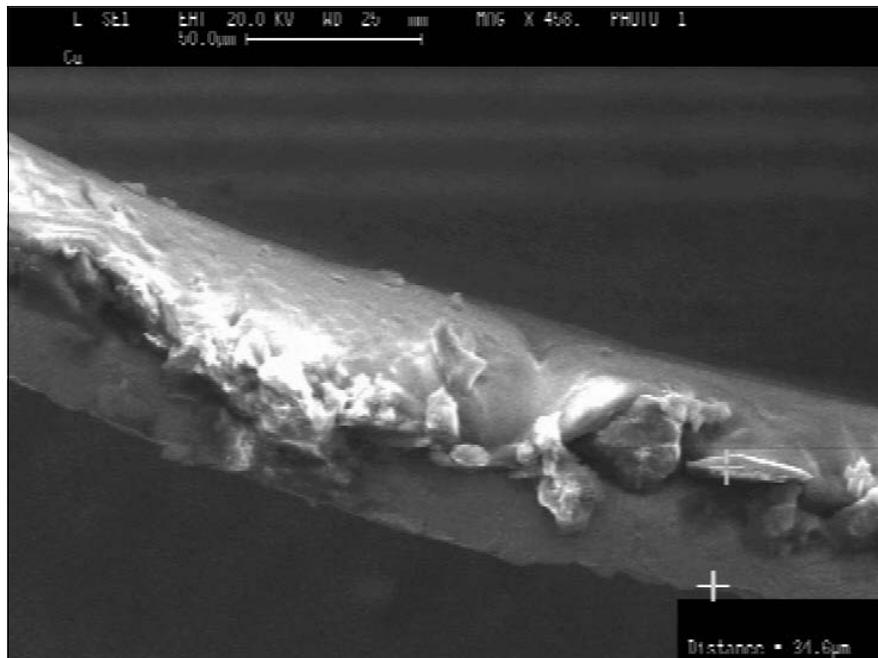
Das SEEING-NMR wird für die Untersuchungen metallbedampfter Folien eingesetzt, um genauere Aussagen über das Tiefenprofil „dünner“ und „dicker“ Folien treffen zu können. Als Probensubstanzen dienen zum einen eine Aluminiumfolie mit einer durchschnittlichen Metallfilmdicke von ca.  $2,2\ \mu\text{m}$  (siehe Abbildung 4.1), die als Isoliermaterial in Kryostaten verwendet wird und zum anderen eine selbstklebende Kupferfolie mit einer durchschnittlichen Metallfilmdicke von ca.  $30\ \mu\text{m}$  (siehe Abbildung 4.2), die zu Abschirmungszwecken bei elektrischen Schaltungen eingesetzt wird. Ebenso wird ein reines Kupferblech mit einer Metallfilmdicke von  $150\ \mu\text{m}$  untersucht.



**Abbildung 4.1.:** REM der isolierenden Aluminiumfolie mit erkennbarer Abgrenzung der Aluminium- (obere Schicht) sowie Kunststoffschicht (untere Schicht) und einer durchschnittlichen Metallfilmdicke von ca.  $2,2\ \mu\text{m}$

**Tabelle 4.1.:** Die Abmessungen der Aluminium- und Kupferfolien sowie des Kupferbleches

Probe	Länge [mm]	Breite [mm]	Metallschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
Al-Folie (alfo)	10,10	2,65	2,2
Cu-Folie (cufo)	13,10	3,75	30,0
Cu-Blech (cubl)	13,30	3,80	150,0



**Abbildung 4.2.:** REM der selbstklebenden Kupferfolie mit erkennbarer Abgrenzung der Kupfer- (untere Schicht) sowie Kunststoffschicht (obere Schicht) und einer durchschnittlichen Metallfilmdicke von ca.  $30\ \mu\text{m}$

## 4.2. Metallische Mehrschichtsysteme

Dünne Schichten werden hauptsächlich zum Oberflächenschutz gegen Verschleiß und Korrosion eingesetzt. Durch die anwendungsspezifische Oberflächenbehandlung verfügbarer und preiswerter Grundwerkstoffe wird ein rationeller Material-

einsatz, eine kostengünstige Fertigung sowie ein sparsamer Energieverbrauch im Rahmen des Umweltschutzes erzielt. In diesem Kapitel werden die zum Verständnis notwendigen Grundlagen der Beschichtungsverfahren zur Herstellung der metallischen Mehrschichtsysteme erläutert und die in dieser Arbeit betrachteten metallischen Mehrschichtsysteme vorgestellt. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Hae87, BHL95, SW96].

#### 4.2.1. Allgemeines zur Herstellung der Mehrschichtsysteme

Das Beschichten von Oberflächen aus der Dampfphase kann nach dem CVD- oder PVD-Verfahren erfolgen. CVD (**chemical vapor deposition**) ist ein Verfahren der chemischen Abscheidung aus der Dampfphase und PVD (**physical vapor deposition**) steht für Prozesse der physikalischen Abscheidung aus der Dampfphase.

Mit dem CVD-Verfahren werden hohe Haftfestigkeit sowie homogene Schichtstrukturen erzielt. Es können komplexe Geometrien wie beispielsweise Innenbeschichtung in Rohren bedampft werden, aber während des Prozesses können umweltgefährdende Reaktionsprodukte entstehen. Die notwendigen hohen Temperaturen ( $1.000^{\circ}\text{C}$ ) sind nur für temperaturstabile Werkstoffe geeignet.

Eine hohe Haftfestigkeit kann auch mit dem PVD-Verfahren unter Verwendung des Ionenplattierens erzielt werden. Dieses Verfahren ist umweltfreundlich und arbeitet bei relativ geringen Prozesstemperaturen (ca.  $300^{\circ}\text{C}$ ), so dass auch temperaturempfindliche Werkstoffe beschichtet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden temperaturempfindliche Werkstoffe verwendet, so dass nur das PVD-Verfahren in Frage kam, das im folgenden etwas detaillierter beschrieben wird. Beim PVD-Prozess erfolgt das Beschichten von Oberflächen so, dass der Schichtwerkstoff dem Substrat in Form von Atomen, Molekülen, Ionen oder Clustern zugeführt wird. Zu diesen Verfahren gehören das Bedampfen, das Sputtern und das Ionenplattieren. Der Bedampfungsprozess wird im Vakuum durchgeführt. Hier wird der Schichtwerkstoff in einer temperierbaren Quelle verdampft, so dass sich die erzeugten dampfförmigen Atome nahezu gradlinig ausbreiten und auf dem Substrat sowie auf benachbarten Wänden als Schicht niederschlagen. Kathodenzerstäubung im Vakuum wird als Sputtern bezeichnet. Bei diesem Prozess treffen die Ionen auf den Schichtwerkstoff (Target) und zerstäuben dieses durch die Impulsübertragung. Die so gewonnenen zerstäubten Teilchen (Atome bzw. Moleküle) schlagen sich auf dem Substrat bzw. benachbarten Wänden als Schicht nieder.

Ein weiterer Vakuumprozess ist das Ionenplattieren. Hier wird ein Teil der Atome, die zum Substrat gelangen, ionisiert und durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Dadurch treffen die Teilchen mit erhöhter Energie auf das Substrat auf und beeinflussen so das Schichtwachstum sowie die Schichteigenschaften. Die nachfolgend

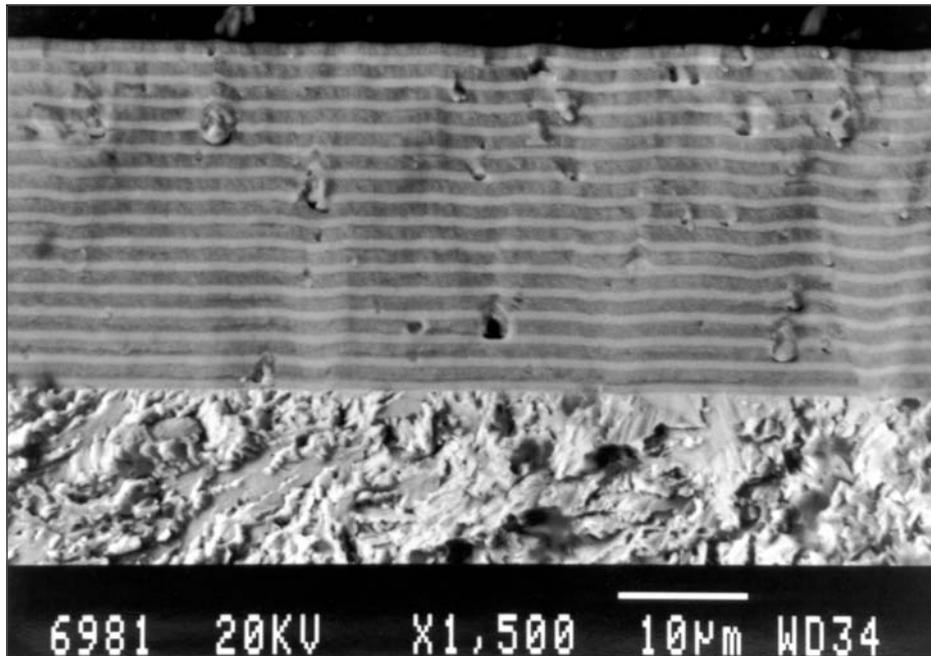
beschriebenen Schichtsysteme wurden mittels Vakuumlichtbogenverdampfens in einer Arc-PVD-Anlage der Firma Metaplas, Bergisch-Gladbach, hergestellt. Dieses Ionenplattier-Verfahren benutzt einen kathodisch nicht stationären Bogen im Hochvakuum (Hochvakuum wird nur bei reinen Metallschichten angelegt), um Metalle in Form einer Kathode zu verdampfen und ihren Dampf zu ionisieren. Der nicht stationäre Bogen brennt nach seiner Zündung zwischen der Kathode, die aus dem zu verdampfenden Metall besteht, und der Anode in Form von sich bewegendem Brennflecken. Im Bereich dieser Brennflecken, die eine hohe Energiedichte von  $10^7 \text{ W cm}^{-2}$  besitzen, wird das Metall verdampft bzw. in Form von Tröpfchen emittiert. Da während des Zündvorgangs an der Kathode Feldstärken von bis zu  $10^8 \text{ V cm}^{-1}$  auftreten, werden Feldelektronen emittiert, die den Metaldampf ionisieren. Die zur Kathode strömenden Ionen bewirken durch ihre Raumladung, dass dieses hohe Feld bzw. die Feldelektronenemission aufrechterhalten bleibt. Typische Betriebsbedingungen sind 50 bis 150 A Entladungsstromstärke bei 15 bis 30 V Gleichspannung. Mit dem PVD werden Schichtdicken in der Größenordnung von einigen nm bis  $100 \mu\text{m}$  hergestellt.

Hauptsächlich werden die PVD-Prozesse zur Herstellung von dünnen Schichten verwendet, beispielsweise als Verschleißschichten auf Werkzeugen (Beschichten von TiN auf Spiralbohrern) zum Schutz gegen Korrosion (Aufdampfen von Aluminium auf Stahl, Ionenplattieren von Titan mit Aluminium im Flugzeugbau) oder auch zur Verwendung als Verpackungs- und Dekorationsmaterial. Zur Wärmeisolierung wird Polymerfolie mit Aluminium bedampft (Superisolation in der Kryotechnik).

Aluminiumschichten werden in der Elektronik als Leiterbahnen (mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von  $\rho_0 = 2,6 \mu\Omega \text{ cm}$  bei 300 K), Kontaktschichten, Supraleiter ( $T_C = 1,2 \text{ K}$  und  $B_C = 9,9 \text{ m T}$ ) und zur reaktiven Herstellung von AlN sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. In der Optik werden sie als reflektierende Schichten im VIS (sichtbarer Spektralbereich) und IR (Infrarotbereich) sowie als Spiegel eingesetzt, ebenso dienen sie zur Veredelung von Kunststoffoberflächen.

Kupferschichten hingegen werden in der Elektronik als Leiterbahnen in den folgenden Zusammensetzungen Cr/Cu, Cr/Cu/Au, Ti/Cu/Pd und NiCr/Cu/Pd verwendet. In der Optik werden sie als VIS (sichtbarer Spektralbereich) und IR (Infrarotbereich) reflektierende Schichten für Spiegel sowie als Fensterglasbeschichtung eingesetzt, ebenso dienen sie zur Veredelung von Kunststoffoberflächen, als reibungsmindernde sowie dekorative Schichten.

Die Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft ein mit dem PVD-Verfahren hergestelltes CrN-Multilayersystem mit unterschiedlicher Stöchiometrie als Beispiel für ein alternierendes Schichtsystem. Die hellen Streifen stehen für  $\text{Cr}_2\text{N}$  und haben eine Dicke von ca.  $1,1 \mu\text{m}$ , die dunklen hingegen sind CrN-Schichten mit einer Dicke von ca.  $1,66 \mu\text{m}$ . Dieses Schichtsystem wurde mittels Vakuumlichtbogenverdampfens in einer Arc-PVD-Anlage der Firma Metaplas, Bergisch-Gladbach, am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund hergestellt.

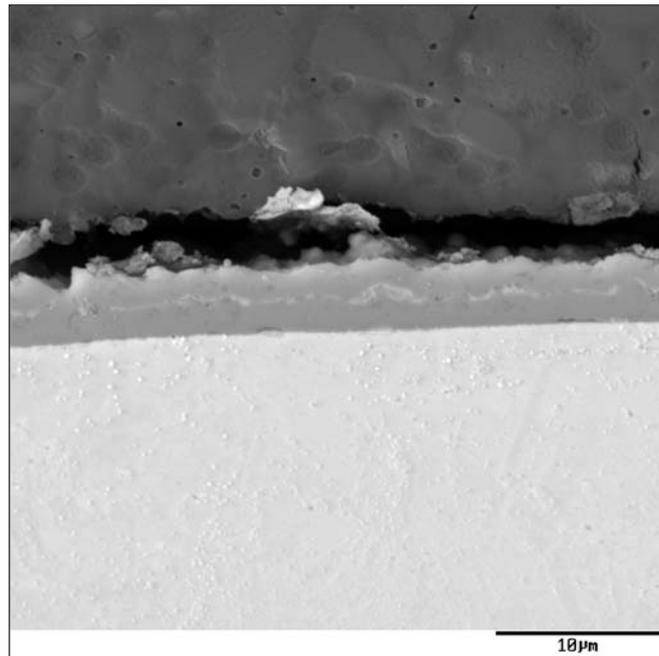


**Abbildung 4.3.:** REM des alternierenden Mehrschichtsystems aus Cr<sub>2</sub>N (helle Streifen) und CrN (dunkle Streifen)

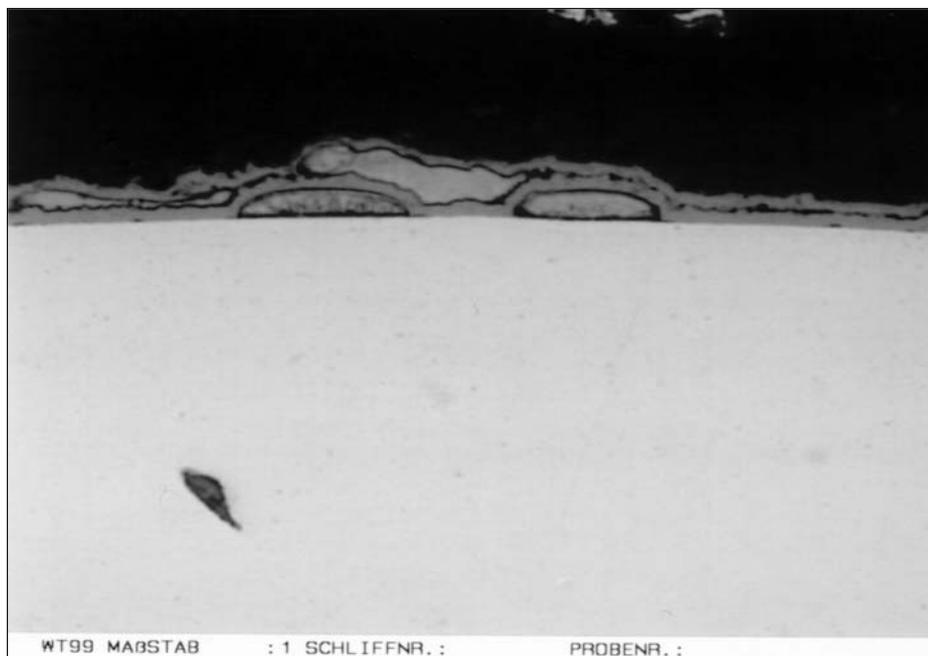
#### 4.2.2. Das fünfschichtige Kupfer-Titan-System

Das fünfschichtige Kupfer-Titan-System wurde per Ionenplattieren im Vakuum in der Arc-PVD-Anlage der Firma Metaplas, Bergisch-Gladbach, auf einen Silberdraht mit einem Durchmesser von 2 mm und einer 99,95 % Reinheit (Firma Goodfellow GmbH, Bad Nauheim) aufgedampft. Als Ausgangswerkstoff dienten hier abwechselnd eine Titan- sowie Kupferkathode, die sich als metallische Schicht auf einen Silberdraht (Substrat) niedergeschlagen haben. In der Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Einstellungsparameter des PVD-Verfahrens aufgelistet.

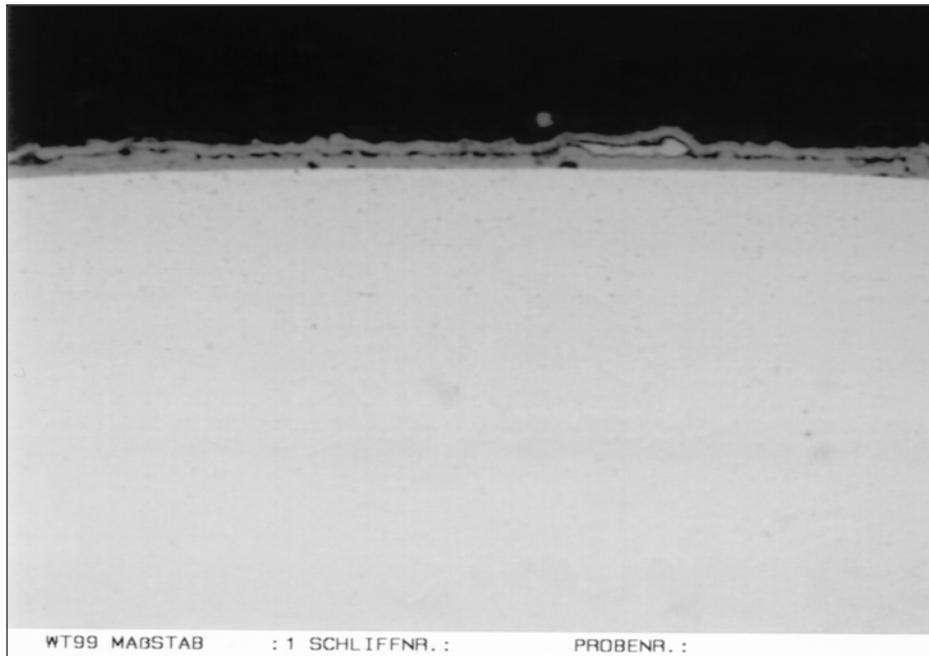
Die Abbildung 4.4 zeigt das Kupfer-Titan-System mit einer Gesamtdicke von ca. 4,21 µm ohne den Silberdraht. Die zwei dunklen Schichten sind Titan-Schichten mit einer Dicke von ca. 1,84 µm, wobei sich an der obersten Schicht Titanoxid (hellerer Streifen) gebildet hat. Die ganz „dünnen Streifen“ sind unregelmäßige Kupfereinschlüsse mit einer ungefähren Dicke von 0,05 µm. Diese Kupfereinschlüsse werden durch die Abbildungen 4.5 und 4.6 noch einmal deutlich herausgestellt. Der Silberdraht bildet als fünfte Schicht mit einem Durchmesser von 2 mm den Abschluss dieses Kupfer-Titan-Systems.



**Abbildung 4.4.:** REM des fünfschichtigen Systems aus Kupfer (helle Stellen), Titan (zwei dunkelgraue Streifen), Titanoxid (oberster Streifen) und Silber (unterer hellgrauer Bereich)



**Abbildung 4.5.:** Kupfereinschlüsse (hellgraue Tropfen) umrandet von regelmäßigen Titanstreifen (dunkelgraue Streifen) auf dem Silberdraht des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems



**Abbildung 4.6.:** Kupfereinschlüsse (hellgraue Tropfen) umrandet von regelmäßigen Titanstreifen (dunkelgraue Streifen) des fünf-schichtigen Cu-Ti-Systems über einen größeren Probenbereich

**Tabelle 4.2.:** Wichtige Parameter des Ionenplattierens im Vakuum in einer Arc-PVD-Anlage für das System Kupfer-Titan

Parameter	Einstellung
Hochvakuum	$10^{-5}$ mbar
Verdampferleistung	30 V (Spannung)
Stromstärke (Lichtbogen)	80 A (Titan) 95 A (Kupfer)
Substratpotential/ Beschleunigungsspannung	negativ vorgespannt 40 V (untere Grenze)

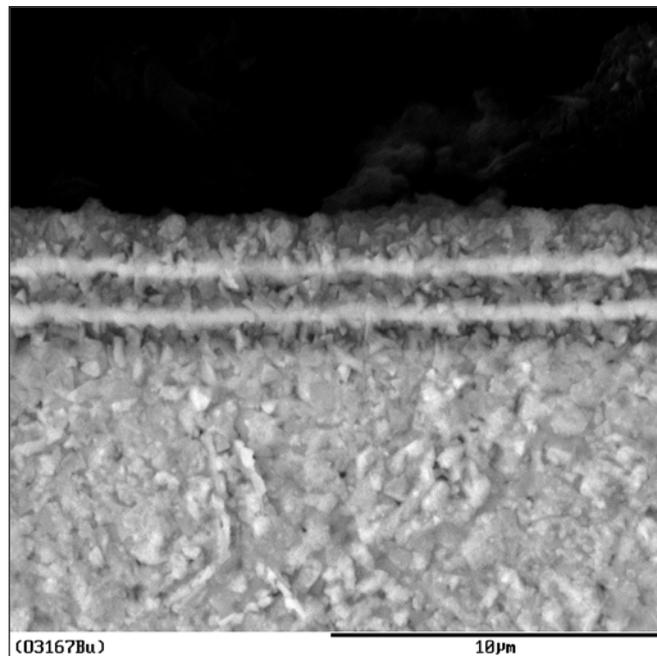
### 4.2.3. Das sechsschichtige Kupfer-Platin-System

Das alternierende sechsschichtige Kupfer-Platin-System wurde ebenfalls per Vakuumlichtbogenverdampfen in der Arc-PVD-Anlage der Firma Metaplas, Ber-

gisch-Gladbach, auf einen Silberdraht mit einem Durchmesser von 2 mm und einer 99,95 % Reinheit (Firma Goodfellow GmbH, Bad Nauheim) ionenplattiert. Als Ausgangswerkstoff dienten hier abwechselnd eine Platin- sowie Kupferkathode, die sich als metallische Schicht auf einen Silberdraht (Substrat) niedergeschlagen haben. In der Tabelle 4.3 sind die wichtigsten Einstellungsparameter des PVD-Verfahrens aufgelistet.

**Tabelle 4.3.:** Wichtige Parameter des Ionenplattierens im Vakuum in einer Arc-PVD-Anlage für das System Kupfer-Platin

Parameter	Einstellung
Hochvakuum	$10^{-5}$ mbar
Verdampferleistung	30 V (Spannung)
Stromstärke (Lichtbogen)	90 A (Platin) 95 A (Kupfer)
Substratpotential/ Beschleunigungsspannung	negativ vorgespannt 40 V (untere Grenze)

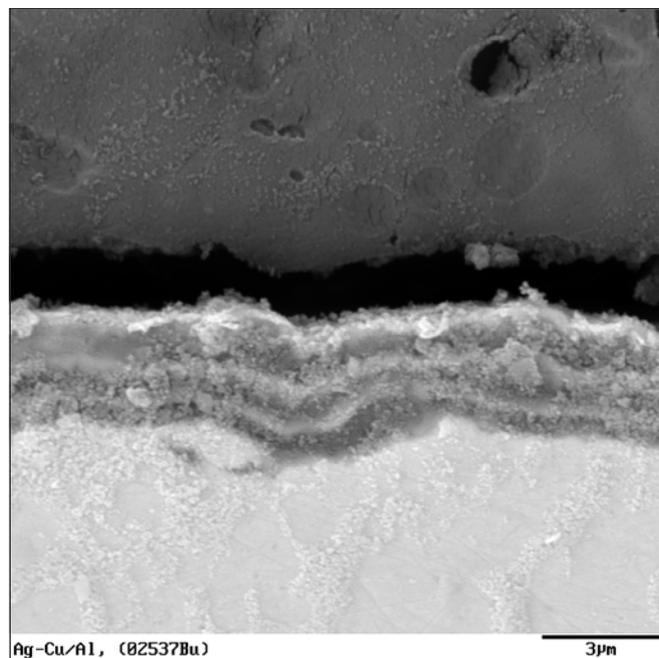


**Abbildung 4.7.:** REM des sechsschichtigen Systems aus Platin (zwei helle Streifen), Kupfer (drei dunkle Streifen), Kupferoxid (oberster Streifen) und Silber (unterer hellgrauer Bereich)

Die REM-Abbildung 4.8 zeigt das alternierende Kupfer-Platin-System auf dem Silberdraht. Die zwei hellen ebenen Streifen stehen für Platin und haben eine Dicke von ca.  $0,6\ \mu\text{m}$ , die drei dunklen relativ gleichmäßigen hingegen sind Kupferschichten mit einer Dicke von ca.  $1,0\ \mu\text{m}$ , wobei sich an der obersten Schicht Kupferoxid (dickerer, dunkler Streifen) gebildet hat. Der Silberdraht bildet als sechste Schicht mit einem Durchmesser von 2 mm den Abschluss dieses Kupfer-Platin-Systems.

#### 4.2.4. Das siebenschichtige Kupfer-Aluminium-System

Das alternierende siebenschichtige Kupfer-Aluminium-System wurde ebenfalls per Vakuumlichtbogenverdampfen in der Arc-PVD-Anlage der Firma Metaplas, Bergisch-Gladbach, auf einen Silberdraht mit einem Durchmesser von 2 mm und einer 99,95 % Reinheit (Firma Goodfellow GmbH, Bad Nauheim) ionenplattiert. Als Ausgangswerkstoff dienten hier abwechselnd eine Aluminium- sowie Kupferkathode, die sich als metallische Schicht auf einen Silberdraht (Substrat) niedergeschlagen haben. In der Tabelle 4.4 sind die wichtigsten Einstellungsparameter des PVD-Verfahrens aufgelistet.



**Abbildung 4.8.:** REM des siebenschichtigen Systems aus Aluminium (drei helle Streifen), Kupfer (drei dunkle Streifen), Kupferoxid (oberster Streifen) und Silber (unterer hellgrauer Bereich)

**Tabelle 4.4.:** Wichtige Parameter des Ionenplattierens im Vakuum in einer Arc-PVD-Anlage für das System Kupfer-Aluminium

Parameter	Einstellung
Hochvakuum	$10^{-5}$ mbar
Verdampferleistung	30 V (Spannung)
Stromstärke (Lichtbogen)	60 A (Aluminium) 95 A (Kupfer)
Substratpotential/ Beschleunigungsspannung	negativ vorgespannt 40 V (untere Grenze)

Die REM-Abbildung 4.8 zeigt das mit dem Vakuum-Ionenplattier-Verfahren hergestellte alternierende Kupfer-Aluminium-System auf dem Silberdraht. Die drei hellen nicht ebenen Streifen stehen für Aluminium und haben eine Dicke von ca.  $0,4 \mu\text{m}$ , die drei dunklen nicht gleichmäßigen hingegen sind Kupferschichten mit einer Dicke von ca.  $0,6 \mu\text{m}$ , wobei sich an der obersten Schicht Kupferoxid (sehr heller Streifen) gebildet hat. Der Silberdraht bildet als siebte Schicht mit einem Durchmesser von 2 mm den Abschluss dieses Kupfer-Aluminium-Systems.

### 4.3. Vollzylinder aus Metall

Da das real vorhandenen  $\vec{B}_1$ -Feld über weite Bereiche innerhalb der Spule nahezu Zylindergeometrie besitzt, werden zylinderförmige Proben unterschiedlicher Länge sowie Durchmessers in Form von Aluminium- und Kupferdrähten ausgewählt. Als Probensubstanzen dienen zum einen hoch reiner Aluminiumdraht und zum anderen handelsübliche Kupferdrähte. Die Abmessungen der Drähte sind in der Tabelle 4.5 aufgelistet.

**Tabelle 4.5.:** Die Abmessungen der Aluminium- und Kupferdrähte

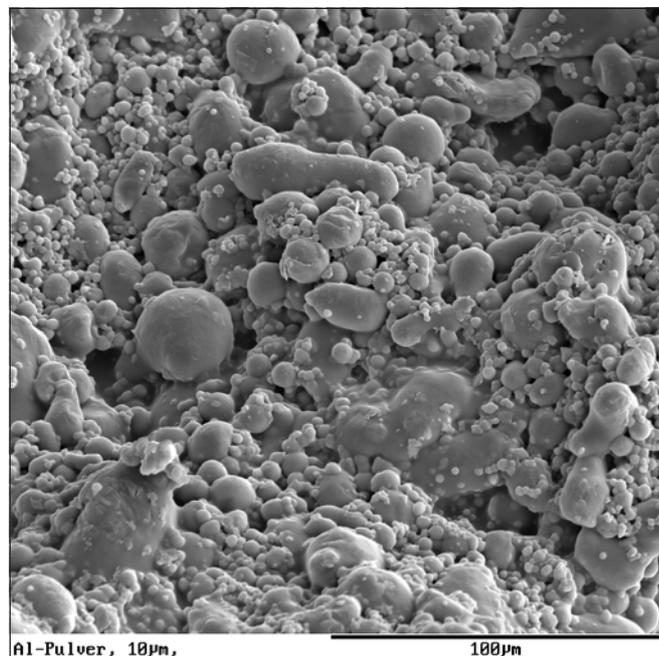
Probe	Länge [mm]	Durchmesser [mm]
Al-Draht (aldr)	11,05	2,00
Cu-Draht (cudr1)	6,60	1,35
Cu-Draht (cudr2)	13,75	1,35

## 4.4. Metallkugeln

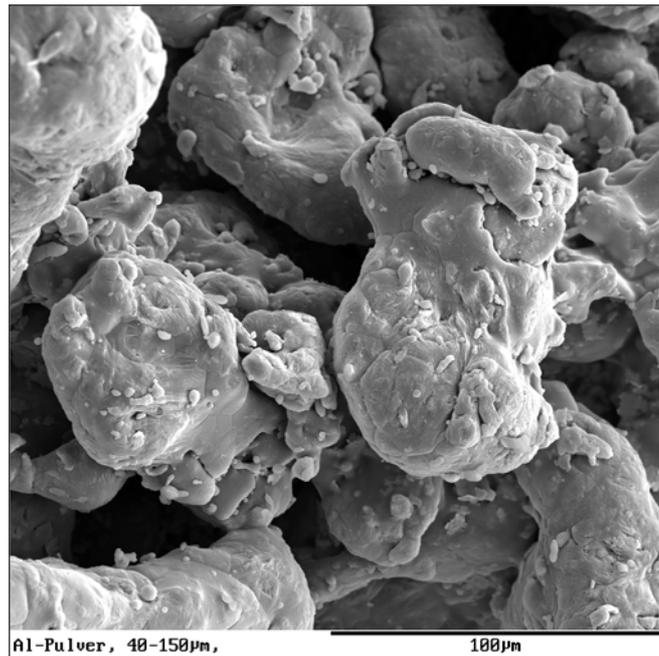
Mit dem speziellen Verfahren der NMR-Mikroskopie, der SEEING-NMR, werden schwerpunktmäßig unterschiedlich große kugelförmige Reinmetall- und metallische Legierungspulver zerstörungsfrei analysiert und gemittelte Tiefenprofile erstellt. Durch die absolute Zerstörungsfreiheit der NMR stehen die Proben für weitere ergänzende Untersuchungen zur Verfügung.

### 4.4.1. Reine Metallkugeln

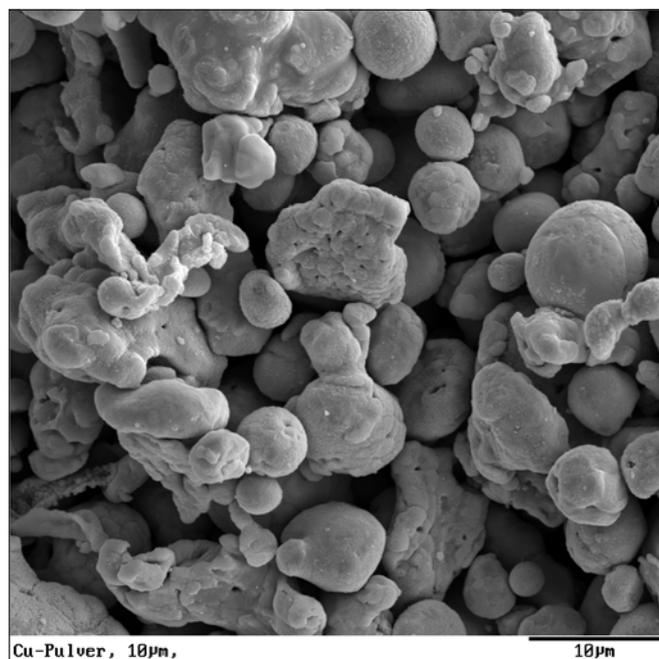
Zunächst wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um mehr Informationen über die Partikelgröße und die Partikelform zu gewinnen. Von den entsprechenden Kupfer- und Aluminiumproben wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) der Gemeinsamen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie an der Universität Dortmund folgende Bilder aufgenommen.



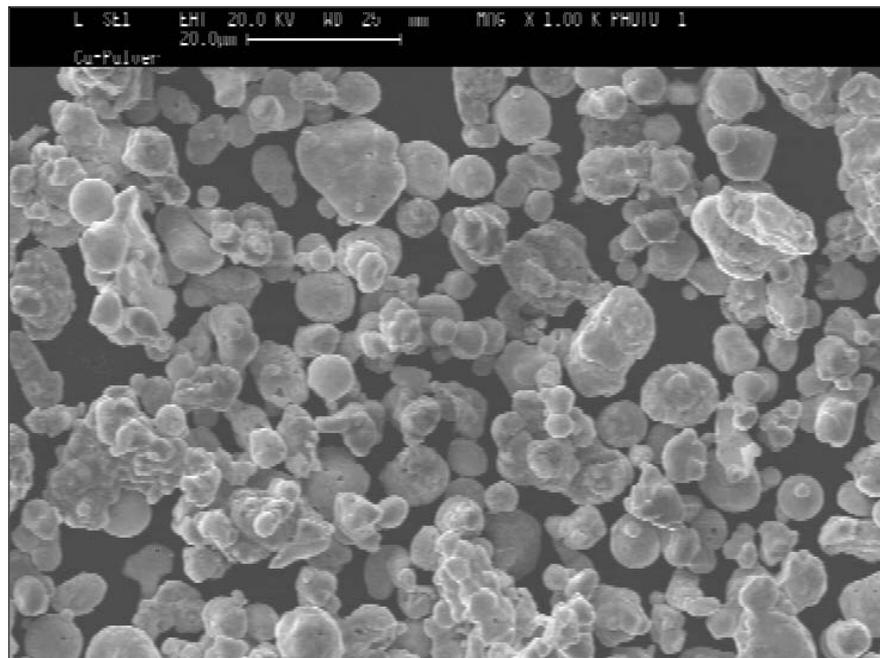
**Abbildung 4.9.:** REM des Aluminiumpulvers(alpu1) der Firma Sigma-Aldrich, Steinheim, angegeben mit einem Durchmesser von ca.  $20\ \mu\text{m}$  und der Reinheit: 99 %



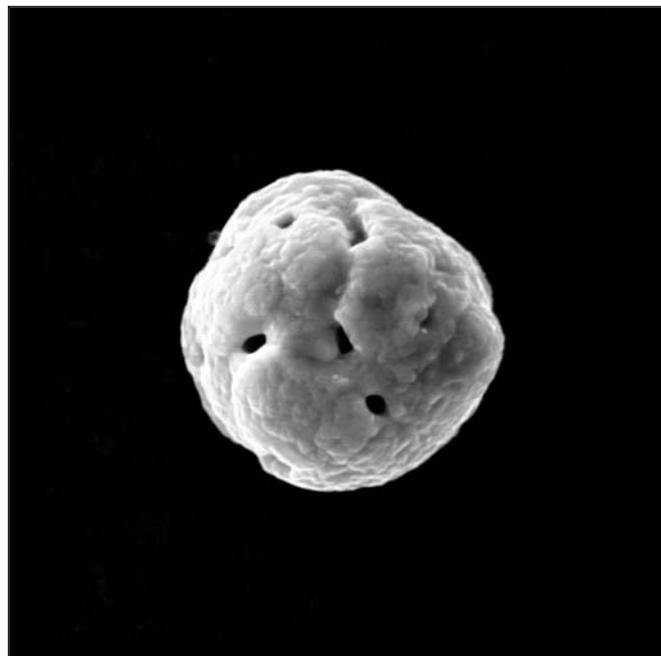
**Abbildung 4.10.:** REM des Aluminiumpulvers (alpu2) der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, angegeben mit einem Durchmesser von 40 - 150  $\mu\text{m}$  und der Reinheit: 99,99 %



**Abbildung 4.11.:** REM des Kupferpulvers (cupu1) der Firma Sigma-Aldrich, Steinheim, angegeben mit einem Durchmesser von  $< 10 \mu\text{m}$  und der Reinheit: 99 %



**Abbildung 4.12.:** REM des Kupferpulvers (cupu2) der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, angegeben mit einem Durchmesser von bis zu 325 mesh (entspricht bis zu 240  $\mu\text{m}$ ) und der Reinheit: 99 %



**Abbildung 4.13.:** REM eines einzelnen Kupferpartikels (cupu2) der Firma ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, mit einem mittleren Durchmesser von 13  $\mu\text{m}$

Die REM-Abbildungen der Aluminiumpulver (alpu1) und (alpu2) zeigen sehr gut, dass diese Partikel keine sehr gleichmäßige sphärische Struktur aufweisen. Die Partikeldurchmesser von (alpu1) liegen in einem Bereich von  $0,9 \mu\text{m}$  bis  $33,8 \mu\text{m}$  und für (alpu2) ergeben sich unregelmäßige Durchmesser von  $8,9 \mu\text{m}$  bis  $164,4 \mu\text{m}$ . Die verwendeten Kupferpulver (cupu1) und (cupu2) haben eine relativ gute kugelförmige Struktur mit Partikeldurchmessern von  $1,3$  bis  $22,2 \mu\text{m}$  für (cupu1) und  $0,9$  bis  $25,8 \mu\text{m}$  für (cupu2). In Tabelle 4.6 sind die vom Hersteller angegebenen sowie die aus den REM-Aufnahmen ermittelten Partikeldurchmesser gegenübergestellt und in Tabelle 6.2 im Kapitel 6.4 ist die aus den REM-Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung dieser vier Pulver aufgelistet.

**Tabelle 4.6.:** Vergleichende Übersicht der Durchmesser von den Aluminium- und Kupferpulvern aus den ermittelten REM-Aufnahmen und den Angaben der Hersteller

Probe	Durchmesser aus REM ermittelt	Durchmesserangabe des Herstellers
Al-Pulver (alpu1)	$0,9 - 33,8 \mu\text{m}$	$- 20 \mu\text{m}$
Al-Pulver (alpu2)	$8,9 - 164,4 \mu\text{m}$	$40 - 150 \mu\text{m}$
Cu-Pulver (cupu1)	$1,3 - 22,2 \mu\text{m}$	$- 10 \mu\text{m}$
Cu-Pulver (cupu2)	$0,9 - 25,8 \mu\text{m}$	$- 240 \mu\text{m}$

#### 4.4.2. Legierte Kugeln aus NiCrAl

Metallische Partikel einer Aluminium-, Chrom- und Nickellegierung (NiCrAl-Legierung) werden mit Hilfe der SEEING-NMR hinsichtlich ihrer chemischen Spezies untersucht. Dieses NiCrAl-Pulver wird in der Beschichtungstechnologie als hochtemperatur- und korrosionsbeständige Legierung eingesetzt, mit der thermisch stark belastete Bauteile im Flug- und stationären Triebwerksbau beschichtet werden. Denn hier ist der Schutz vor dem Angriff heißer Gase beim Hochtemperatureinsatz der metallischen Komponenten in oxidierenden Atmosphären erforderlich. Langsam wachsende, dichte und gut haftende Oxide der Legierungselemente metallischer Bauteile bieten diesen Schutz, indem sie den direkten Zugriff der Gasatmosphäre zum Metall unterbinden. Die üblichen Hochtemperaturlegierungen enthalten neben den Basismetallen Eisen und Nickel hinreichende Konzentrationen an Chrom und Aluminium, welche die Bildung von schützenden Chromoxid- oder Aluminiumoxid-Deckschichten ermöglichen. Um Beschichtungen höchster Qualität zu erzielen, werden NiCrAl-Pulver in der Größenordnung von  $22,5$  bis  $45 \mu\text{m}$  eingesetzt [Wil89].

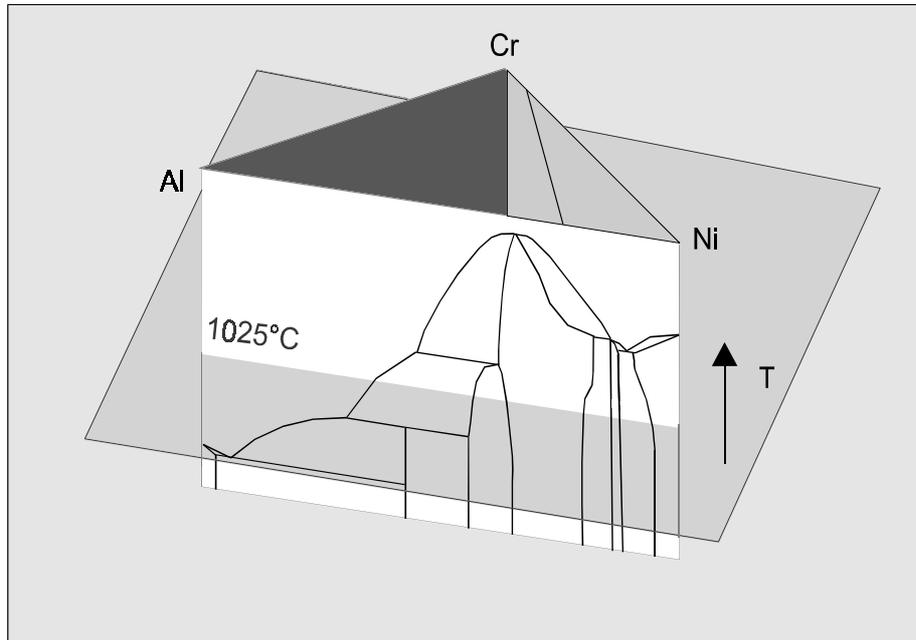


Abbildung 4.14.: Phasendiagramm des Systems Al-Cr-Ni für einen thermischen Schnitt bei 1.025° C in der dreidimensionalen Ansicht

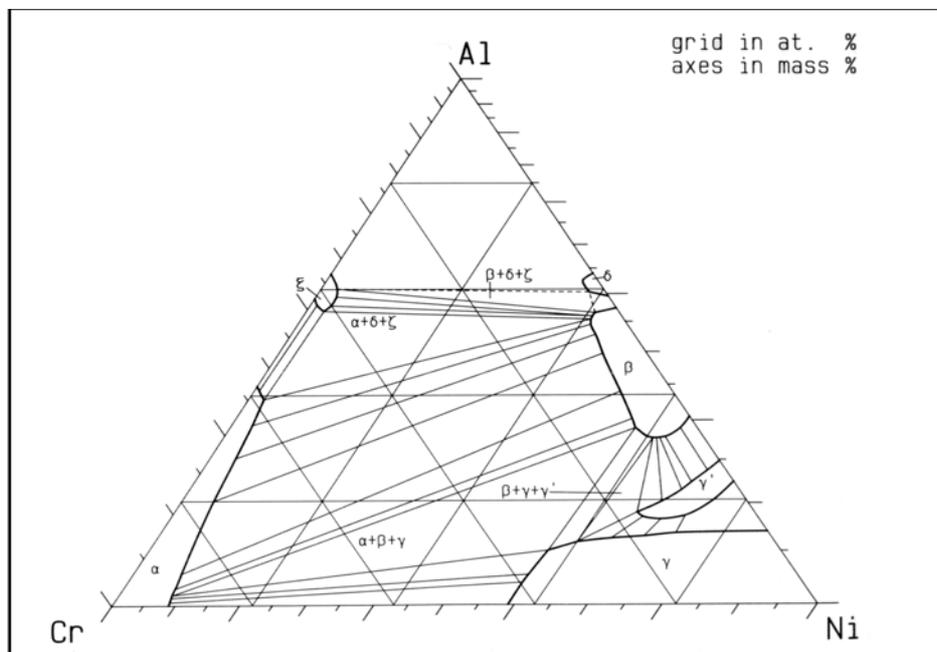


Abbildung 4.15.: Phasendiagramm des Systems Al-Cr-Ni für einen thermischen Schnitt bei 1.025° C in der zweidimensionalen Ansicht aus [PE91]

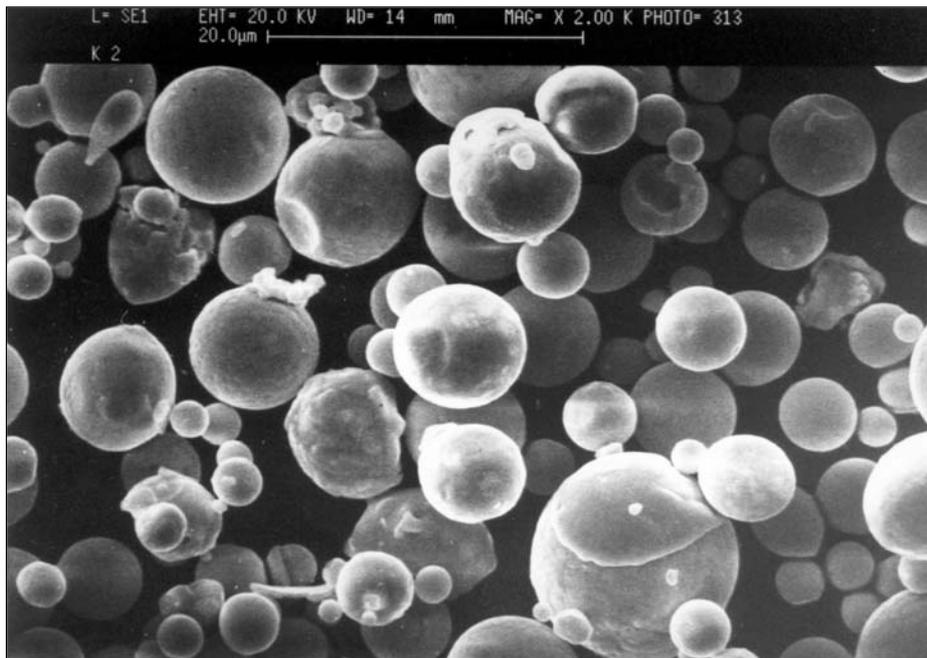


Abbildung 4.16.: REM des NiCrAl(a)-Pulvers mit einem Durchmesser von ca. 22,5 µm

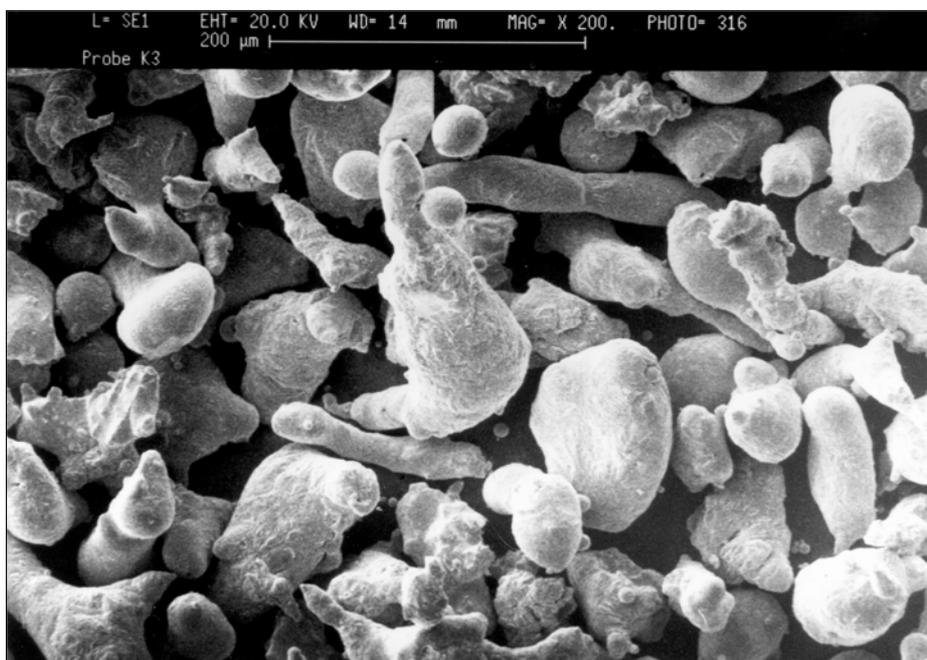


Abbildung 4.17.: REM des NiCrAl(b)-Pulvers mit einem Durchmesser von ca. 90 µm

Die ternäre Legierung NiCrAl zeigt ein sehr komplexes Phasendiagramm in Abbildung 4.14 mit zahlreichen intermetallischen Verbindungen und Mehrphasengebieten. Ein Schnitt bei 1025° C zeigt in Abbildung 4.15, dass in diesem System die große Löslichkeit von Nickel für Chrom zu einem ausgedehnten Homogenitätsbereich der  $\gamma'$ -Phase führt, die bis zu 19 At.-% Chrom enthalten kann.

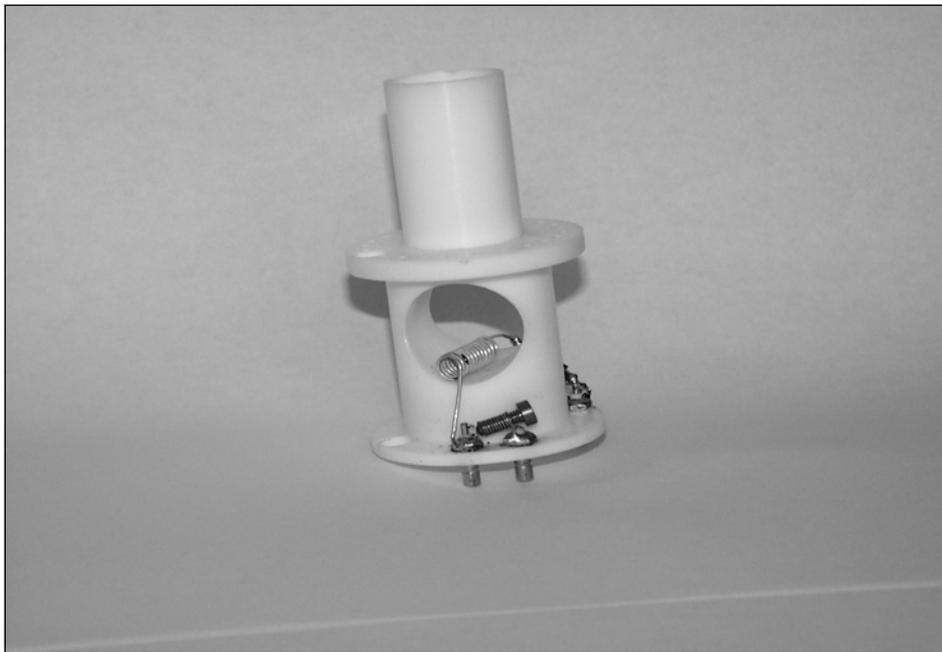
Für das sphärische NiCrAl(a)-Pulver (siehe Abbildung 4.16) zeigt die EDX-Analyse eine Zusammensetzung von 5% Aluminium, 19% Chrom sowie 76% Nickel und einen Partikeldurchmesser von ca. 22,5  $\mu\text{m}$ .

Die EDX-Analyse des NiCrAl(b)-Pulvers (siehe Abbildung 4.17) ergibt die gleiche Zusammensetzung wie die des NiCrAl(a)-Pulvers, allerdings bei einem Partikeldurchmesser von ca. 90  $\mu\text{m}$ . Die entsprechenden EDX- und die REM-Aufnahmen wurden in der Gemeinsamen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie an der Universität Dortmund angefertigt.

## 5. Experimentelles

### 5.1. Das NMR-Spektrometer MSL 400

Alle NMR-Experimente wurden an einem MSL 400 Festkörperspektrometer der Firma Bruker Physik aus Karlsruhe durchgeführt. Während der Messung befindet sich die Probe in einer selbst hergestellten HF-Spule aus reinem Silberdraht mit 12 Windungen, die einen Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 17,6 mm hat (siehe hierzu Abbildung 5.1).



**Abbildung 5.1.:** Probenkopfeinsatz mit innen liegender Silberdrahtspule und variabler Impedanzanpassung

## 5. Experimentelles

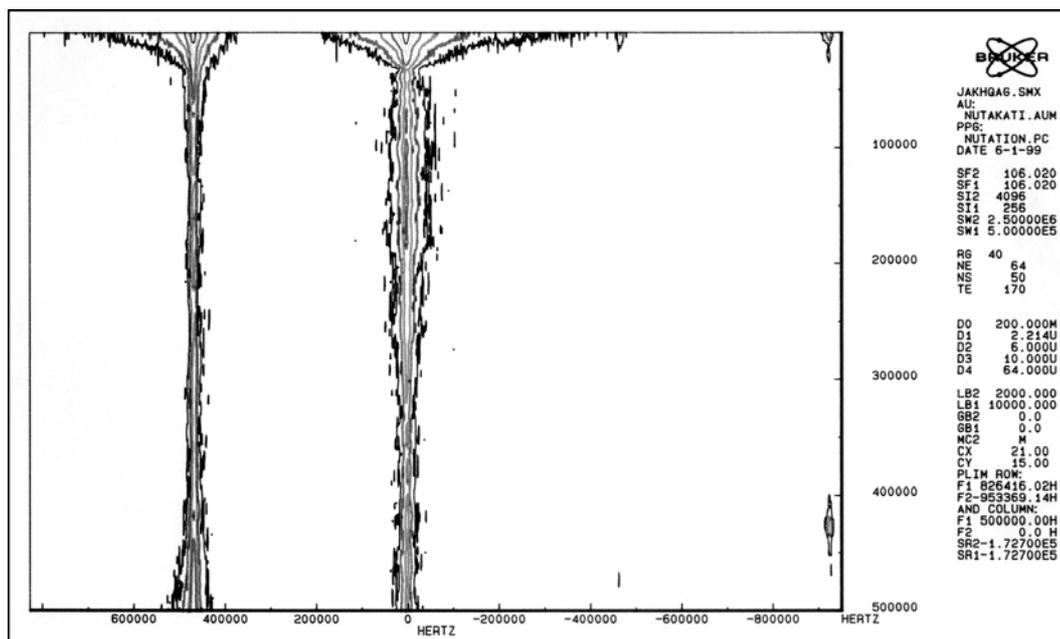


Abbildung 5.2.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum einer typischen, versilberten NMR-Kupferspule mit Blindsignalen des Probenkopfes

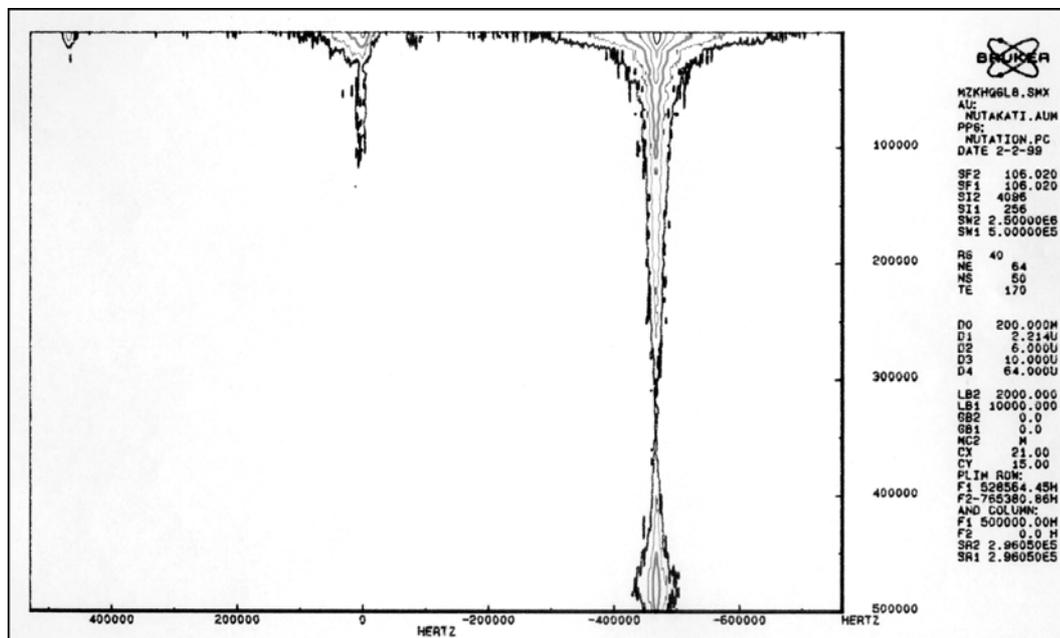


Abbildung 5.3.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum einer selbst gewickelten NMR-Spule aus reinem Silberdraht mit Blindsignalen des Probenkopfes

Ein entsprechendes  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum dieser Silberspule wurde mit einem Offset von 296,05 kHz aufgenommen und ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Auffällig sind die Signale bei 420 kHz, 0 kHz und -450 kHz, die auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen sind. In Abbildung 5.2 ist hingegen ein  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum einer typischen versilberten NMR-Kupferspule zu sehen. Auch hier traten Blindsignale des Probenkopfes unterschiedlich stark auf, allerdings war das Blindsignal bei 0 kHz so stark, dass es jegliches Kupfersignal der Proben überdeckte und deshalb für alle weiteren Messungen nicht in Frage kam.

Der Probenkopf wird, nachdem die Probe in der NMR-Spule fixiert wurde, in eine dafür vorgesehene Bohrung am Kryomagnet eingebaut. Bei dem hier verwendeten Probenkopf handelte es sich um den Standard Probenkopf für Festkörper HP BB X mit einer variablen Bandbreite von 40 - 120 MHz. Die hier eingesetzten X-Kerne, die Metalle Aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ,  $\omega_0 = 104,262$  MHz) und Kupfer ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $\omega_0 = 106,020$  MHz), wurden über den Breitbandkanal detektiert. Für die Messungen in diesem Frequenzbereich stand ein Kryomagnet mit einer Feldstärke von 9,39 T zur Verfügung.

Die Steuerung der Messung und die Verarbeitung der Daten erfolgt an einem Aspect 3000 Rechner. Die Aufbereitung und Darstellung der gemessenen Daten, die mit den im Anhang A.1 aufgelisteten Programmen NUTATION.PC bzw. NUTAVD.PC und NUTAKATI.AUM bzw. NUTAVD.AUM aufgenommen wurden, erfolgte erst am Bildschirm, bevor sie gespeichert und geplottet werden konnten.

Ein zeitlich scharf begrenzter HF-Puls, der die Larmor-Frequenz des zu vermessenen Kerns als Basisfrequenz nutzt, diente zur Anregung der metallischen Proben. Der rechnergesteuerte Synthesizer erzeugte eine permanente Sinusschwingung mit der Larmor-Frequenz als Eigenfrequenz. Die Variation der zeitlich begrenzten Pulse in den Phasenlagen  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  erfolgte über den Modulator und die Phasenschieber. Ein Pulsprogrammer dirigierte den Modulator, der Rechteckpulse mit entsprechender Pulslänge generierte, mit der die Sinusschwingung ausgestastet wurde. Der über den Sender verstärkte Puls wurde anschließend auf den Schwingkreis, der die Probenspule enthielt, gegeben. Das von der Probe stammende Signal (FID) wurde in der Empfangseinheit vorverstärkt und an zwei phasempfindliche Demodulatoren weitergeleitet, die um  $90^\circ$  gegeneinander verschoben das Signal des Synthesizer als Referenz zugeführt bekamen. Dieses Verfahren wird Quadraturdetektion genannt, die den Betrag des Magnetisierungsvektors und seiner in der  $x, y$ -Ebene des „rotierenden Koordinatensystems“ befindenden Phase angibt. Die induzierten Spannungen in der Probenspule waren vom Betrag her sehr gering (maximal einige Mikrovolt), so dass sie von unvermeidbaren Störspannungen überlagert wurden. Die phasempfindliche Gleichrichtung erzeugte die Differenz zur Senderfrequenz. Nicht interessierte Frequenzen wurden dann durch einen als Tiefpass geschalteten Filter abgetrennt. Das Signal wurde in einem

AD-Wandler in max. 4096 ( $=2^{12}$ ) Stufen digitalisiert und in den Rechner gespeist. Für eine Messung wurden 64 verschiedene Pulslängen verwendet, die sich jeweils um  $1\ \mu\text{s}$  unterschieden (nicht so bei Verwendung der VD-Liste, siehe hierzu Kapitel 5.2.3) und die Datensätze wurden dann in einem 2D-File (SMX-File) abgespeichert. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde jede Einzelmessung mehrfach wiederholt und alle FID's aufakkumuliert.

Nach der Erzeugung des 2D-Files wurde eine 2D-Fouriertransformation durchgeführt. Da das Signal, wie z.B. in Gleichung 2.26 zu sehen ist, tiefenabhängig und damit nutationsfrequenzabhängig verschiedene Phasen aufweist, ist es am einfachsten, wenn der Betrag des 2D-Spektrums ermittelt wird.

Die komplexe 2D-Fouriertransformation eines zeitabhängigen Signals  $s(t_1, t_2)$  ist wie folgt nach [EBW88] formulierbar:

$$\begin{aligned}
 S(\omega_1, \omega_2) &= \mathcal{F}[s(t_1, t_2)] & (5.1) \\
 &= \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2 [s(t_1, t_2)] \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \exp(-i\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \exp(-i\omega_2 t_2) s(t_1, t_2) \\
 &= RR - II - i(IR + RI)
 \end{aligned}$$

Das 2D-Spektrum liegt also in der Form von

$$\begin{aligned}
 S(\omega_1, \omega_2) &= S_R(\omega_1, \omega_2) + i \cdot S_I(\omega_1, \omega_2) & (5.2) \\
 &= RR - II + i(-IR - RI)
 \end{aligned}$$

vor, wobei im einzelnen

$$\begin{aligned}
 RR &= \mathcal{F}_{R1} \mathcal{F}_{R2} [s(t_1, t_2)] & (5.3) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \cos(\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \cos(\omega_2 t_2) s(t_1, t_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RI &= \mathcal{F}_{R1} \mathcal{F}_{I2} [s(t_1, t_2)] & (5.4) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \cos(\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \sin(\omega_2 t_2) s(t_1, t_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 IR &= \mathcal{F}_{I1} \mathcal{F}_{R2} [s(t_1, t_2)] & (5.5) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sin(\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \cos(\omega_2 t_2) s(t_1, t_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
II &= \mathcal{F}_{I_1} \mathcal{F}_{I_2} [s(t_1, t_2)] \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \sin(\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \sin(\omega_2 t_2) s(t_1, t_2)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

gilt. Das Betragsspektrum lässt sich mit Hilfe der vier Quadranten (RR, II, RI, IR) des 2D-Spektrums als

$$M = \begin{cases} [(RR - II)^2 + (RI + IR)^2]^{1/2} & \text{für } \omega_1 > 1 \\ [(RR + II)^2 + (RI - IR)^2]^{1/2} & \text{für } \omega_1 < 1 \end{cases} \tag{5.7}$$

berechnen. Eine Lorentz-Funktion mit Linienbreiten bis zu 20 kHz wurde als Apodisierungsfunktion benutzt, um Artefakte zu unterdrücken. Diese Artefakte entstehen dadurch, dass die gedämpfte Schwingung der Nutation bei  $t_p = 64 \mu\text{s}$  bzw. dem letzten Wert der VD-Liste (VD: variable delay list) abbricht, obwohl sie noch nicht ganz auf null abgefallen ist. Das so entstandene Spektrum wird dann über den Plotter ausgegeben. Alle weiteren, notwendigen Einstellungen am MSL 400 sind im Anhang A.1 tabelliert.

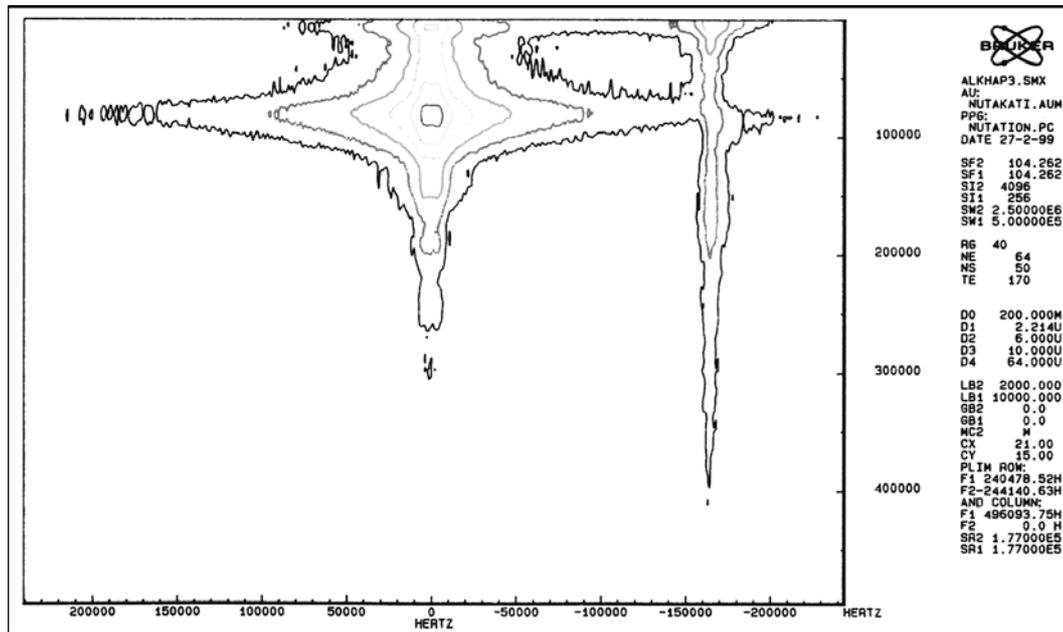
## 5.2. Die Voreinstellung am MSL 400

Im Vorfeld zu den Messungen der verschiedenen Probengeometrien am 400 MSL-Spektrometer wurden erst einmal die Homogenität der NMR-Spule, ihre Hochspannungsfestigkeit, die Pulsform und das Aufheizverhalten der Metalle untersucht.

### 5.2.1. Die Homogenität der NMR-Spule

Eine Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes bzw. der Spule verursacht eine Vermischung verschiedener Anteile des SEEING-NMR-Spektrums entlang der Nutationsachse. Das im folgenden beschriebene Experiment diente dazu, den homogenen Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes in der NMR-Spule zu bestimmen. Die für die Messung verwendete aus 12 Windungen bestehende NMR-Silberspule ist spiralförmig, hat eine Länge von 17,6 mm, einen Radius von 5 mm und ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Mit der in Kapitel 4.1 bereits vorgestellten Aluminiumfolie (alfo) wurde das  $\vec{B}_1$ -Feld der Spule grob abgetastet. Dazu wurde der mit Paraffinfolie umwickelte Aluminiumfolienstreifen so in ein NMR-Glasröhrchen mit 20 mm Länge in der Spule positioniert, dass er sich während der SEEING-NMR-Messung nicht bewegen konnte. Dieser Folienstreifen, der sich über fünf Windungen erstreckt, wurde nun von der ersten bis zur letzten Windung, jeweils um eine Windung verschoben, vermessen, so dass die Bereiche 1.-6., 2.-7., 3.-8., 4.-9., 5.-10., 6.-11. und

## 5. Experimentelles



**Abbildung 5.4.:**  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Aluminiumfolie (alfo) für den Bereich der 3.-8. Windung innerhalb der NMR-Spule mit einem bei -165 kHz sichtbaren  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des NMR-Glasröhrchens

7.-12. Windung innerhalb der NMR-Spule gemessen wurden. Zur Aufnahme der Messdaten dienten die im Anhang A.1 aufgelisteten Programme NUTAKATI.PC und NUTAKATI.AUM. Die wesentlichen Einstellungen am MSL 400 sind ebenfalls im Anhang A.1 aufgelistet. Die Spektrendarstellung erfolgte logarithmisch als 2D-Konturplot, wobei die einzelnen Levels vom Messprogramm automatisch berechnet wurden. Durch zusätzliches „line broadening“ mit bis zu 10 kHz wurde das jeweilige Spektrum in Richtung der Nutations- und Präzessionsachse verbreitert, um eine bessere Bildqualität zu erzielen. Die Abbildung 5.4 zeigt das  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Aluminiumfolie (alfo) als 2D-Konturplot für den Bereich von der dritten bis zur achten Windung. Die horizontale Achse entspricht der Präzessionsfrequenz und die vertikale der Nutationsfrequenz. Das größere Signal links in der Abbildung 5.4 stammt von den Aluminiumspins der Aluminiumfolie, während das rechte, relativ schmale Signal ein sichtbares  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des NMR-Glasröhrchens darstellt, was mit entsprechenden Leermessungen belegt wurde. Die Messdaten wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten, selbst geschriebenen Programm ZWDLESGR.BAS aus dem SMX-File des 2D-Spektrums ausgelesen und anschließend graphisch dargestellt. Die Abbildung 5.5 zeigt die Nutationsspektren der jeweiligen Windungsbereiche. Wegen eines stark ausgeprägten Artefaktes wurde der Bereich der 2.-7. Windung nicht abgebildet.

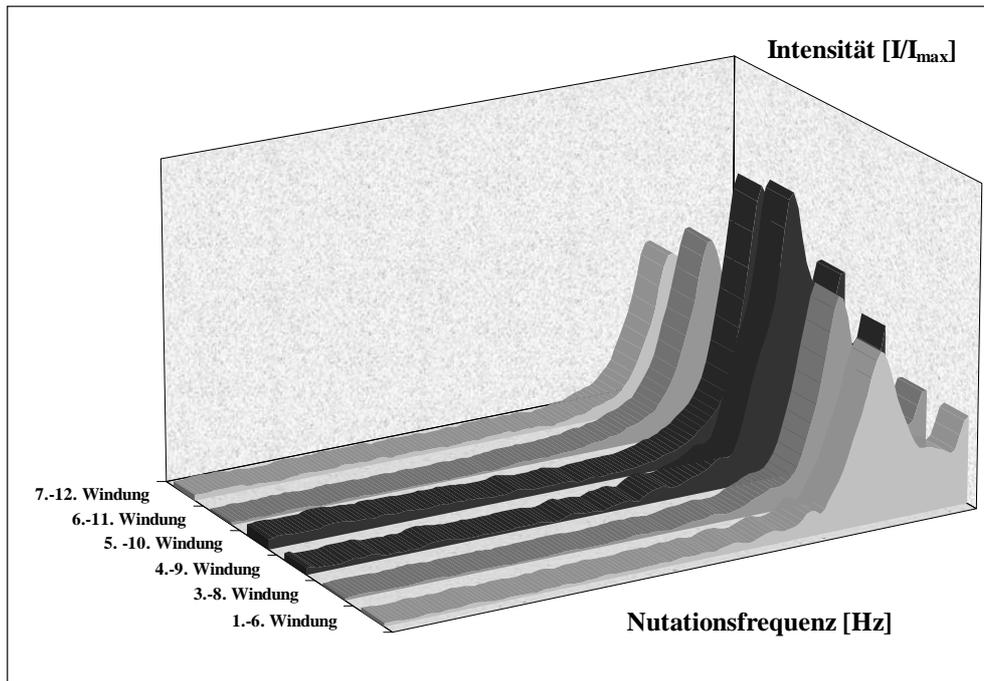


Abbildung 5.5.: Nutationsspektren der Aluminiumfolie (alfo) in Abhängigkeit von der Position in der NMR-Silberspule

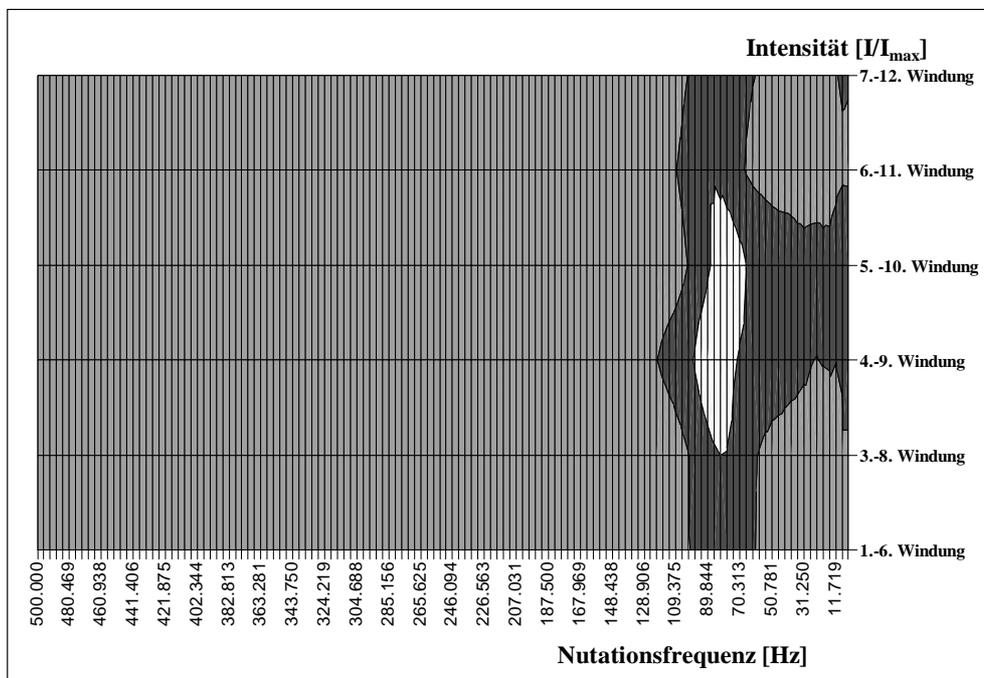


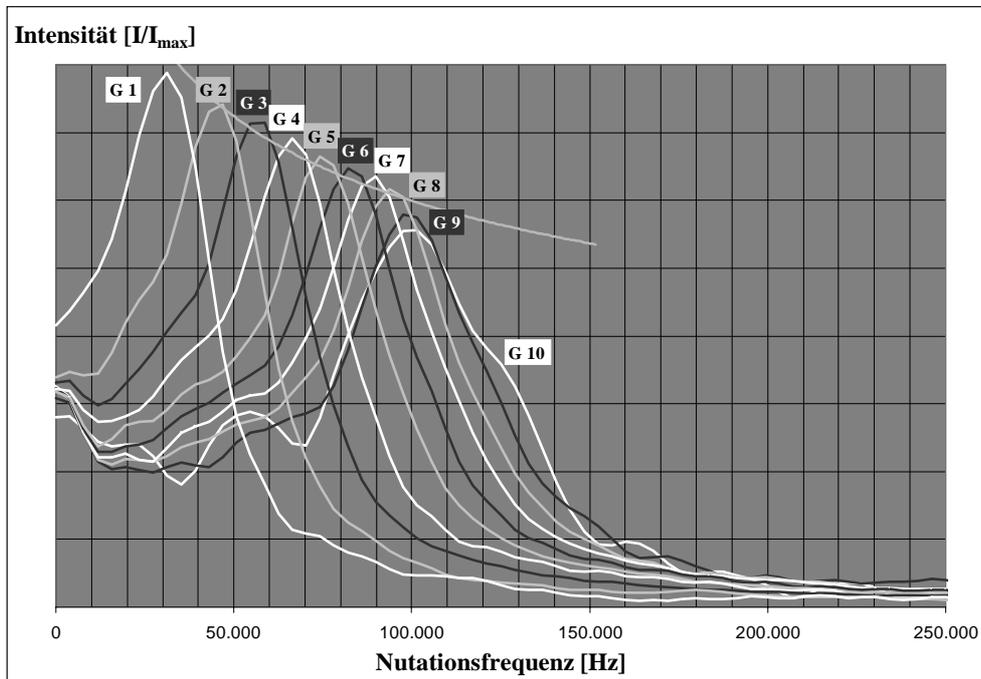
Abbildung 5.6.: Darstellung des Intensitätsverlaufes des  $\vec{B}_1$ -Feldes in der NMR-Silberspule

Man sieht recht deutlich, dass sich der stärkste Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes zwischen der vierten und zehnten Windung der Spule befindet, recht homogen ist und an den Rändern der Spule stark abfällt, sowie außerhalb der Spule gegen 0 strebt.

Die Abbildung 5.6 zeigt dies noch einmal als Konturplot. Der hierdurch bestimmte homogene Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes wurde für alle weiteren Messungen bei der Wahl der Probenlänge berücksichtigt.

### 5.2.2. Die Hochspannungsfestigkeit der NMR-Spule

Die Sendeleistung (Gainstärke) des Spektrometers ist im Bereich von 1 bis maximal 10 einstellbar und ist ein Maß für das  $\vec{B}_1$ -Feld in der Spule, d.h. ein Gainwert von 1 entspricht einem geringen Magnetfeld und ein großer Gainwert in Höhe von 10 entspräche dem maximal möglichen Magnetfeld. Allerdings kann es bei den hohen Sendeleistungen im Probenkopf zu Überschlügen kommen, bei denen das  $\vec{B}_1$ -Feld zusammenbricht. Es wurde daher die optimale Gainstärke, bei der das  $\vec{B}_1$ -Feld noch nicht zusammenbricht, bestimmt. Wiederum wurde der in Kapitel 4.1 beschriebenen Streifen Aluminiumfolie (alfo) mit Paraffinfilm umwickelt und in einem NMR-Glasröhrchen mit 20 mm Länge in der Spule positioniert, so dass er sich während der  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messung nicht bewegen konnte.



**Abbildung 5.7.:** Mit einer von 1 bis 10 variierenden Gainstärke gemessene Nutationsspektren der Aluminiumfolie (alfo)

Dieser Folienstreifen erstreckte sich über den Bereich der vierten bis zur neunten Windung der NMR-Silberspule, dem homogensten Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der Spule (siehe Kapitel 5.2.1). Die zur Aufnahme der Messdaten benötigten Programme NUTAKATI.PC und NUTAKATI.AUM sowie die dazugehörigen Einstellungen am MSL 400 befinden sich im Anhang A.1. Die Gainstärke wurde im Bereich von 1 bis 10 in Schritten von 1 variiert.

Die Messdaten wurden wiederum mit dem im Anhang A.4 aufgeführten Programm ZWDLESGR.BAS aus dem SMX-File des 2D-Spektrums gelesen und anschließend in Abbildung 5.7 als Nutationsspektrum graphisch dargestellt. Da die Fläche unter den in Abbildung 5.7 abgebildeten Kurven ein Maß für die Anzahl der Spins ist, muss diese bei einer Variation der Gain konstant bleiben. Steigt also das  $\vec{B}_1$ -Feld und somit die Nutationsfrequenz, muss die Intensität des Spektrums um den gleichen Faktor abnehmen. Die Kurven G 9 und G 10 weichen deutlich von diesem Verhalten ab, da bei einigen Scans Überschläge auftraten und somit Signalintensität fehlte. Deshalb wurden alle weiteren Messungen mit der Gainstärke 8 gemessen, da bei diesem relativ hohen Gainwert keine Störungen auftraten.

### 5.2.3. Die Pulsform

Damit bei der Fouriertransformation in einem Nutationsexperiment keine Artefakte auftreten, ist es notwendig, dass die Drehwinkel gleichmäßig inkrementiert werden. Bei den ersten Messungen stellte sich nämlich heraus, dass die gemessene Pulsform nicht der korrekten theoretischen Rechteck-Form entsprach und daher wurde eine Eichkurve für die Abhängigkeit des Drehwinkels  $\theta$  von der Pulslänge  $\tau$  ermittelt.

Dazu wurde ein herkömmliches NMR-Glasröhrchen mit 5 mm Durchmesser und 15,0 mm Länge mit 0,5 ml einer frischen 1 N  $\text{AlCl}_3$ -Lösung gefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und zusätzlich mit Paraffinfilm abgedichtet. Dieses Röhrchen wurde so weit wie möglich mittig in dem homogenen Feld in der NMR-Spule fixiert und mit der Sendefrequenz von 104,268 MHz vermessen. Als Pulsprogramm diente NUTAKATI.AUM (siehe hierzu Anhang A.1), in dem die Pulslänge im Bereich von 0,8 bis 64  $\mu\text{s}$  manuell variiert wurde. Die jeweiligen, mehrmals gemessenen Intensitäten wurden als Mittelwert in Tabelle A.2 im Anhang aufgelistet. Die Intensität des Signals für eine Pulslänge von 3,4  $\mu\text{s}$  ( $\approx 90^\circ$ -Puls, maximales Signal) diente als Normierungswert für alle weiteren Messungen. In Abbildung 5.8 ist der aus den einzelnen Intensitätswerten gebildete Mittelwert gegenüber den jeweiligen Pulslängen aufgetragen. Diese als Rauten gekennzeichneten Messwerte wurden mittels EXCEL rechnerisch mit einer gedämpften Sinuskurve angepasst. Deutliche Abweichungen von den Messwerten traten ab der Pulslänge 35  $\mu\text{s}$  auf, wie die Abbildung 5.8 zeigt. Mit einem Oszilloskop wurde anschließend die Form des Pulses betrachtet. Dazu wurde die Spannung des HF-Pulses als Funktion der Zeit gemessen.

## 5. Experimentelles

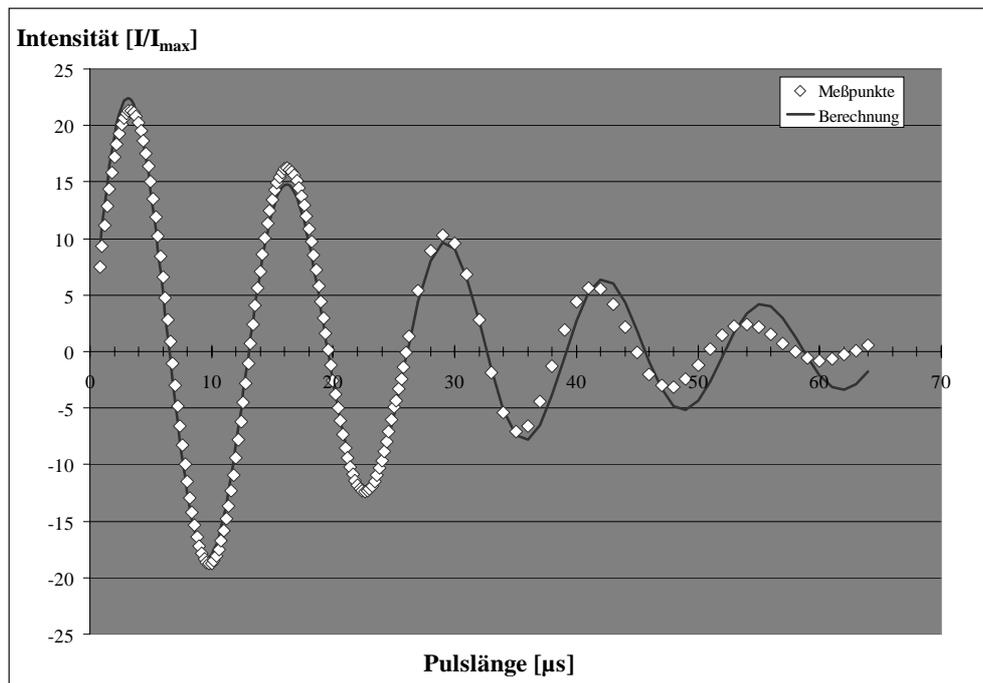


Abbildung 5.8.: Gemessenes Nutationsverhalten der  $\text{AlCl}_3$ -Lösung mit rechnerisch angepasster gedämpfter Sinuskurve

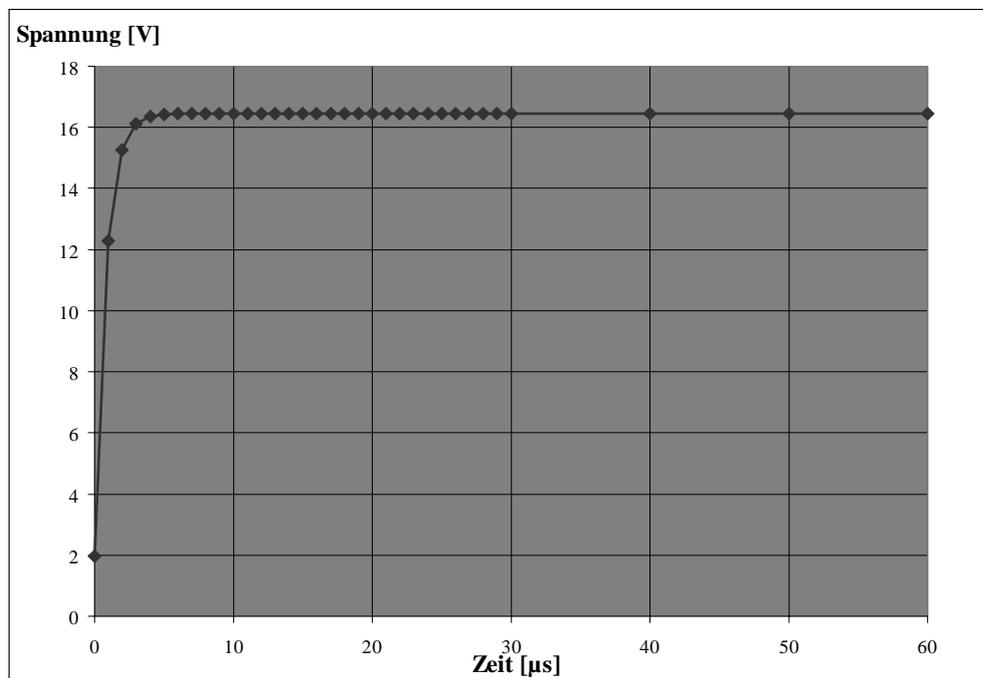
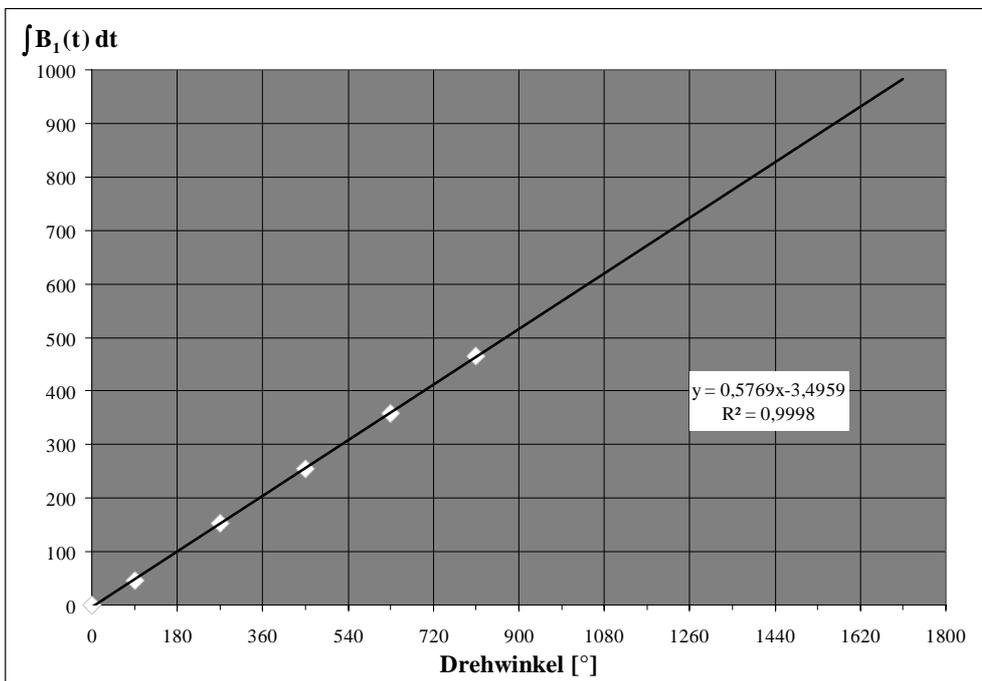


Abbildung 5.9.: Darstellung der gemessenen Spannung des Hochfrequenzpulses in Abhängigkeit von der Zeit (Pulsform)

Die entsprechenden Messwerte sind im Anhang in Tabelle A.3 gelistet und in Abbildung 5.9 dargestellt. Eine Anpassung an diese Kurve mit einer e-Funktion lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis, deshalb wurde mit der MATLAB-Funktion CUMTRAPZ eine numerische Integration der Pulsform durchgeführt. Anschließend wurden aus der Abbildung 5.8 die Maxima und Minima der Messwertkurve den entsprechenden Drehwinkeln zugeordnet. Ebenso sind die dazugehörigen Integralwerte der numerischen Integration

$$I_{nI} = c \int_0^{\tau} U_1(t) dt = \int \vec{B}_1(t) dt \quad (5.8)$$

bekannt (siehe hierzu Tabelle 5.1). Die Abbildung 5.10 zeigt nun die Abhängigkeit der Integralwerte von den Drehwinkeln. Es ist deutlich zu erkennen, dass die durch die numerische Integration der Pulsform ermittelten Werte tatsächlich den Drehwinkeln direkt proportional sind. Aus dieser Auftragung wurden dann für vorgegebene Drehwinkel die notwendigen Pulslängen bestimmt. Ein Beispiel hierfür ist der Tabelle A.4 im Anhang zu entnehmen. Die so ermittelten Pulslängen für die gleichmäßige Inkrementierung des Drehwinkels wurden als VD-Liste (siehe Tabelle A.5 im Anhang A.2) in dem Programm NUTAVD.AUM (siehe hierzu den Programmquelltext im Anhang A.1) für alle weiteren Messungen verwendet.



**Abbildung 5.10.:** Abhängigkeit der Integralwerte von den Drehwinkeln für die Erstellung der VD-Liste (siehe Tabelle A.5 im Anhang A.2)

**Tabelle 5.1.:** Zuordnung der Pulslängen an die entsprechenden Drehwinkel und dazugehörigen Integralwerte der numerischen Integration

Pulslänge $\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	Drehwinkel $\theta$ [ $^\circ$ ]	Integralwert $I_{nI}$
3,4	90,0	45,7
9,8	270,0	152,4
16,2	450,0	254,0
22,6	630,0	359,0
29,0	810,0	466,0

### 5.2.4. Das Aufheizverhalten der Metalle

Da bekanntlich Metalle die absorbierten, elektromagnetischen Wellen (HF) in Wärme umwandeln, werden in diesem Abschnitt die thermodynamischen Grundlagen in soweit erläutert, wie sie für die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse notwendig sind. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die entsprechende Literatur [HTHM83, Wed85, GK88, GJ92, Nog96] verwiesen.

Führt man einem Festkörper Wärme zu, so dass er sich erwärmt, gibt er diese Wärme nur wieder ab, wenn seine Temperatur erniedrigt wird. Aus diesem Vorgang folgt, dass der Festkörper eine „gewisse“ Wärmekapazität besitzt. Die molare Wärmekapazität bei der Temperatur  $T$  wird durch die Wärmemenge bestimmt, die notwendig ist, um die Temperatur eines Mols von  $T$  auf  $T + 1$  Kelvin zu erhöhen. Die molare Wärmekapazität  $c_P$  lässt sich dann definieren als Ableitung der molaren Enthalpie  $\partial h$  des Körpers nach der Temperatur

$$c_P = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P . \quad (5.9)$$

Bei Metallen sind alle Atome gleichberechtigt, so dass es sich hierbei um den Spezialfall einer einatomigen Substanz handelt. Für die theoretische Erklärung der Wärmekapazität eines einatomigen Kristalls wurden nacheinander mehrere allgemein gültige Konzepte eingeführt.

Als erste Näherung gilt das Gesetz von Dulong und Petit. Es beschreibt die Abhängigkeit der inneren Wärmeenergie eines Festkörpers von der enthaltenen Anzahl der Atome, ohne die Natur der Atome und die Kristallstruktur dabei zu betrachten. Ein Atom ist somit der Einwirkung der Gesamtheit seiner Nachbarn unterworfen, so dass sich seine Bewegungen auf Schwingungen um einen festen Punkt reduzieren. Die resultierende Wärmeenergie eines Festkörperatoms

ist dann gleich dem Doppelten der mittleren kinetischen Energie eines Atoms, das sich frei in einem Gas der gleichen Temperatur bewegt

$$U_k = 3 k_B T \quad (\text{für ein Atom}), \quad (5.10)$$

$$u_k = 3 R_{iG} T \quad (\text{für ein Mol}). \quad (5.11)$$

Dies ist der Grenzwert der Wärmekapazität für ein Atom bei hohen Temperaturen und ist ein wesentliches Ergebnis, das sich in den weiteren Theorien, welche dieses einfache Modell von Dulong und Petit ersetzen, wiederfindet. Die experimentellen  $C_P$ -Werte können den theoretischer Wert von  $3 R_{iG} \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ( $R_{iG} = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist die Gaskonstante) überschreiten. Für eine große Anzahl von Elementen variiert der Wert der Wärmekapazität nur wenig in einem großen Temperaturbereich. In Tabelle 5.2 sind die Werte für Aluminium und Kupfer aufgeführt. Die Wärmekapazität von Kupfer variiert oberhalb der Raumtemperatur nur wenig und zeigt eine starke Abnahme bei Temperaturen unterhalb von 150 K.

**Tabelle 5.2.:** Molare Wärmekapazitäten von Aluminium und Kupfer aus [Nog96]

Element	300 K	500 K	1000 K
Aluminium	24,3 J mol <sup>-1</sup>	25,8 J mol <sup>-1</sup>	-
Kupfer	24,4 J mol <sup>-1</sup>	26,1 J mol <sup>-1</sup>	28,9 J mol <sup>-1</sup>

Das Einstein-Konzept wurde eingeführt, um das Verhalten der Wärmekapazität bei sehr niedrigen Temperaturen zu erklären. Hierbei handelt es sich um die Quantelung der Energie. Planck hatte die Existenz des Energiequantens (Photons) der elektromagnetischen Strahlung bewiesen (Strahlung eines schwarzen Körpers). Einstein benutzte die Photonen zur Quantelung der elastischen Schwingungen. Dieses Modell mit seinen atomaren unabhängigen Oszillatoren berücksichtigte nicht die starken Bindungen zwischen benachbarten Atomen, die eigentlich die hauptsächlichen Eigenschaften eines Festkörpers darstellen. Ausgehend von  $3N$  Oszillatoren, die  $N$  sich im Gleichgewicht befindenden Atomen bei einer Temperatur entsprechen, enthält jeder Oszillator  $n + 1/2$  Quanten, die von einem zum anderen Oszillator variabel sind. Die Bose-Einstein-Statistik gibt die mittlere Anzahl der um  $n$  schwankenden Quanten als Funktion der Temperatur an. Die Ableitung der mittleren Energie nach der Temperatur berechnet die molare Wärmekapazität wie folgt

$$c_P = \frac{d\bar{E}}{dT} = 3 R_{iG} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp \frac{\Theta_E}{T}}{\exp \left( \frac{\Theta_E}{T} - 1 \right)^2}. \quad (5.12)$$

Ein großer Teil der Oszillatoren befindet sich bei sehr niedrigen Temperaturen im Grundzustand, eine Erhöhung der Temperatur  $T$  regt nur eine kleine Anzahl dieser Oszillatoren an und führt dazu, dass die aufgenommene Wärme kleiner als der klassisch berechnete Wert  $3 R_{iG} \Delta T$  ist. Demnach wird die Wärmekapazität verringert.

Das Debye-Modell betrachtet die Schwingungsmoden, die den gesamten Kristall betreffen und ebenfalls gequantelt sind. Die Wärmebewegung der Atome wird als Überlagerung sämtlicher Schwingungsmoden angesehen. Bei sehr tiefen Temperaturen lautet die molare Debyesche  $T^3$ -Näherung wie folgt

$$c_P = \frac{4 \pi^4}{15} 3 R_{iG} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 . \quad (5.13)$$

Dieses von Debye gefundene Gesetz befindet sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten, weil den hauptsächlichsten Anteil zur Schwingungsenergie von Kristallen bei tiefen Temperaturen die akustischen Wellen tragen. Die optischen Wellen können bei tiefen Temperaturen nicht angeregt werden, denn bei  $T \ll \Theta$  reicht die thermische Energie zu ihrer Anregung nicht aus. Ein Vergleich der Modelle von Debye und Einstein im Bereich hoher Temperaturen zeigt, dass sich beide dem klassischen Modell von Dulong und Petit nähern. Das Ersetzen einer Einheitsfrequenz im Einsteinschen Modell durch ein enges, hinreichendes Frequenzband im Debyeschen Modell hat keine wesentlichen Konsequenzen. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist das Debyesche Modell besser, weil es Moden niedriger Frequenzen zulässt, die angeregt werden können, während die Oszillatoren mit der Einstein-Frequenz dies nicht gestatten. Die von Debye ermittelte Wärmekapazität ist größer als die von Einstein und stimmt besser mit den experimentellen Werten überein. In Tabelle 5.3 sind die Einstein- und Debye-Temperatur von Aluminium und Kupfer gegenübergestellt.

**Tabelle 5.3.:** Einstein- und Debye-Temperatur von Aluminium und Kupfer aus [GJ92]

Element	Einstein-Temperatur	Debye-Temperatur
Aluminium	300 K	390 K
Kupfer	320 K	250 K

Um ein 2D-SEEING-NMR-Spektrum zu erhalten, wurden 64 Spektren aufgenommen, wobei die größte Pulslänge des  $x$ -Pulses  $64 \mu\text{s}$  betrug (bzw.  $68,73 \mu\text{s}$  bei Verwendung der VD-Liste). Die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen betrug mindestens 200 ms, um eine Abfuhr der Wärme zu ermöglichen. Im allgemeinen wandeln Metalle die absorbierten, elektromagnetischen Wellen in Wärme um.

Für die Messung dieser Wärme während des SEEING-NMR-Experimentes wurden NiCr-Ni-Thermoelemente (Durchmesser 1 mm) verwendet. Im Experiment wurde die Spitze des einen Thermoelementes mit der jeweiligen Folie (Aluminium- bzw. Kupferfolie) umwickelt, in einem kleinen NMR-Glasröhrchen fixiert und in der Mitte der NMR-Spule im Probenkopf platziert, während sich das andere NiCr-Ni-Thermoelement in einem Dewargefäß mit flüssigem Eiswasser befand. Mit einem digitalen Multimeter wurde die Temperaturdifferenz als Spannung während der Pulszeit gemessen und mit Hilfe entsprechender Tabellen in die jeweilige Temperatur umgerechnet. Die Anzahl der Scans (Wiederholung der Einzelexperimente) variierte dabei von 0 bis 1000. In Abbildung 5.11 sind die gemessenen Temperaturprofile des Thermoelementes, der Aluminiumfolie (alfo) und der Kupferfolie (cufo) aufgetragen.

Um diesen thermischen Effekt rechnerisch zu ermitteln, wurde der Widerstand des Probenkopfes ohne Probe  $R_{oP}$  zu  $49,3 \Omega$  bestimmt. Mit Probe  $R_{mP}$  betrug der Widerstand des Probenkopfes für die Aluminiumfolie  $50,2 \Omega$  und für die Kupferfolie ergab sich ein Wert von  $50,1 \Omega$ . Die in der Probe erzeugte Wärmemenge ergibt sich als Differenz der entsprechenden Wärmemenge des Schwingkreises mit und ohne Probe

$$\Delta Q = Q_{mP} - Q_{oP} \quad (5.14)$$

oder mit

$$Q = \frac{U^2}{\Delta R} \cdot t_{Puls} \quad (5.15)$$

resultiert

$$\Delta Q = \left( \frac{U^2}{R_{mP}} - \frac{U^2}{R_{oP}} \right) \cdot t_{Puls} \quad (5.16)$$

Unter Verwendung von

$$c_P \approx \frac{1}{n} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) \quad (5.17)$$

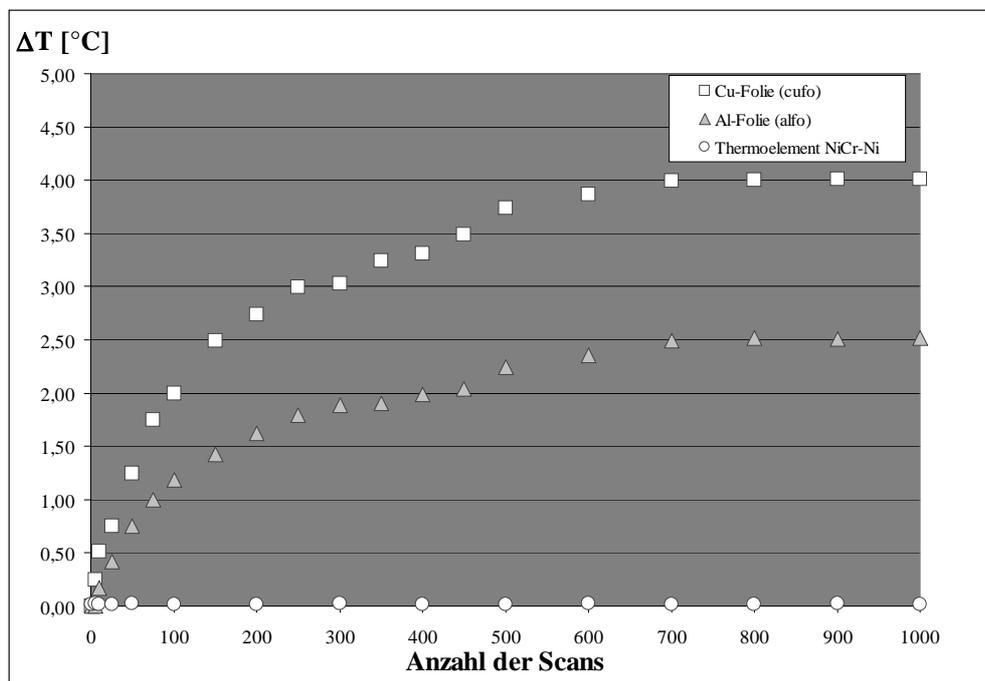
ergibt sich die Temperaturerhöhung der Probe

$$\Delta T = \frac{M}{m_P} \left( \frac{U^2}{R_{mP}} - \frac{U^2}{R_{oP}} \right) \frac{t_{(Puls)}}{c_P} \quad (5.18)$$

Die weiteren, für die Berechnung notwendigen Parameter wie die Spannung  $U$ , das Gewicht der Probe  $m_P$ , die Atommasse  $M$ , die Molzahl  $n$  und die molare Wärmekapazität  $c_P$  sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Mit diesen in Gleichung 5.18 eingesetzten Parametern und bei dem längsten Puls von  $t_{Puls} = 64 \mu s$  ergibt sich eine Temperaturerhöhung von  $2,56 \text{ K}$  für die Aluminiumfolie und  $4,09 \text{ K}$  für die Kupferfolie. Diese theoretisch berechneten max. Werte entsprechen den experimentell ermittelten max. Werten recht gut, die in Abbildung 5.11 dargestellt sind.

**Tabelle 5.4.:** Parameter zur Berechnung der Temperaturerhöhung während des SEEING-NMR-Experimentes der Folie (\*) aus [Nog96])

Parameter	Aluminium- folie (alfo)	Kupferfolie (cufo)
Widerstand des Probenkopfes ohne Probe $R_{oP}$ [ $\Omega$ ]	$4,93 \cdot 10^1$	$4,93 \cdot 10^1$
Widerstand des Probenkopfes mit Probe $R_{mP}$ [ $\Omega$ ]	$5,02 \cdot 10^1$	$5,01 \cdot 10^1$
Spannung $U$ [V]	$1,00 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^3$
Atommasse $M$ [ $\text{kg mol}^{-1}$ ]	$2,70 \cdot 10^{-2}$ (*)	$6,36 \cdot 10^{-2}$ (*)
Masse der Probe $m_P$ [kg]	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$
Molzahl $n$ [mol]	$3,74 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$
Wärmekapazität $c_P$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	$2,43 \cdot 10^1$ (*)	$2,44 \cdot 10^1$ (*)
Temperaturerhöhung $\Delta T$ [K]	2,56	4,09



**Abbildung 5.11.:** Darstellung des Temperaturverhaltens während eines normalen SEEING-NMR-Experimentes der Aluminium- und Kupferfolie sowie des NiCr-Ni-Thermoelementes

## 5.3. Die Messungen zu den verschiedenen Probengeometrien

Die nun folgenden Messungen der unterschiedlichen geometrischen Proben wurden alle an dem in Kapitel 5.1 beschriebenen NMR-Spektrometer MSL 400 durchgeführt. NUTAVD.PC und NUTAVD.AUM dienen als Messprogramme, die wie die wesentlichen Einstellungen am MSL 400 im Anhang A.1 aufgelistet sind. Die Spektrendarstellung erfolgte als 2D-Konturplot (logarithmische Darstellung der Intensität), wobei die einzelnen Level vom Messprogramm automatisch berechnet wurden. Die horizontale Achse des 2D-Konturplots entspricht der Präzessionsfrequenz und die vertikale Achse der Nutationsfrequenz. Durch zusätzliches „line broadening“ wurde das jeweilige Spektrum in Richtung der Nutations- und der Präzessionsachse verbreitert, um eine bessere Bildqualität zu erzielen. Der innerste Level eines Spektrums zeigt die höchste Signalintensität an und ermöglicht somit das Bestimmen der maximalen Nutationsfrequenz sowie des maximalen  $\vec{B}_1$ -Feldes. Die spezielle Handhabung der Proben, die über die bisher beschriebenen Voreinstellungen hinausgeht, wird nun im einzelnen beschrieben.

### 5.3.1. Metallbedampfte Folien

Die im Kapitel 4.1 abgebildeten Aluminium- und Kupferfolien sowie das Kupferblech wurden entsprechend des homogenen  $\vec{B}_1$ -Feld-Bereiches in der NMR-Spule zugeschnitten. Die Streifenbreite wird dem Durchmesser eines NMR-Glasröhrchens mit 5 mm angepasst. Dazu wurde der Folienstreifen komplett mit Paraffinfilm umwickelt. Dieser in Paraffinfilm eingebettete Folienstreifen wurde gegen die innere Glaswand gepresst, so dass er sich während der Messung nicht bewegen kann. Ebenso wird ein in Paraffinfilm eingebettetes Kupferblech als etwas dickerer Vertreter der „ebenen“ Probengeometrie vermessen. Das  $\vec{B}_1$ -Feld verläuft parallel zu dem Glasröhrchen in  $x$ -Richtung, wie in Abbildung 5.12 aus Gründen der Übersicht ohne Glasröhrchen dargestellt.

**Tabelle 5.5.:** Der Bereich innerhalb der NMR-Spule, in dem sich die Proben der Folien und des Bleches befinden

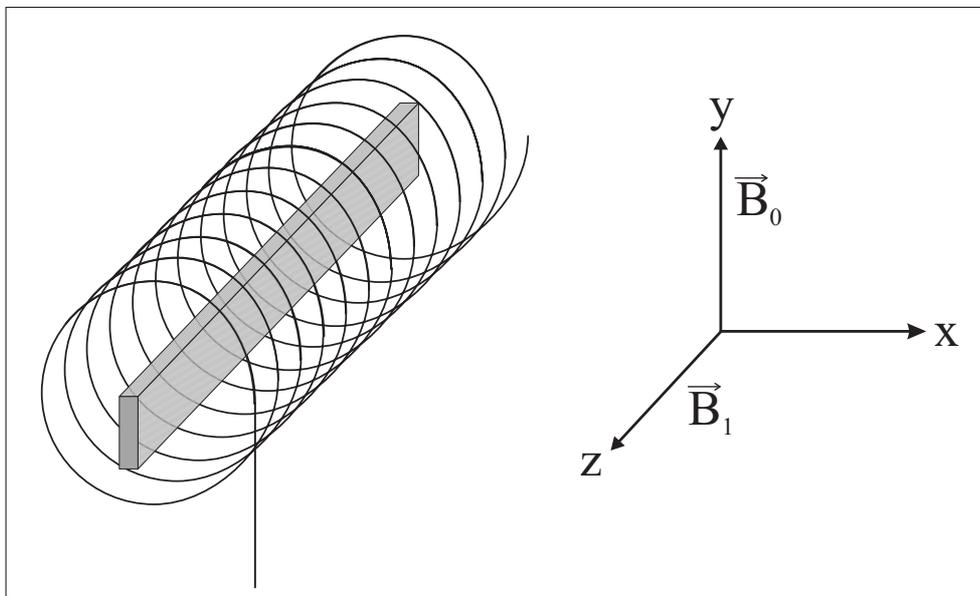
Probe	Länge der Probe	Probenposition in der Spule
Al-Folie (alfo)	10,10 mm	3.– 9. Windung
Cu-Folie (cufo)	13,10 mm	3.–11. Windung
Cu-Blech (cubl)	13,30 mm	3.–11. Windung

Die Abmessungen der Folien und des Bleches sind in der Tabelle 4.1 im Kapitel 4.1 aufgelistet. Die Tabelle 5.5 zeigt die Probenposition innerhalb der NMR-Spule, die auch für die Simulation von entscheidender Bedeutung ist.

Die Abbildung 5.13 zeigt das  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Aluminiumfolie (alfo) als 2D-Konturplot. Das sichtbare, zentrale Signal ist auf die Aluminiumspins der Aluminiumfolie zurückzuführen und wurde mit einem Offset von 177,00 kHz aufgenommen. Das kleinere, rechts davon angeordnete Signal ist ein  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des NMR-Glasröhrchens, was mit einem entsprechenden Leerspektrum überprüft wurde.

Das in Abbildung 5.14 dargestellte  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum zeigt die untersuchte Kupferfolie (cufo) als 2D-Konturplot. Das Signal der Kupferfolie wurde mit einem Offset von 294,30 kHz aufgenommen. Auffällig ist hier der lange Schweif des Signals, der durch den Digitizer zustande kommt, welcher während der Messung einen der ersten Messpunkte zerstörte.

Das  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupferbleches (cubl) ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Das Kupferblechsignal, ebenfalls mit langem Schweif, wurde mit einem Offset von 296,05 kHz gemessen. Das eigentliche Messsignal wird von zwei weiteren, links und rechts vom Kupferblechsignal auftretenden Signalen begleitet, die auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen sind, was auch wiederum entsprechende Leermessungen bewiesen. Diese stören allerdings nur bei großen spektralen Breiten.



**Abbildung 5.12.:** Positionsskizze der Aluminiumfolie (alfo) in der NMR-Silberspule mit Angabe des  $\vec{B}_1$ -Feldes

5.3. Die Messungen zu den verschiedenen Probengeometrien

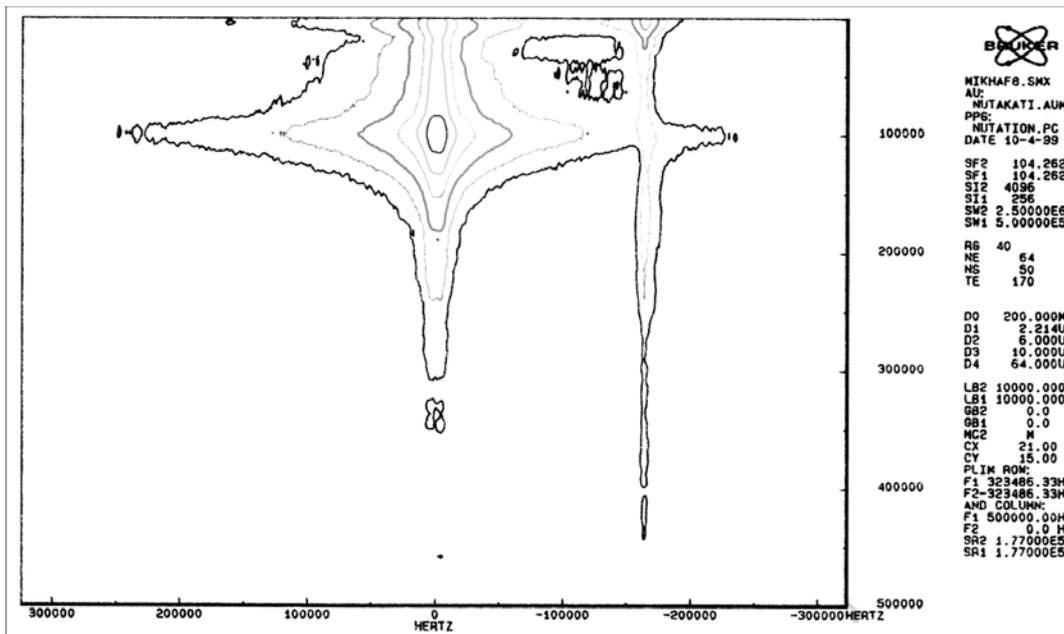


Abbildung 5.13.:  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Aluminiumfolie (alfo) mit einem bei -165 kHz sichtbarem  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des NMR-Glasröhrchens

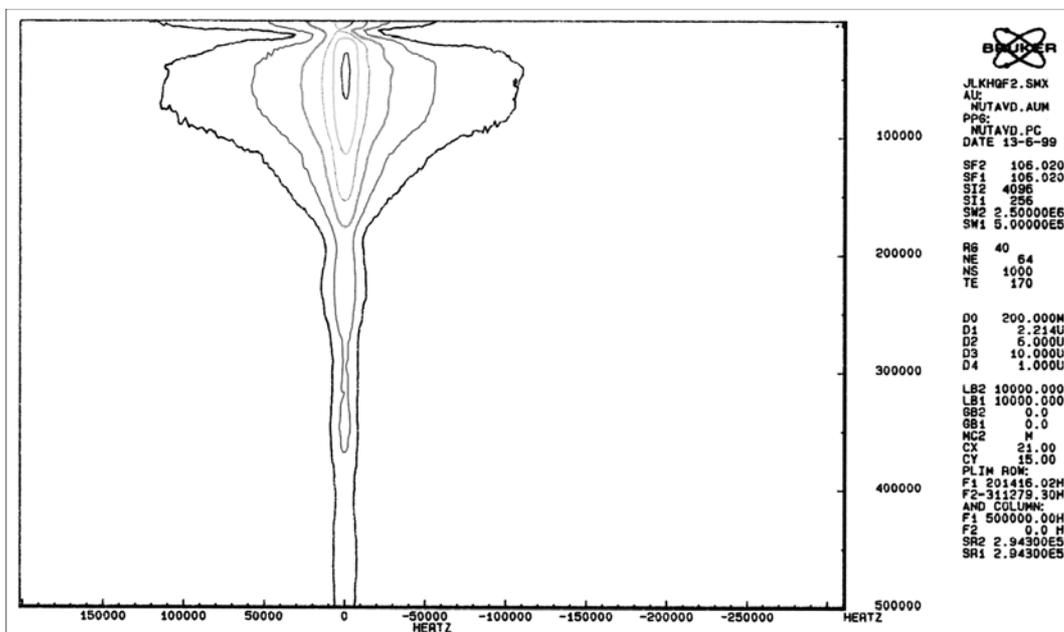


Abbildung 5.14.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Kupferfolie (cufo)

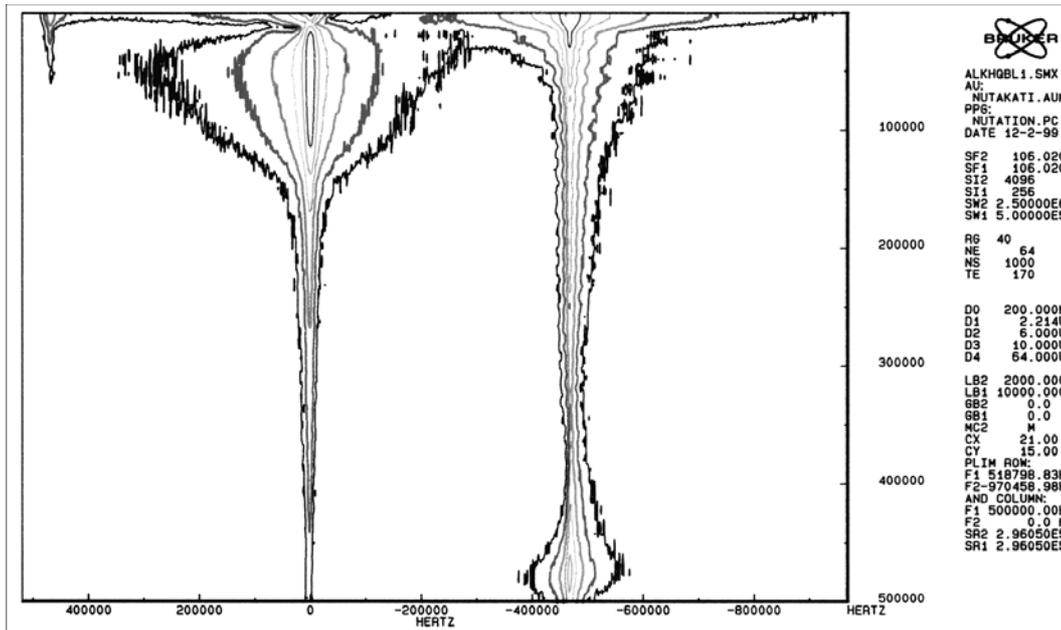


Abbildung 5.15.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupferbleches (cubl) als zentrales Signal, links und rechts davon Blindsignale des Probenkopfes

### 5.3.2. Metallische Mehrschichtsysteme

Um die in Kapitel 4.2 beschriebenen Mehrschichtproben der Systeme Cu-Ti, Cu-Pt und Cu-Al mit dem SEEING-NMR untersuchen zu können, wurde sie vorsichtig mit einer Diamantsäge auf die in Tabelle 5.6 genannte Länge gesägt und im Glaskasten unter Argonatmosphäre in ein NMR-Glasröhrchen mit 5 mm Durchmesser eingeschmolzen. Dieses Röhrchen wurde mittig im homogenen Feld der NMR-Spule ausgerichtet. Das  $\vec{B}_1$ -Feld verläuft in  $x$ -Richtung, parallel zu den Glasröhrchen. Die Probenlängen der metallischen Mehrschichtsysteme und deren Probenposition innerhalb der NMR-Spule sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

In Abbildung 5.16 ist das  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Ti-Mehrschichtsystems als 2D-Konturplot dargestellt. Das Kupfersignal des Cu-Ti-Mehrschichtsystems wurde mit einem Offset von 178,60 kHz aufgenommen. Das eigentliche Messsignal wird von zwei rechts vom Kupfersignal auftretenden Signalen begleitet, die auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen ist, was auch wiederum durch entsprechende Leermessungen belegt wurde.

### 5.3. Die Messungen zu den verschiedenen Probengeometrien

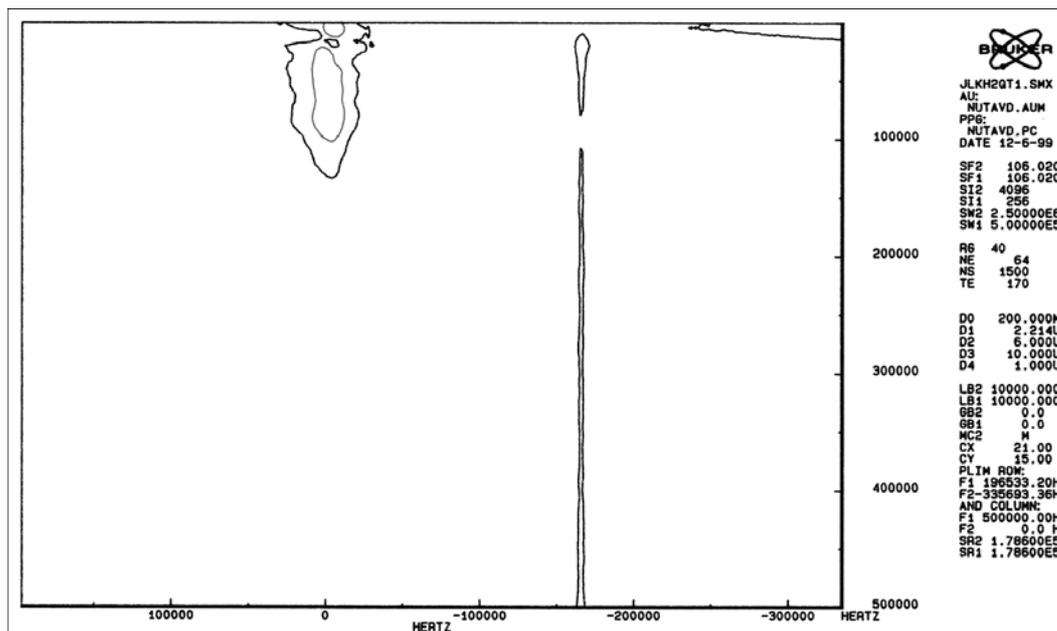


Abbildung 5.16.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des auf Silberdraht aufgedampften Cu-Ti-Mehrschichtsystems mit einem Blindsignal des Probenkopfes bei ca. -160 kHz

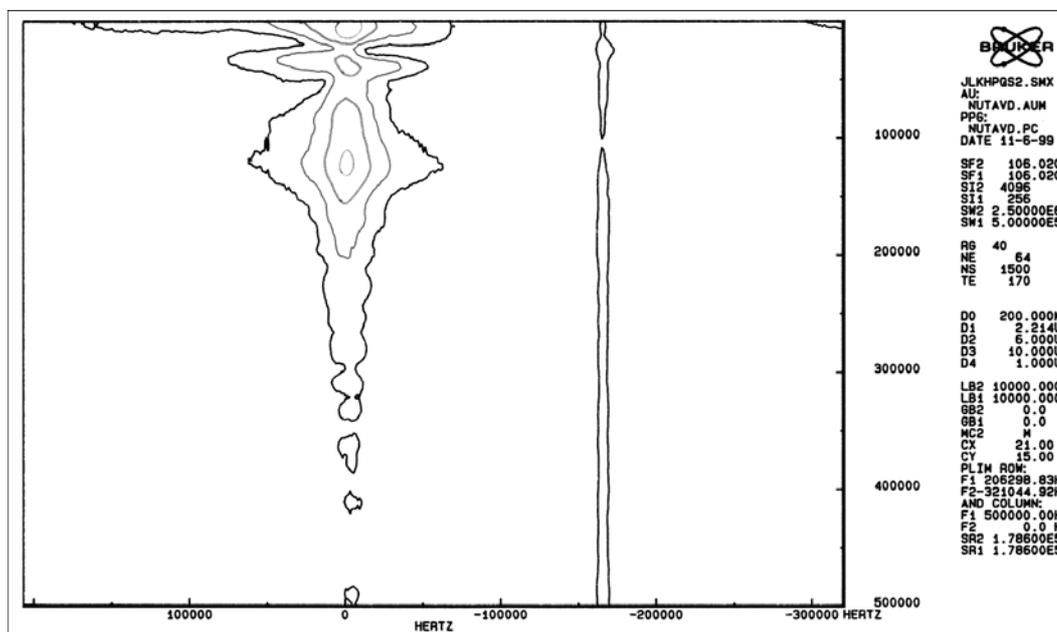


Abbildung 5.17.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des auf Silberdraht aufgedampften Cu-Pt-Mehrschichtsystems mit einem Blindsignal des Probenkopfes bei ca. -160 kHz

## 5. Experimentelles

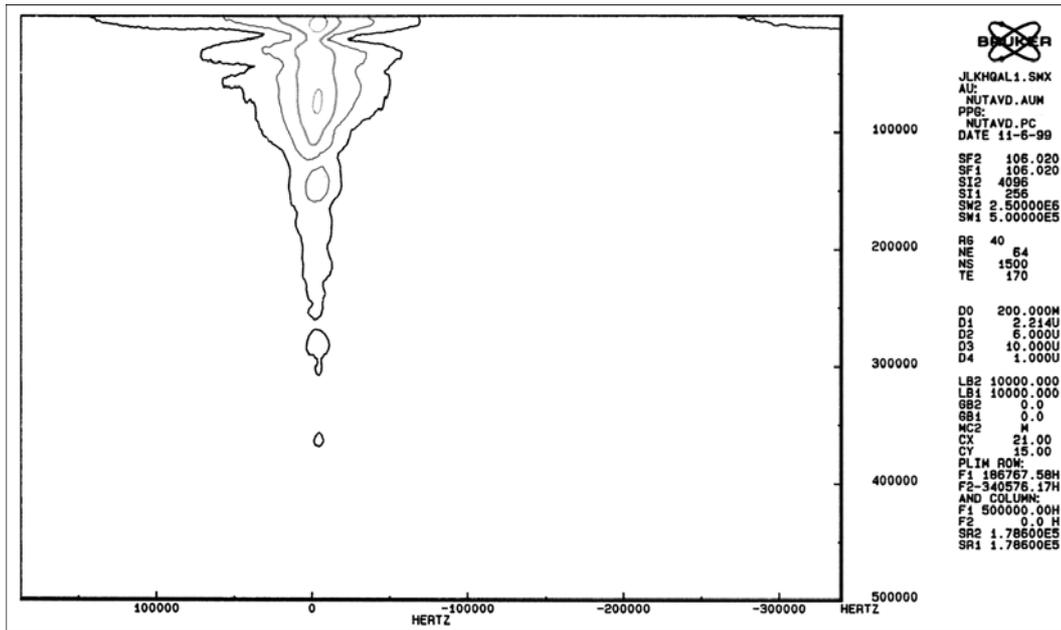


Abbildung 5.18.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des auf Silberdraht aufgedampften Cu-Al-Mehrschichtsystems

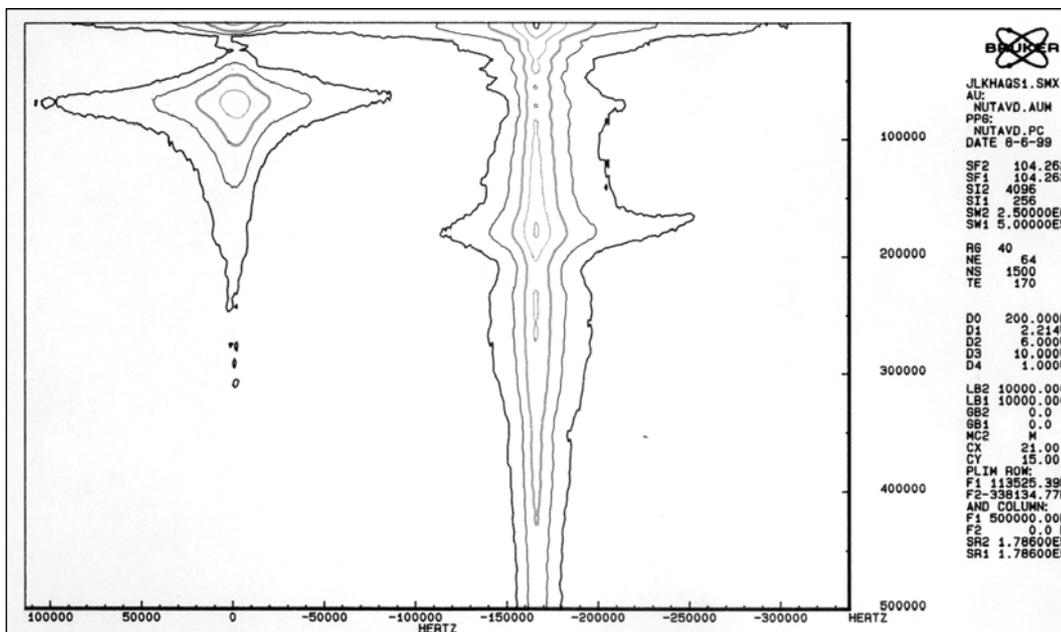


Abbildung 5.19.:  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des auf Silberdraht aufgedampften Cu-Al-Mehrschichtsystems mit einem  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des NMR-Glasröhrchens bei ca. -155 kHz

**Tabelle 5.6.:** Der Bereich innerhalb der NMR-Spule, in dem sich die Mehrschichtproben befinden

Probe	Länge der Probe	Probenposition in der Spule
Cu-Ti-System	8,00 mm	4.– 9. Windung
Cu-Pt-System	10,10 mm	4.–10. Windung
Cu-Al-System	8,50 mm	4.– 9. Windung

Das  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Pt-Mehrschichtsystems wird in Abbildung 5.17 als 2D-Konturplot gezeigt. Das Kupfersignal des Cu-Pt-Mehrschichtsystems wurde mit einem Offset von 178,60 kHz aufgenommen. Das eigentliche Messsignal wird von zwei rechts vom Kupfersignal erkennbaren Signalen begleitet, die auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen sind, was wiederum entsprechende Leermessungen gezeigt haben.

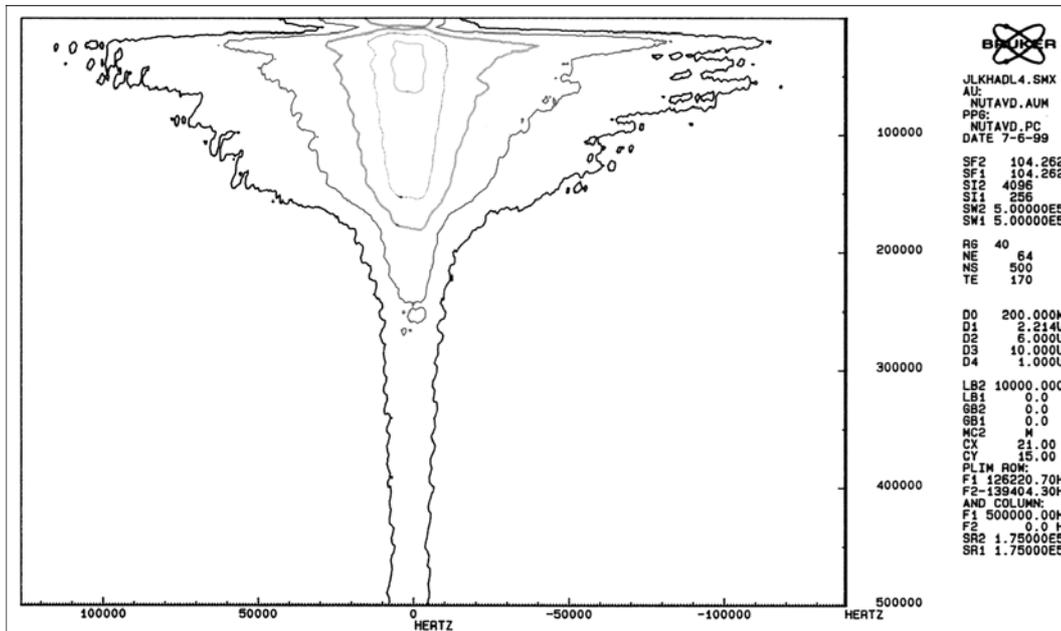
Die Abbildung 5.18 zeigt das  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Al-Mehrschichtsystems als 2D-Konturplot. Das Kupfersignal dieses Cu-Al-Mehrschichtsystems wurde mit einem Offset von 178,60 kHz aufgenommen. Das eigentliche Messsignal wird von einem kleinen rechts vom Kupfersignal vorkommenden Signal begleitet, das auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen ist, was erneut mit entsprechender Leermessungen überprüft wurde. Diese Probe wurde ebenfalls mit dem  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR untersucht und ist in Abbildung 5.19 als 2D-Konturplot dargestellt. Das Aluminiumsignal des Cu-Al-Mehrschichtsystems wurde mit einem Offset von 178,60 kHz aufgenommen. Das eigentliche Messsignal wird von einem rechts vom Aluminiumsignal vorhandenen Signal begleitet, das ein  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des NMR-Glasröhrchens ist, was mit einer entsprechenden Messung nachgewiesen wurde.

### 5.3.3. Vollzylinder aus Metall

Die in Kapitel 4.3 vorgestellten Aluminium- und Kupferdrähte wurden mit Paraffinfilm umwickelt, damit sie mittig in einem NMR-Glasröhrchens mit 5 mm Durchmesser saßen und sich während der Messung in der Spule nicht bewegen konnten. Das Glasröhrchen wurde so in der Spule ausgerichtet, dass sich der Draht während der Messung im mittleren homogenen Feld der Spule befand. Das  $\vec{B}_1$ -Feld ist dann parallel zu dem Glasröhrchen und verläuft in  $x$ -Richtung. Die Abmessungen der Drähte sind im Kapitel 4.3 in der Tabelle 4.5 aufgelistet. Tabelle 5.7 präsentiert die Probenpositionen innerhalb der NMR-Spule, die auch für die Simulationen wichtig sind. Die Abbildung 5.20 zeigt das  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Aluminiumdrahtes (aldr) als 2D-Konturplot.

**Tabelle 5.7.:** Der Bereich innerhalb der NMR-Spule, in dem sich die Drahtproben befinden

Probe	Länge der Probe	Probenposition in der Spule	Mittelwert des Windungsabstandes
Al-Draht (aldr)	11,05 mm	3.–10. Windung	1,439 mm
Cu-Draht (cudr1)	6,60 mm	5.– 9. Windung	1,480 mm
Cu-Draht (cudr2)	13,75 mm	2.–11. Windung	1,470 mm



**Abbildung 5.20.:**  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Aluminiumdrahtes (aldr)

Das sichtbare, zentrale Signal ist auf die Aluminiumspins des Aluminiumdrahtes zurückzuführen und wurde mit einem Offset von 175,00 kHz aufgenommen. Auffällig ist der lange Schweif des Signals, der durch den Digitizer zustande kommt, welcher während der Messung einen der ersten Messpunkte zerstörte.

Das in Abbildung 5.21 dargestellte  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum zeigt den untersuchten kürzeren Kupferdraht (cudr1) als 2D-Konturplot. Das Signal des Kupferdrahtes wurde mit einem Offset von 294,30 kHz aufgenommen. Auffällig ist auch hier der lange Schweif des Signals, der auf die bei der Messung zerstörten Messpunkte zurückzuführen ist.

### 5.3. Die Messungen zu den verschiedenen Probengeometrien

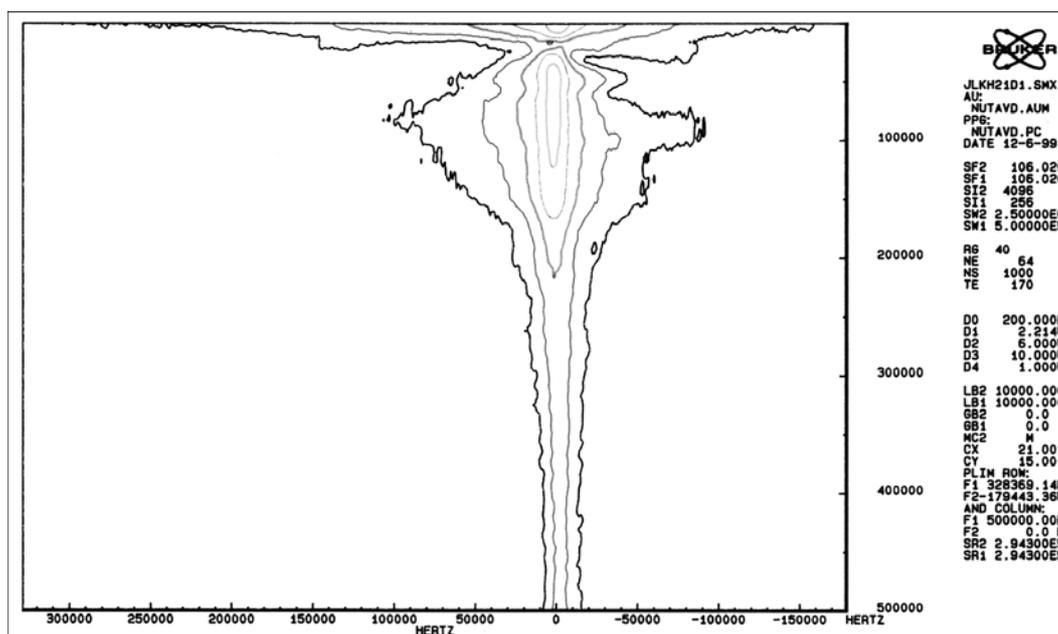


Abbildung 5.21.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupferdrahtes (cudr1)

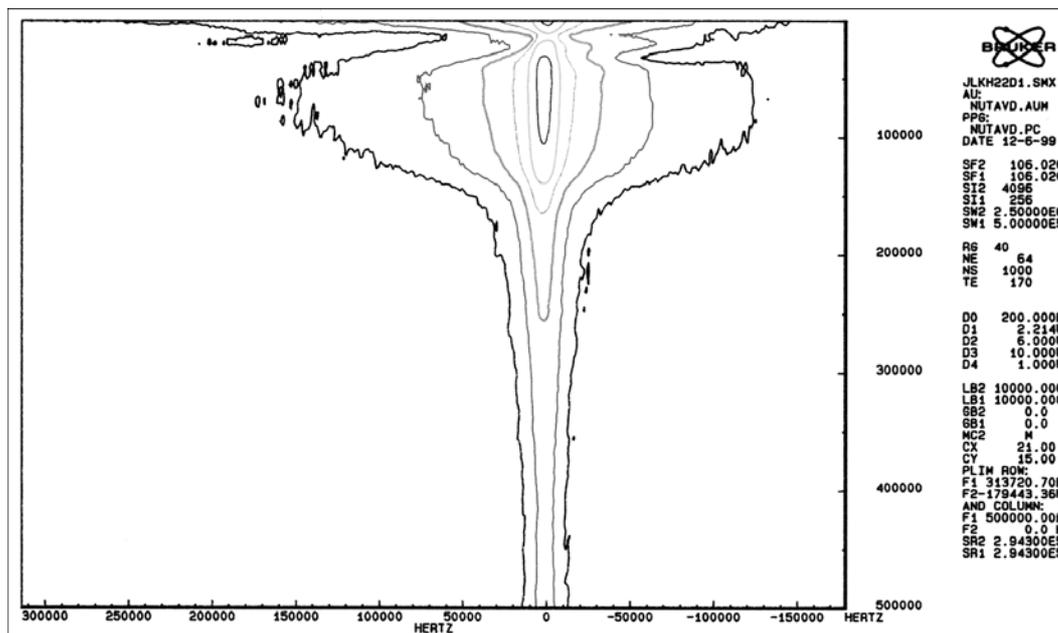
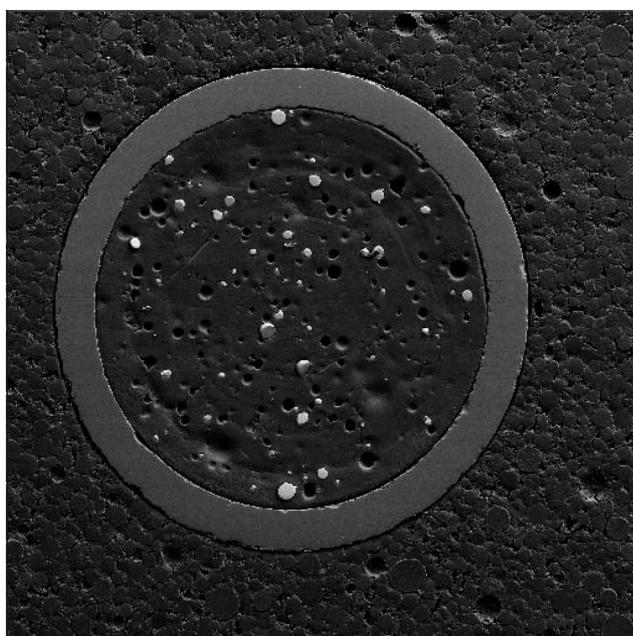


Abbildung 5.22.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupferdrahtes (cudr2)

Das  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des längeren Kupferdrahtes (cudr2) ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Das Kupferdrahtsignal, ebenfalls mit langem Schweif, wurde ebenfalls mit einem Offset von 294,30 kHz gemessen.

### 5.3.4. Reine Metallkugeln

Wenn metallische Partikel sich berühren, schirmen sie sich teilweise gegenseitig gegen das Hochfrequenzfeld ab. Um diese Komplikation zu vermeiden und eine weitgehende Isolierung der sphärischen Metallpartikel untereinander zu erzielen, wurden die metallischen Pulver im Glaskasten unter Argonatmosphäre mit einem isolierenden Medium, einem Epoxidharz (5 min. Epoxy Harz und Härter, R + G GmbH, Waldenbach), vermischt und in Pasteur-Pipettenspitzen mit einem Durchmesser von 1 mm eingebettet. Dieses Epoxidharz-Härter-Metallpulver-Gemisch wurde eine Woche bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die Abbildung 5.23 zeigt einen Querschnitt durch so eine Kapillare mit Partikeln des Kupferpulvers (cupu2). Man sieht deutlich, dass die hell abgebildeten Metallpartikel keinerlei Berührung untereinander aufweisen.



**Abbildung 5.23.:** REM des Querschnitts einer Pasteur-Pipettenspitze (1 mm Außendurchmesser) mit dem im Epoxid-Gemisch ausgehärteten Kupferpulver (cupu2)

5.3. Die Messungen zu den verschiedenen Probengeometrien

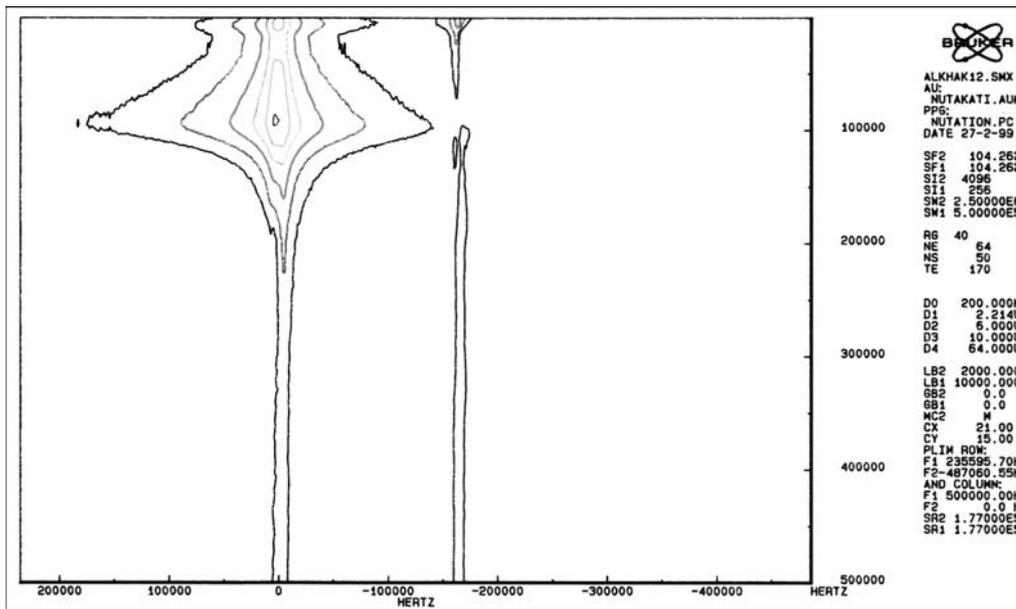


Abbildung 5.24.:  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Aluminiumpulvers (alpu1) mit einem bei -160 kHz sichtbarem  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des Pipettenröhrchens

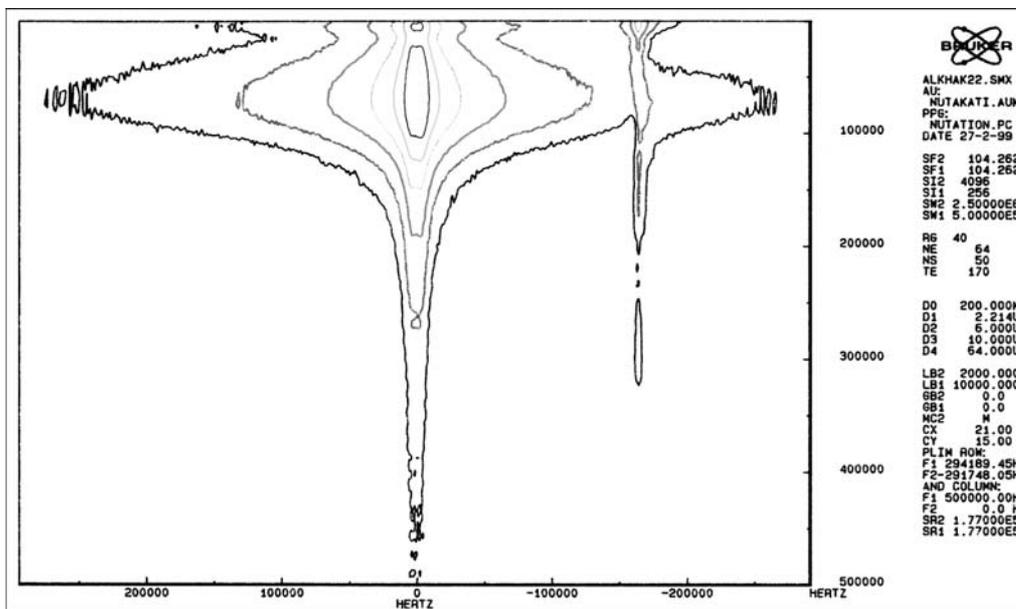


Abbildung 5.25.:  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Aluminiumpulvers (alpu2) mit einem bei -160 kHz sichtbarem  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des Pipettenröhrchens

## 5. Experimentelles

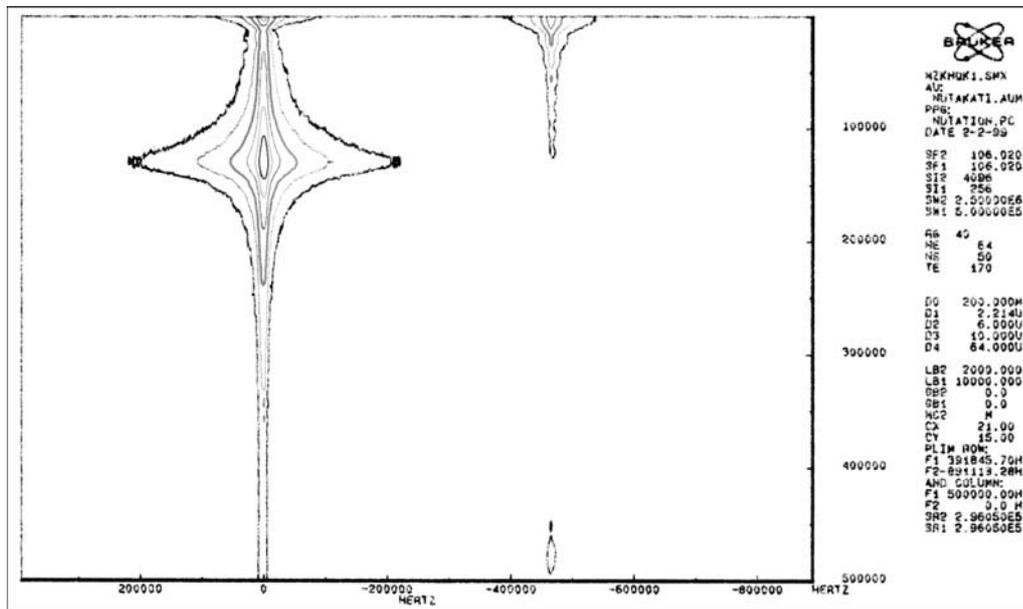


Abbildung 5.26.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Kupferpulvers (cupu1) als zentrales Signal und rechts davon ein Blindsignal des Probenkopfes

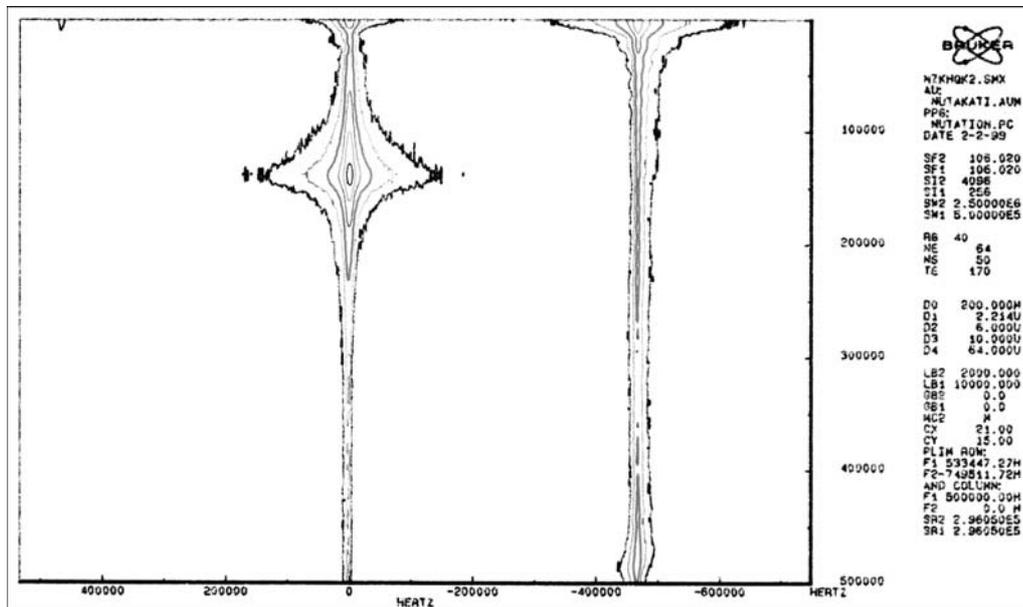


Abbildung 5.27.:  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupferpulvers (cupu2) als zentrales Signal, links und rechts davon Blindsignale des Probenkopfes

Nach dem Aushärten wurden diese Glasröhrchen mit den eingebetteten Partikeln entsprechend dem homogenen Feld der Spule in vier gleich lange 10 mm Stücke geschnitten. Diese vier Röhrchen wurden zu einem Bündel mit Tesafilm umwickelt und dem Spulendurchmesser von 5 mm angepasst, so dass es sich nicht von selbst verschieben oder verdrehen konnte. Dieses Bündel wurde mittig in der Spule ausgerichtet. Das  $\vec{B}_1$ -Feld verläuft dann parallel zu den Glasröhrchen in  $x$ -Richtung.

Die Abbildungen 5.24 und 5.25 zeigen die  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektren des Aluminiumpulver (alpu1) und (alpu2) als 2D-Konturplot. Das jeweils sichtbare, zentrale Signal ist auf die Aluminiumspins des Aluminiumpulvers zurückzuführen, während das kleinere, links davon vorkommende Signal auf ein  $^{23}\text{Na}$ -Resonanzsignal des Pipettenröhrchen zurückzuführen ist, was geeignete Leermessungen gezeigt haben. Die Messungen wurden mit einem Offset von 177,00 kHz aufgenommen. Auffällig ist auch hier der lange Schweif des Signals, der zustande kommt, weil der Digitizer während der Messung einen der ersten Messpunkte zerstörte.

Die in Abbildung 5.26 und 5.27 dargestellten  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektren zeigen die untersuchten Kupferpulver (cupu1) und (cupu2) als 2D-Konturplot. Die Signale der Kupferpulver wurden mit einem Offset von 296,08 kHz aufgenommen. Auffällig ist auch hier der lange Schweif des Signals der auf die bei der Messung zerstörten Messpunkte zurückzuführen ist. Die eigentlichen Messsignale werden von ein bis zwei weiteren, rechts (und links nur im Falle des (cupu2)) vom Kupferpulversignal auftretenden Signalen begleitet, die auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen sind, was wiederum mit entsprechenden Leermessungen überprüft wurde.

Die Durchmesser der metallischen Pulver sind im Kapitel 4.4.1 in der Tabelle 4.6 aufgelistet. Die Tabelle 5.8 zeigt die Probenposition innerhalb der NMR-Spule.

**Tabelle 5.8.:** Der Bereich innerhalb der NMR-Spule, in dem sich die Pulverproben befinden

Probe	Länge der Probe	Probenposition in der Spule
Al-Pulver (alpu1)	10,00 mm	3.–9. Windung
Al-Pulver (alpu2)	10,00 mm	3.–9. Windung
Cu-Pulver (cupu1)	10,00 mm	3.–9. Windung
Cu-Pulver (cupu2)	10,00 mm	3.–9. Windung

### 5.3.5. Legierte Kugeln aus NiCrAl

Die in Kapitel 4.4.1 bereits beschriebenen NiCrAl-Pulver wurden wie die reinen Metallkugeln mit einem Epoxidharz (5 min. Epoxy Harz und Härter, R + G GmbH, Waldenbach), vermengt und in Pasteur-Pipettenspitzen mit einem Durchmesser von 1 mm eingebettet. Dieses Epoxidharz-Härter-Metallpulver-Gemisch wurde eine Woche bei Raumtemperatur ausgehärtet. Anschließend wurden die Glasröhrchen mit den eingebetteten Pulvern in vier gleich lange 10 mm Stücke geschnitten. Jeweils vier dieser Röhrchen wurden zu einem Bündel mit Tesafilm umwickelt und so dem Spulendurchmesser von 5 mm angepasst und mittig in der Spule ausgerichtet. Das  $\vec{B}_1$ -Feld ist dann parallel zu den Glasröhrchen und verläuft in  $x$ -Richtung.

Die beiden NiCrAl-Pulver oxidierten recht schnell, so dass keine verwertbaren  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messungen durchgeführt werden konnten. Zuvor wurden allerdings eindimensionale  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgenommen, die zeigten, dass die NiCrAl-Proben einen sehr unterschiedlich starken Aluminiumoxidanteil enthielten, was mit entsprechenden Vergleichsmessungen überprüft wurde. In den Abbildungen 5.28 und 5.29 sind die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren der beiden NiCrAl-Pulver dargestellt.

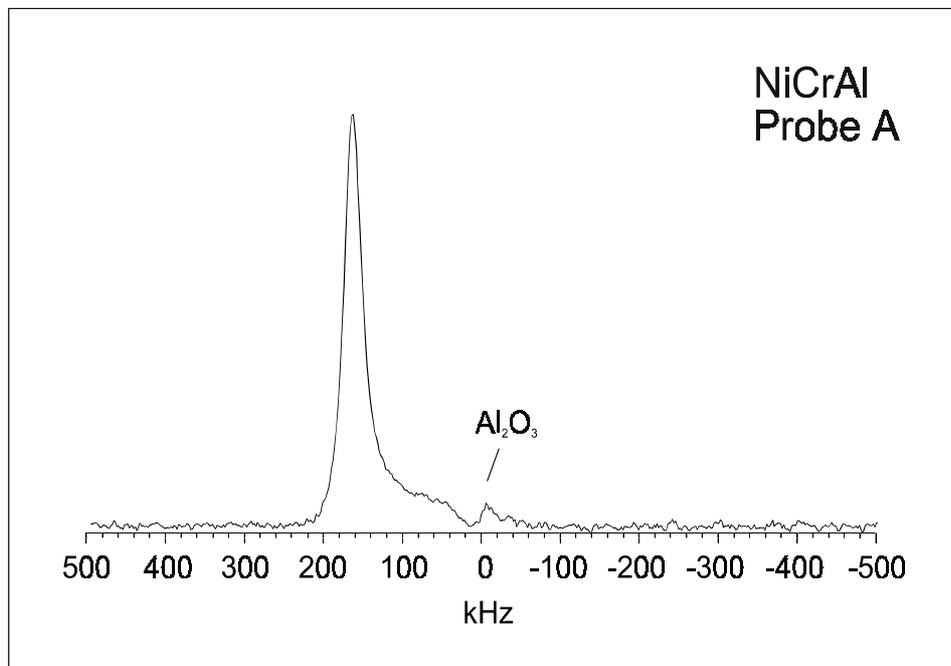


Abbildung 5.28.:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum des NiCrAl-Pulvers (a)

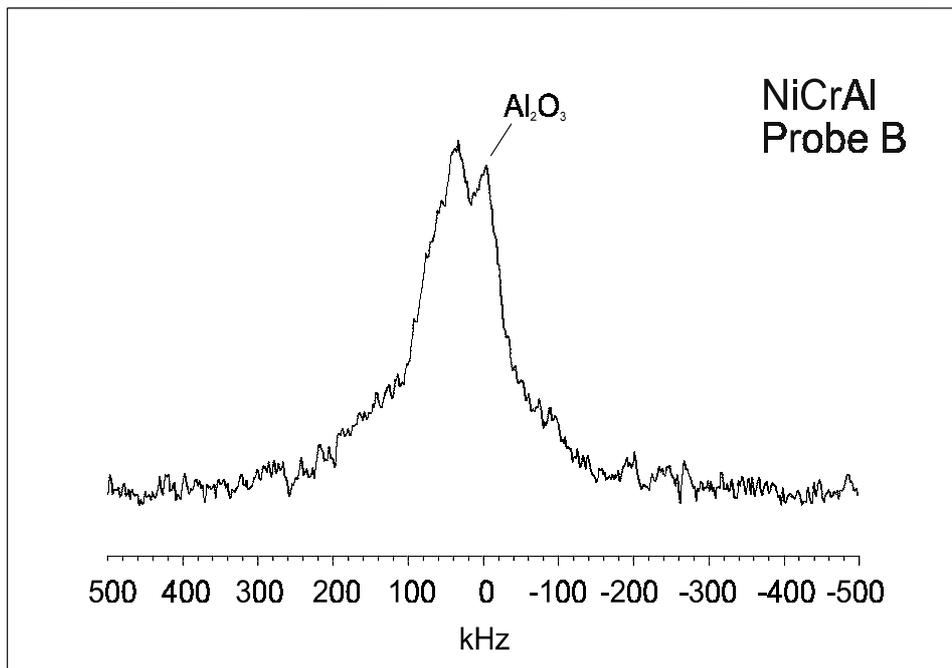


Abbildung 5.29.:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum des NiCrAl-Pulvers (b)

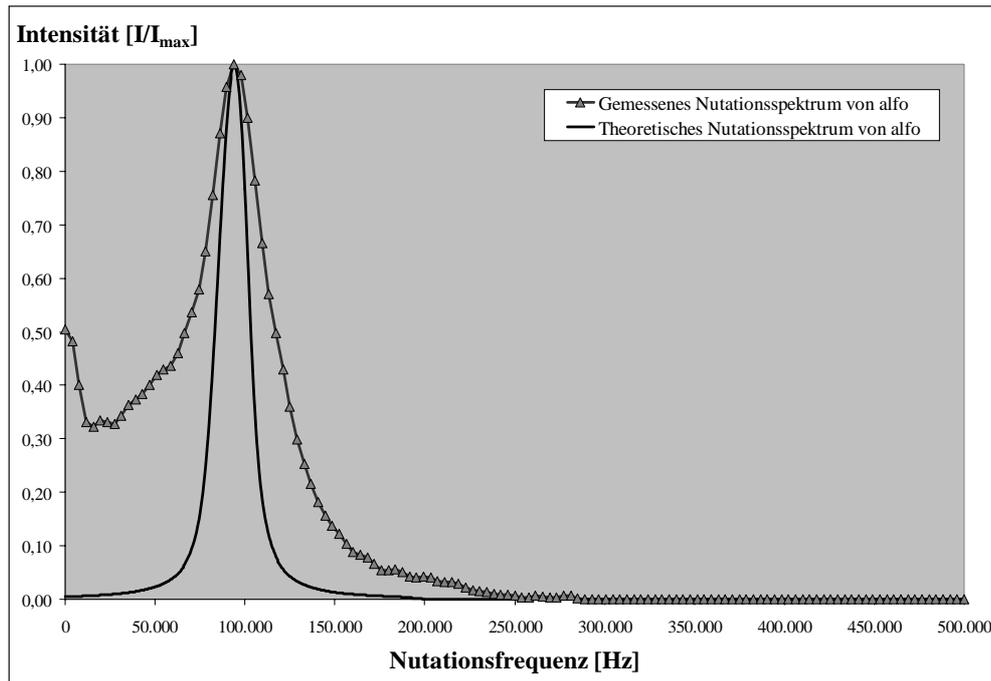


# 6. Ergebnisse und Diskussion

## 6.1. Metallbedampfte Folien

Die metallbedampften Folien werden hier als Vertreter der „eindimensionalen“ Geometrie angesehen, da ihre Ausdehnung in der Breite sowie der Länge gegenüber der Metallfilmdicke sehr groß ist und somit die Feldverteilung nur von einer Raumkoordinate abhängt. Wie in Kapitel 3.2 gezeigt, gibt es den theoretischen Fall der „dünnen“ Folie, der durch die Aluminiumfolie (alfo) repräsentiert wird und den theoretischen Spezialfall der „dicken“ Folie, der anhand der Kupferfolie (cufo) und des Kupferbleches (cubl) verifiziert wird. Die REM-Aufnahmen und die Abmessungen der betrachteten Folien sind in Kapitel 4.1 abgebildet. Die experimentelle Handhabung der Folien während des SEEING-NMR-Experimentes und die gemessenen SEEING-NMR-Spektren sind Kapitel 5.3.1 zu entnehmen.

Da Metalle absorbierten, elektromagnetische Wellen in Wärme umwandeln, wurde im Vorfeld zu den eigentlichen SEEING-NMR-Experimenten der Foliengeometrie eine Untersuchung des Aufheizverhaltens während der SEEING-NMR-Messung mit der Aluminiumfolie (alfo) und der Kupferfolie (cufo) als Probenmaterial durchgeführt. Ein SEEING-NMR-Spektrum bestand in der Regel aus 64 Spektren, von denen jedes Spektrum wiederum mit 1000 Scans aufgenommen wurde. Die maximale Pulslänge des  $x$ -Pulses betrug somit  $64 \mu\text{s}$ . In Kapitel 5.2.4 werden die experimentelle Durchführung und die theoretische Berechnung hierzu vorgestellt. Die theoretisch berechnete, maximal mögliche Temperaturerhöhung für die Aluminiumfolie (alfo) während der SEEING-NMR-Messung mit 1000 Scans (maximaler Wert der SEEING-NMR-Messung) betrug  $2,56 \text{ K}$ . Für die Kupferfolie resultierte ein Wert von  $4,09 \text{ K}$ . Diese beiden theoretischen Werte entsprachen den gemessenen Werten, die in Abbildung 5.11 dargestellt sind. Die verschiedenen Werte für die maximal mögliche Temperaturerhöhung der Aluminiumfolie und der Kupferfolie beruhen im wesentlichen auf der unterschiedlichen Atommasse bzw. Probenmasse sowie der Wärmekapazität und dem Probenkopfwiderstand (siehe hierzu Tabelle 5.4). Diese relativ geringen, berechneten und gemessenen Werte zeigen somit, dass eine Überhitzung während des SEEING-NMR-Experimentes mit 1000 Scans ausgeschlossen ist.



**Abbildung 6.1.:** Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum der Aluminiumfolie (alfo)

Bei der im folgenden betrachteten „dünnen“ Aluminiumfolie (alfo) handelte es sich um die in Kapitel 4.1 vorgestellte Isolierfolie, die aus einer ca.  $6,28 \mu\text{m}$  dicken Kunststoffschicht und einem ca.  $2,2 \mu\text{m}$  dicken Aluminiumfilm, der ca.  $\frac{1}{3}$  der Aluminium-Skintiefe von  $7,794 \mu\text{m}$  beträgt, besteht.

Die Messdaten des Aluminiumfolienspektrums wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus dem SMX-File des  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 5.13) gelesen und in Abbildung 6.1 als „Linie mit Symbolen“ dargestellt. Das theoretisch berechnete Nutationsspektrum wurde mit dem im Anhang B.1 skizzierten Programmaufbau „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der dünnen Folie“ ermittelt, die theoretischen Grundlagen hierzu wurden in Kapitel 3.2 unter der Rubrik „dünn“ Folie erläutert. Von der Tendenz her ist der Verlauf der theoretisch berechneten und gefalteten Kurve ähnlich der Messkurve, aber von der Linienbreite her gibt es gravierende Unterschiede. Eine mögliche Erklärung hierfür kann die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers sein, aber es besteht auch die Möglichkeit, dass durch „quadrupolar nutation“ die Linienverbreiterung hervorgerufen wird.

Bei der „quadrupolar nutation“ werden durch „sogenannte“ Verunreinigungen die spektralen Linien verbreitert, weil zusätzlich statistisch verteilte Feldgradienten entstehen. Diese Feldgradienten werden sowohl durch unterschiedliche Ladun-

gen der Verunreinigungsatome als auch durch die in ihrer Größe unterschiedlichen Elektronenhüllen, die zur Störung der Elektronenschalen der Resonanzkerne führen, verändert, am stärksten in unmittelbarer Nachbarschaft der Fehlstellen und abnehmend mit wachsender Entfernung. Nicht nur die Größe, sondern auch die Ladungsverteilung der Fremdatome kann wesentlich sein, z.B. können Fremdbausteine gleicher Größe zu verschiedenen Verbreiterungseffekten führen. Auch führen Versetzungen und Deformationen, die u.a. durch Anlegen eines äußeren Druckes erzeugt werden können, zu merklichen Änderungen der Feldgradienten.

Im Fall der „dünnen“ Aluminiumfolie heißt das, dass das metallische Aluminium extrem empfindlich auf jede Störstelle – egal, ob mechanisch oder chemisch erzeugt – reagiert, weil der Kern ein elektrisches Quadrupolmoment hat, das sehr stark auf jeden eventuell am Kernort vorhandenen elektrischen Feldgradienten (durch die Elektronen) reagiert. Nur bei sehr hoher (kubischer) Symmetrie wie im ungestörten Aluminiummetallgitter heben sich die ganzen Feldgradienten auf und es tritt keine Quadrupolwechselwirkung auf. Wird nun ein Atom entfernt oder durch eines mit einer anderen Oxidationsstufe (andere Elektronendichte) ersetzt, haben die ganzen Nachbarn keine exakte kubische Umgebung mehr und demzufolge Quadrupolwechselwirkung. Diese Auswirkungen reichen durchaus bis in die zweite und dritte Koordinationssphäre. [Abr94]

Das bedeutet, dass ein Teil der Aluminiumatome in der Aluminiumfolie keine kubische Symmetrie sieht und der Aluminiumfilm eine Menge kristalline Defekte aufweist. Hinter diesen „Defekten“ könnte durchaus punktuelle Oxidation stecken, d.h. dass Sauerstoffatome in kleinen Konzentrationen, mehr oder weniger statistisch im Aluminiummetallgitter verteilt, zu Punktdefekten führen. Diese statistische Verteilung bewirkt, dass die Feldgradienten und damit die Resonanzfrequenzen von Kern zu Kern verschieden sind und dadurch die Linien verbreitert werden. Aber das oxidierte Aluminium ( $Al_2O_3$ ) liegt natürlich weit entfernt von dem metallischen Aluminium, denn es hat keine Elektronen im Leitungsband und damit auch keine Knight-Verschiebung.

Da es mengenmäßig nicht allzu viel ist, ist es im Spektrum nicht zu sehen. Es kann sich aber auch um mechanisch erzeugte Störstellen handeln, wie zum Beispiel eine stark geknitterte Oberfläche der Folie, die dann in Form von Versetzungen und Deformationen des reinen Aluminiumgitters zum Tragen kommt und somit zu einer Linienverbreiterung führt.

Betrachtet man hierzu die von A. Samoson und E. Lippmaa in Abbildung 2.4 vorgestellten Lage der Nutationsfrequenzen für einen Kern mit Spin  $I = 5/2$  je nach Stärke der Quadrupolwechselwirkung, so fällt auf, dass hier nicht nur die beiden Grenzfälle auftreten, sondern das je nach „Defekt“ verschiedenen spektrale Linien auftreten, die sich letztendlich überlagern und somit zur Linienverbreiterung führen.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

---

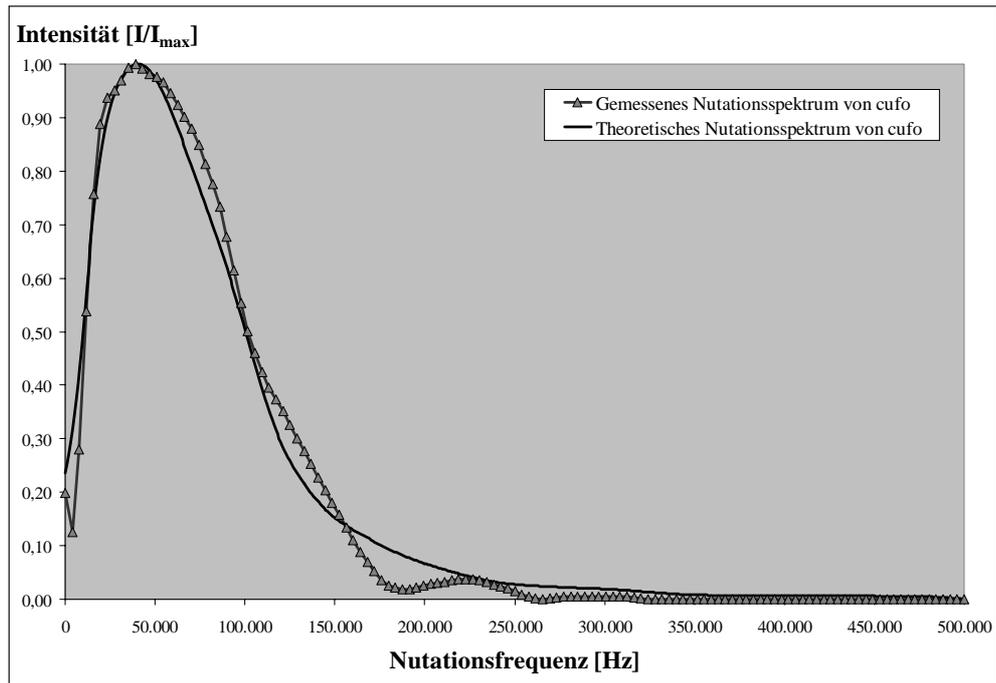


Abbildung 6.2.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum der Kupferfolie (cufo)

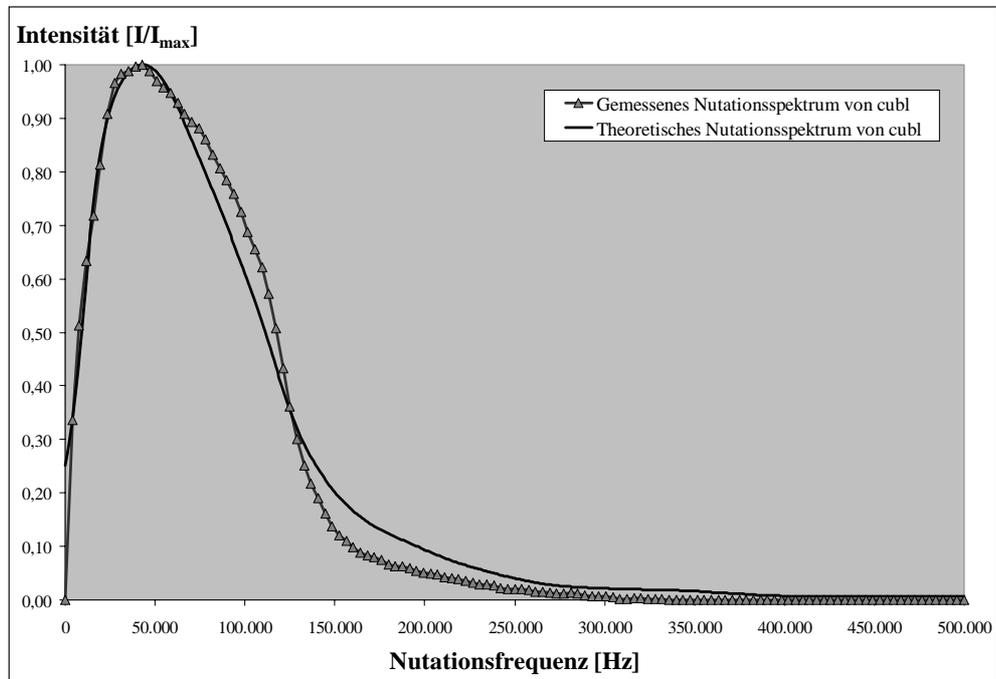


Abbildung 6.3.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Kupferbleches (cubl)

Die in Kapitel 4.1 vorgestellte selbstklebende Kupferfolie (cufo) hat einen durchschnittlichen dicken Kupferfilm von ca.  $30\ \mu\text{m}$  und ist somit fast fünfmal dicker als die Kupfer-Skintiefe mit  $6,085\ \mu\text{m}$ . Wohingegen das hier betrachteten Kupferblech (cubl) einen durchschnittlichen dicken Kupferfilm von ca.  $150\ \mu\text{m}$  hat und somit fünfmal dicker als die Kupferfolie und fast 25mal dicker als die Kupfer-Skintiefe mit  $6,085\ \mu\text{m}$  ist. Die Messdaten der Kupferfolie und des Kupferbleches wurden jeweils mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus dem SMX-File des  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 5.14) gelesen und in Abbildungen 6.2 bzw. 6.3 als „Linie mit Symbolen“ dargestellt. Die theoretisch berechneten Nutationsspektren wurden mit dem im Anhang B.1 skizzierten Programm „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der „dicken“ Folie mit Modell „Spirale“ „ ermittelt.

Da sich das  $\vec{B}_1$ -Feld der „dicken“ Folie genau wie das des „dicken“ Drahtes mit zylindrischer Geometrie berechnen lässt (siehe hierzu Kapitel 3.2 und 3.4), wurde zur Berechnung der Nutationsspektren der Kupferfolie und des Kupferbleches das dritte Modell „Spirale“ (siehe hierzu auch B.3) herangezogen. Dieses Modell berechnet den Feldverlauf innerhalb der NMR-Spule, indem die Spule als spiralförmig betrachtet wird und berücksichtigt die realen Abstände der Spulenwindungen für den Bereich, in dem sich der jeweilige Probenkörper befindet. Grundlage dieses Modells ist das Biot-Savart-Gesetz, das in den Kapiteln 3.6 und B.5 beschrieben wird. Dieses Modell und weitere Modelle zur Berechnung des Feldverlaufes innerhalb der Spule werden anhand der zylindrischen Proben im Kapitel 6.3 diskutiert.

Entsprechend den gemessenen Nutationsspektren sind die berechneten Spektren mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet worden. Im Idealfall, wenn man sich in Resonanz befindet und keinerlei störende Einflüsse berücksichtigt, muss die Auftragung der Intensität eine Rechteckfunktion mit  $x$ -Werten zwischen 0 und  $\nu_{max}$  ergeben. Da im Vorfeld zu den eigentlichen SEEING-NMR-Messungen festgestellt wurde, dass nur ein bestimmter Bereich innerhalb der Spule homogen ist, wurde bei den theoretisch berechneten Nutationsspektren die Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule berücksichtigt. Ein Vergleich der gemessenen Spektren der Kupferfolie und des Kupferbleches zeigt, dass das Spektrum des Bleches wesentlich mehr den Verlauf einer Rechteckfunktion widerspiegelt und somit deutlich weniger den Inhomogenitäten der Spule unterliegt.

Von der Tendenz her ist bei der Folie und bei dem Blech der Verlauf der theoretisch berechneten und gefalteten Kurve fast mit dem Verlauf der Messkurve identisch. Dennoch treten bei beiden geringfügige Abweichungen im Bereich ab 60.000 Hz auf. Diese beruhen aber auf der nicht konstanten Signalintensität des Spektrometers, da der Digitizer während der Messung einen der ersten Messpunkte zerstörte.

## 6.2. Metallische Mehrschichtsysteme

Die metallischen Mehrschichtsysteme sind herstellungsbedingt zylindrischer Geometrie. Aber bei den hier verwendeten geringen Schichtdicken und relativ dazu gesehenen großen Durchmessern geht die zylindrische in die ebene, eindimensionalen Geometrie über. Dies wurde in Kapitel 3.2 und 3.4 gezeigt, so dass die Mehrschichtsysteme eigentlich eine Erweiterung der in Kapitel 6.1 vorgestellten „einschichtigen“ Metallfolie darstellen. Da die SEEING-NMR-Signale bis ca. zum Zweifachen der Skintiefe sinnvoll auswertbar sind, wurden verschiedene mehrschichtige Kupfersysteme betrachtet, deren Gesamtschichtdicke im Bereich der Kupfer-Skintiefe lag. In Kapitel 3.3 werden die theoretischen Berechnungen der einzelnen metallischen Mehrschichtsysteme anhand der jeweils dafür vorgesehenen Proben verifiziert: das fünfschichtige Kupfer-Titan-System, das sechschichtige Kupfer-Platin-System und das siebenschichtige Kupfer-Aluminium-System. Die REM-Aufnahmen und die Abmessungen der betrachteten metallischen Mehrschichtsysteme werden in Kapitel 4.2 näher beschrieben. Die experimentelle Handhabung dieser Proben während des SEEING-NMR-Experimentes und die gemessenen SEEING-NMR-Spektren befinden sich in Kapitel 5.3.2. Der Programmaufbau zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Schichtsysteme ist in Anhang B.2 aufgelistet.

Die folgende Abbildung 6.4 präsentiert das mit dem  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR gemessene (als „Linie mit Symbolen“ dargestellte) und entsprechend theoretisch berechnete (als „Linie“ abgebildete) Nutationsspektrum des fünfschichtigen Kupfer-Titan-Systems. Eine  $^{47}\text{Ti}$ -SEEING-NMR-Messung konnte aufgrund der sehr niedrigen Resonanzfrequenz mit dem MSL 400 nicht aufgenommen werden, da das Titansignal ein zu schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufwies.

Dieses in Kapitel 4.2.2 vorgestellte fünfschichtige Kupfer-Titan-System hat eine Gesamtdicke von ca.  $4,21\ \mu\text{m}$  ohne den Silberdraht, der wiederum einen Durchmesser von  $2\ \text{mm}$  besitzt. Die zwei Titanschichten haben jeweils eine Dicke von ca.  $1,84\ \mu\text{m}$ , während Kupfer unregelmäßige Einschlüsse mit einer ungefähren Dicke von  $0,05\ \mu\text{m}$  gebildet hat (siehe hierzu die REM-Aufnahmen 4.5, 4.6 sowie 4.4) und damit nur einen Bruchteil der Kupfer-Skintiefe mit  $6,085\ \mu\text{m}$  beträgt.

Für das in Abbildung 6.4 gezeigte theoretisch berechnete Nutationsspektrum wurde zuerst das Gleichungssystem (siehe Gleichungen 3.60 - 3.69) mit den in Tabelle B.3 aufgelisteten Parametern in dem Programm [WIN96] gelöst. Die daraus resultierenden Zahlenwerte für die 10 Koeffizienten befinden sich in Tabelle B.4. Diese Parameter wurden in das Programm „Multischicht1“ eingegeben, das schließlich zur Berechnung des theoretischen Nutationsspektrums diente. Die entsprechenden Messdaten dieses fünfschichtigen Kupfer-Titan-Systems wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus dem SMX-File des  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 5.16) gelesen und in Abbildung 6.4 als „Linie mit Symbolen“ dargestellt.

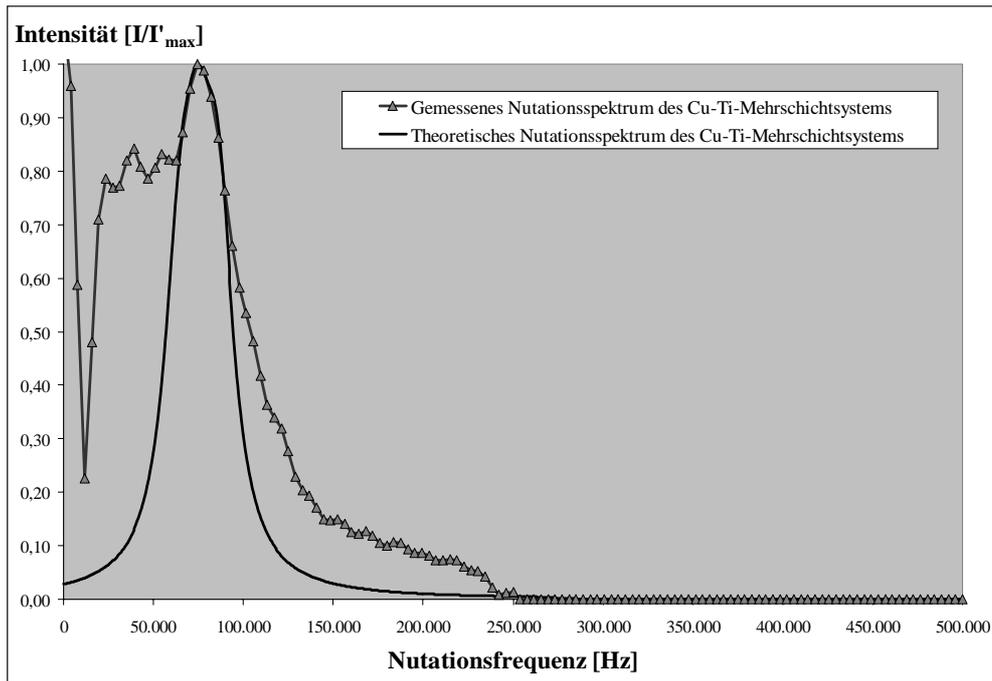


Abbildung 6.4.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des fünfschichtigen Kupfer-Titan-Systems

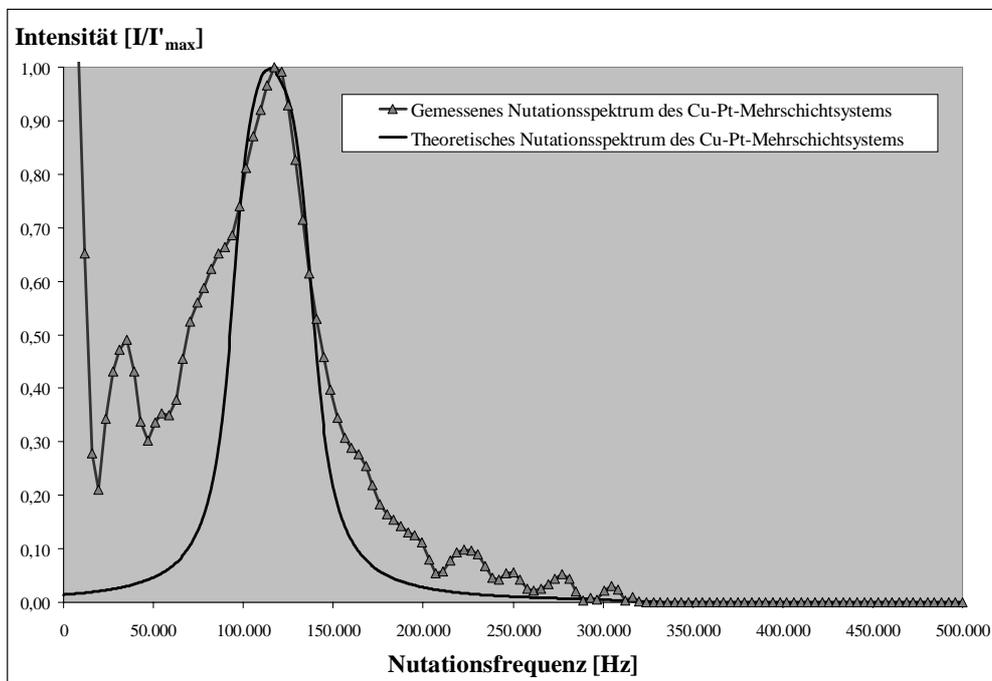


Abbildung 6.5.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des sechschichtigen Kupfer-Platin-Systems

In Abbildung 6.5 ist das mit dem  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR gemessene („Linie mit Symbolen“) und entsprechend theoretisch berechnete („Linie“) Nutationsspektrum des sechsschichtigen Kupfer-Platin-Systems zu sehen. Eine  $^{195}\text{Pt}$ -SEEING-NMR-Messung konnte aufgrund der niedrigen Resonanzfrequenz mit dem MSL 400 nicht aufgenommen werden, da die Platinsignale von zu starkem Rauschen überdeckt wurden. Dieses sechsschichtige Kupfer-Platin-System wird in Kapitel 4.2.3 näher erläutert. Die zwei Platinschichten dieses sechsschichtigen Systems haben jeweils eine Dicke von ca.  $0,6\ \mu\text{m}$ , während die drei Kupferschichten eine durchschnittliche Dicke von  $1,0\ \mu\text{m}$  aufweisen und somit pro Schicht  $\frac{1}{6}$  der Kupfer-Skintiefe mit  $6,085\ \mu\text{m}$  ausmachen. Der Silberdraht, auf dem sich die alternierenden Kupfer-Platinschichten befinden, hat einen Durchmesser von 2 mm.

Für das in Abbildung 6.5 gezeigte theoretisch berechnete Nutationsspektrum wurde zuerst das Gleichungssystem (siehe Gleichungen 3.82 - 3.93) mit den in Tabelle B.5 aufgelisteten Parametern in dem Programm [WIN96] gelöst. Die daraus resultierenden Zahlenwerte für die 12 Koeffizienten befinden sich in Tabelle B.6. Diese Parameter wurden in das Programm „Multischicht2“ eingegeben, das schließlich das theoretische Nutationsspektrum berechnete. Die entsprechenden Messdaten dieses sechsschichtigen Kupfer-Platin-Systems wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus dem SMX-File des  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 5.17) gelesen und in Abbildung 6.5 als „Linie“ dargestellt.

In Abbildung 6.6 wird das mit dem  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR gemessene (dargestellt als „Linie mit Symbolen“) und entsprechend theoretisch berechnete (als „Linie“ abgebildet) Nutationsspektrum des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems gezeigt. Während Abbildung 6.7 die  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messung dieses siebenschichtigen Systems mit dem dazu gehörigen theoretischen Nutationsspektrum präsentiert. In Kapitel 4.2.4 wird dieses siebenschichtige Kupfer-Aluminium-System ausführlich beschrieben. Die drei Aluminiumschichten dieses siebenschichtigen Systems haben jeweils eine Dicke von ca.  $0,4\ \mu\text{m}$  und machen dadurch pro Schicht ca.  $\frac{1}{20}$  der Aluminium-Skintiefe mit  $7,794\ \mu\text{m}$  aus. Die drei Kupferschichten hingegen weisen eine durchschnittliche Dicke von  $0,6\ \mu\text{m}$  auf. Jede Kupferschicht beträgt ungefähr  $\frac{1}{10}$  der Kupfer-Skintiefe mit  $6,085\ \mu\text{m}$ . Der Silberdraht, auf dem sich die alternierenden Kupfer-Aluminiumschichten befinden, hat einen Durchmesser von 2 mm.

Das Gleichungssystem (siehe Gleichungen 3.108 - 3.121) der in Abbildung 6.6 und 6.7 gezeigten theoretisch berechneten Nutationsspektren wurde zuerst mit den in Tabelle B.7 aufgelisteten Parametern in dem Programm [WIN96] gelöst. Die sich daraus ergebenden Zahlenwerte für die 14 Koeffizienten sind in Tabelle B.8 enthalten. Diese aufgelisteten Parameter wurden in das Programm „Multischicht3“ eingegeben, zum einen mit den entsprechenden Kupferparametern zur Berechnung des theoretischen Kupferspektrums und zum anderen mit den Aluminiumparametern zur Berechnung des theoretischen Aluminiumspektrums.

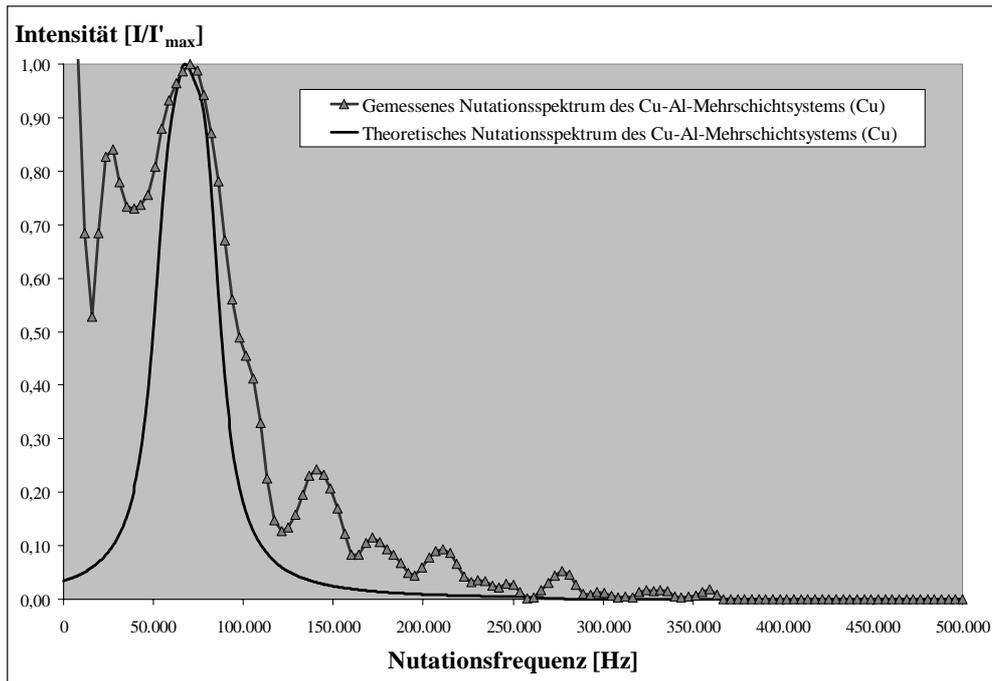


Abbildung 6.6.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Messung)

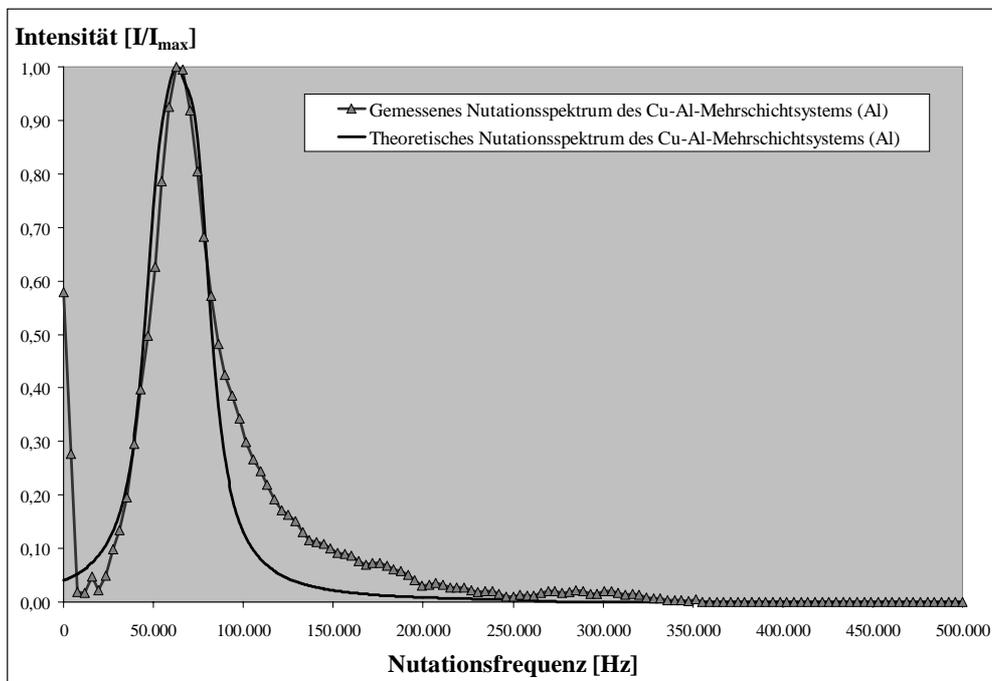


Abbildung 6.7.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems ( $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messung)

Die korrespondierenden gemessenen Daten des siebenschichtigen Kupfer-Platin-Systems wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLES-GR.BAS für Kupfer aus dem SMX-File des  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 5.18) und für Aluminium aus dem SMX-File des  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 5.19) gelesen und in den Abbildungen 6.6 sowie 6.7 als „Linie mit Symbolen“ dargestellt.

Mit den  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR konnten die einzelnen Metallschichten aller drei unterschiedlichen Mehrschichtsysteme nicht hinreichend gut aufgelöst werden. Das lag daran, dass sich im Falle des Kupfer-Titan-Systems keine Kupferschicht richtig ausgebildet hatte, was die in Abbildung 4.5 dargestellte REM-Aufnahme dokumentiert. Das Kupfer-Platin-System verfügte über regelmäßige Platin- und Kupferschichten, wie in der REM-Abbildung 4.7 gezeigt, aber die drei Kupferschichten mit einer durchschnittliche Dicke von  $1,0\ \mu\text{m}$  sind durch die ca.  $0,6\ \mu\text{m}$  dünnen Platinschichten nicht richtig abgeschirmt und sind daher nicht im Spektrum als einzelne Schichten erkennbar. Dieser Sachverhalt gilt auch für das in der REM-Abbildung 4.8 gezeigte Kupfer-Aluminium-System. Hier betragen die unregelmäßig ausgebildeten Schichtdicken für Aluminium ca.  $0,4\ \mu\text{m}$  und für Kupfer ca.  $0,6\ \mu\text{m}$ .

Betrachtet man die theoretisch berechneten Nutationsspektren des Kupfer-Platin- und des Kupfer-Aluminium-Systems vor und nach der Faltung mit einer 10 kHz Lorentz-Linie in den Abbildungen 6.8 sowie 6.9, so sind einzelne Metallschichten jedoch deutlich erkennbar. Beide Mehrschichtsysteme verfügen über jeweils drei Kupferschichten, die im Falle des Kupfer-Platin-Systems von zwei Platinschichten und einer Silberschicht und im Falle des Kupfer-Aluminium-Systems von drei Aluminiumschichten und einer Silberschicht abgeschirmt sind. Weil Platin ein schlechterer elektrischer Leiter als Aluminium bzw. Kupfer ist, sind die Lücken zwischen den einzelnen Kupferschichten im Kupfer-Platin-System viel schmaler als bei dem Kupfer-Aluminium-System, was auch wiederum deutlich in den Abbildungen 6.8 und 6.9 zu sehen ist. Auffällig ist, dass die Faltung die einzelnen Schichten so sehr „verschmiert“, dass nur noch ein einziges schmales Nutationssignal übrig bleibt, da die einzelnen Schichten zu dünn sind. Dies ist auch der Fall bei dem Kupfer-Titan-System, wo die quasi vorhandenen zwei Kupferschichten (eigentlich sind es Kupfereinschlüsse) von zwei Titanschichten und einer Silberschicht abgeschirmt werden. Ebenso macht sich dieser Effekt auch bei dem Kupfer-Aluminium-Systems bemerkbar, das mit dem  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR untersucht wurde. Vergleicht man die Abbildungen 6.4, 6.5 und 6.6 der  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektren des fünfschichtigen Kupfer-Platin-, des sechsschichtigen Kupfer-Titan- und des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems, so fällt auf, dass die gemessenen  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektren eine größere Linienbreite sowie eine breitere Verteilung der Nutationsfrequenzen als die theoretisch berechneten Nutationsspektren aufweisen.

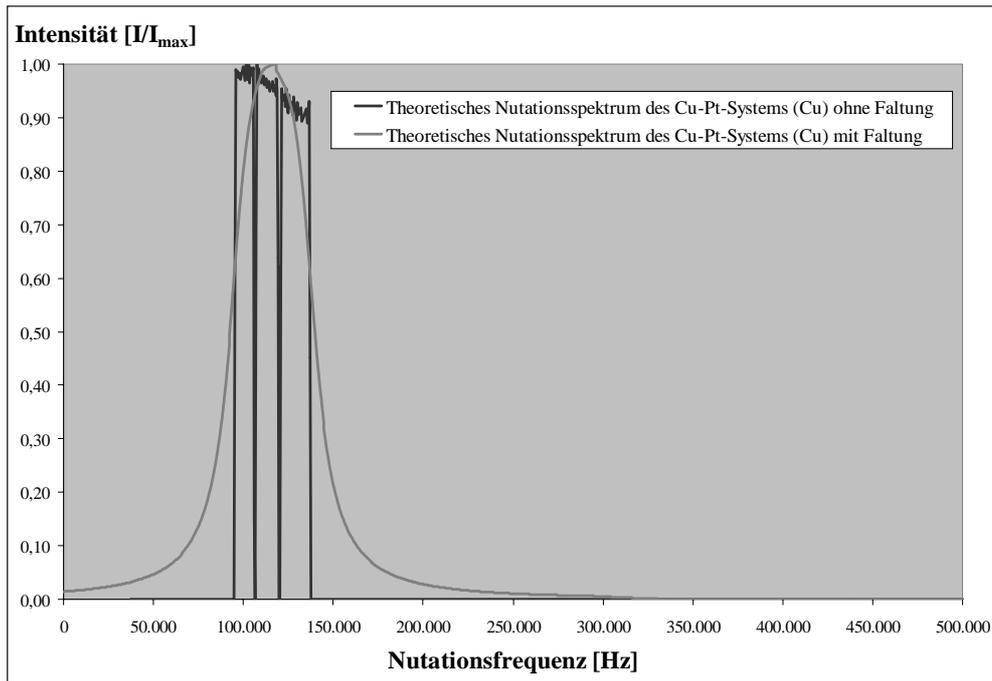


Abbildung 6.8.: Theoretisch berechnete Nutationsspektren des sechsschichtigen Kupfer-Platin-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ ) mit und ohne Faltung

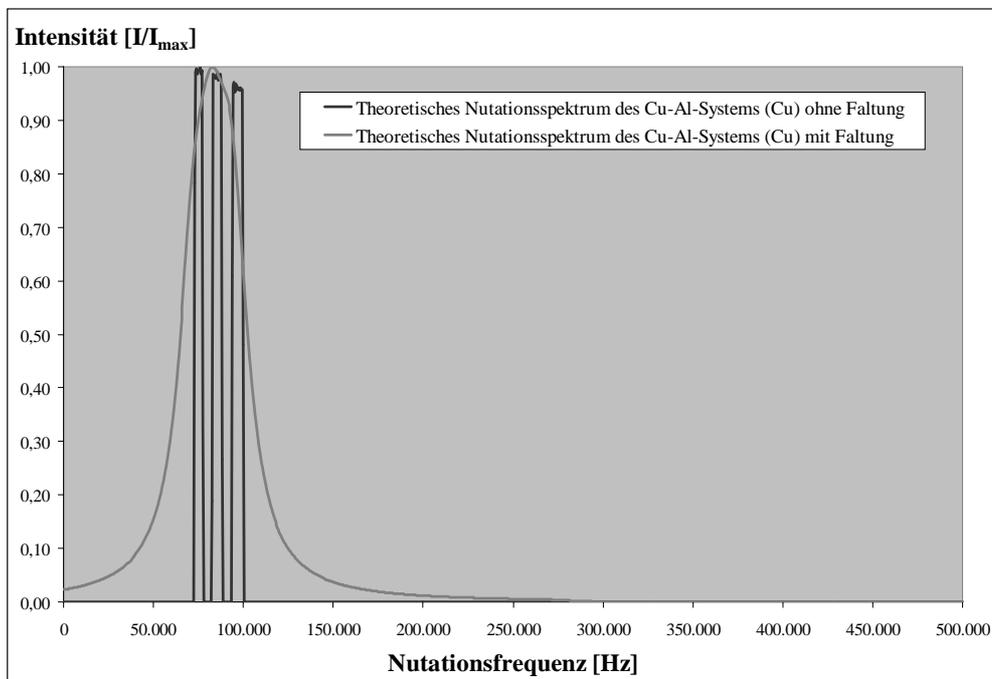


Abbildung 6.9.: Theoretisch berechnete Nutationsspektren des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ ) mit und ohne Faltung

Eine mögliche Erklärung hierfür kann wiederum die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers sein oder störende „Blindsignale“ des Probenkopfes. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass durch „quadrupolar nutation“ die Linienverbreiterung hervorgerufen wird. Kupferatome, die sich nicht in kubischer Umgebung befinden, unterliegen der Quadrupolwechselwirkung, d.h. im kubischen Kupfergitter können Feldgradienten an den Gitterplätzen nur durch Gitterdefekte verursacht werden.

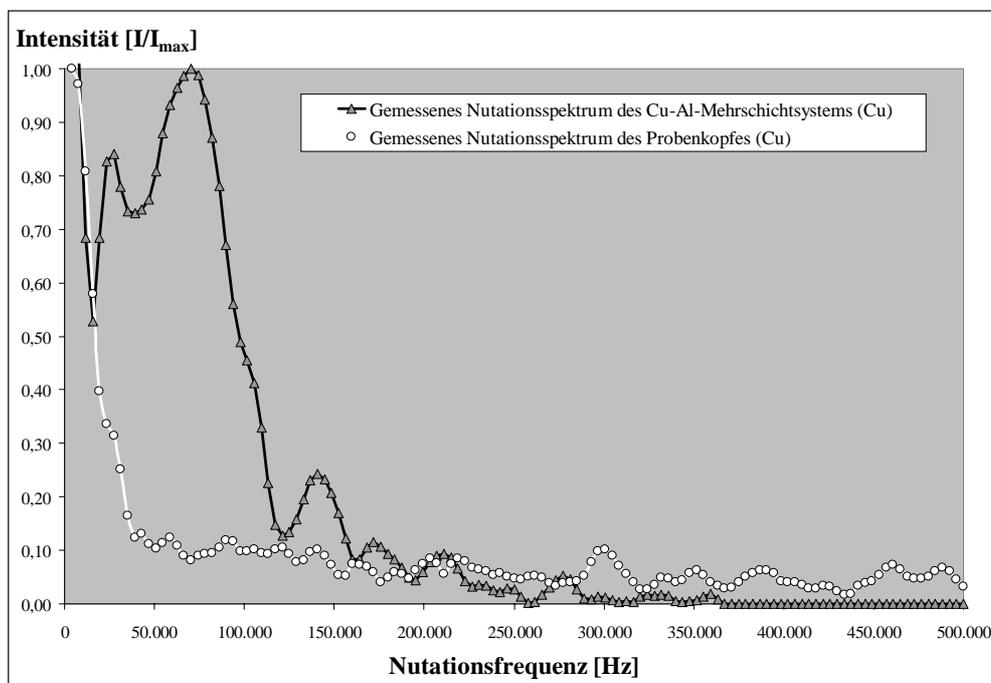
Im allgemeinen gehören dazu solche Defekte, die Gitterverzerrungen auslösen und dadurch die Gittersymmetrie erniedrigen, so dass sich die Feldgradienten nicht mehr aufheben, wie z.B. Versetzungen, mechanische Verspannungen und vorhandene Fremdionen, die ein Gitterion mit der gleichen Wertigkeit ersetzen. Des Weiteren gibt es Gitterdefekte, die gegenüber dem Gitter eine Überschussladung tragen, dazu zählen Fremdionen mit einer vom Gitter abweichenden Wertigkeit, Gitterlücken und Zwischengitterionen. All diesen Gitterstörungen ist gemeinsam, dass sie im Gitter örtlich begrenzt sind und ihre Verteilung statistisch ist. Diese statistische Verteilung bewirkt, dass die Feldgradienten und damit auch die Nutationsfrequenzen von Kern zu Kern verschieden sind und die spektralen Linien dadurch verbreitert werden.

In Bezug auf die mehrschichtigen Systeme kann das bedeuten, dass durch sogenannte „Verunreinigungen“ aus angrenzenden Schichten des reinen Kupfergitters die spektralen Linien verbreitert werden, weil zusätzlich statistisch verteilte Feldgradienten entstehen. Diese Feldgradienten werden sowohl durch unterschiedliche Ladungen der Verunreinigungsatome (Titan-, Platin- bzw. Aluminiumatome) als auch durch die in ihrer Größe unterschiedlichen Elektronenhüllen, die zur Störung der Elektronenschalen der Resonanzkerne führen, verändert, am stärksten in unmittelbarer Nachbarschaft der Fehlstellen und abnehmend mit wachsender Entfernung.

Betrachtet man hierzu die von A. Samoson und E. Lippmaa in Abbildung 2.4 vorgestellte Lage der Nutationsfrequenzen für einen Kern mit Spin  $I = 3/2$  je nach Stärke der Quadrupolwechselwirkung, so fällt auf, dass hier nicht nur die beiden Grenzfälle auftreten, sondern das je nach „Defekt“ verschiedene spektrale Linien auftreten, die sich letztendlich überlagern und somit zur Linienverbreiterung führen.

Ein weiterer Aspekt ist, dass alle mit dem  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR gemessenen mehrschichtigen Metallsysteme bei sehr niedrigen Nutationsfrequenzen auffällige Signale zeigten. Vergleicht man das in Abbildung 6.10 dargestellte  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum des NMR-Probenkopfes mit den Nutationsspektren des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems, so kann man feststellen, dass diese Kupfersignale im Bereich von 0 bis ca. 20 kHz eindeutig auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen sind. Denn Kupferbauteile des Probenkopfes wie Kondensatoren, Kupferleitungen sowie z.B. die Impedanzschraube des Probenkopfeinsatzes, die aus Messing ist und sich außerhalb der Spule befindet und somit

nicht dem homogenen Feld der Spule unterliegt, erzeugen Blindsignale. Dadurch erscheint ihr Signal bei ganz geringen Nutationsfrequenzen, so wie in allen drei Abbildungen 6.4, 6.5 und 6.6 der  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Mehrschichtspektren deutlich erkennbar ist.



**Abbildung 6.10.:** Gemessenes Nutationsspektrum des sieben-schichtigen Kupfer-Aluminium-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ ) mit gemessenem Nutationsspektrum des NMR-Probenkopfes ( $^{63}\text{Cu}$ )

Auffallend ist, dass das gemessene sowie theoretisch berechnete  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupfer-Aluminium-Systems deutlich besser übereinstimmt und nur im Bereich höherer Nutationsfrequenzen geringe Abweichungen zeigt. Denkbar ist, dass die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers oder störende „Blindsignale“ des Probenkopfes diese Abweichungen verursachen. Diese Effekte sind deutlich geringer als im Falle der Kupfermessungen, denn Aluminiumbauteile sind nur im Gerüst zu finden und die so erzeugten Signale sind in der Resonanzfrequenz weit von denen des reinen Aluminiums der Probe entfernt.

Die oben genannte Abweichung zwischen dem gemessenen und theoretisch berechneten Spektrum können wie bei der in Kapitel 6.1 diskutierten dünnen Aluminiumfolie durch „quadrupolar nutation“ eine Linienverbreiterung verursachen. Dann sollte jedoch das Signal eine doppelseitige Verbreiterung aufweisen, die hier nicht zu sehen ist.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass bei den theoretisch berechneten Nutationsspektren die Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule nicht realitätsnah berücksichtigt wurde. So z.B. dass sich die Probe näher am NMR-Spulendraht befand als berechnet und dadurch das Nutationsspektrum verbreitert wurde.

### 6.3. Vollzylinder aus Metall

Die hier verwendeten metallischen Drähte werden als Vertreter der zweidimensionalen Geometrie behandelt, da ihre Feldverteilung von zwei Raumkoordinaten abhängt. In Kapitel 3.4 werden hierzu die theoretischen Berechnungen für einen Draht mit kreisförmigem Querschnitt abgeleitet und es wird gezeigt, dass die Feldverteilung des „dicken“ Drahtes der „dicken“ Folie entspricht. Da ein ideales Nutationsspektrum eines Zylinders eine Rechteckfunktion ergibt und damit ein einfach zu berechnendes Spektrum darstellt, wurden die in Kapitel 3.6 beschriebenen drei verschiedene Modelle zur Berechnung der Feldinhomogenitäten einer NMR-Spule am Beispiel des metallischen Zylinders betrachtet.

Bei den Voruntersuchungen zu den SEEING-NMR-Experimenten zeigte sich bereits, dass das Magnetfeld über das gesamte umschlossene Volumen eines Solenoids nicht homogen war, sondern dass sich der stärkste sowie homogenste Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes zwischen der vierten und der zehnten Windung der NMR-Spule befindet (Kapitel 5.2.1). Als Probenmaterial dienten deshalb metallischen Drähte unterschiedlicher Länge aus Aluminium (aldr: 11,05 mm lang) und Kupfer (cudr1: 6,60 mm lang; cudr2: 13,75 mm lang), deren weitere Abmessungen in Kapitel 4.3 beschrieben sind. Die experimentelle Handhabung dieser Proben während des SEEING-NMR-Experimentes und die gemessenen SEEING-NMR-Spektren sind in Kapitel 5.3.3 zu finden. Um einen realistischen Vergleich der berechneten Spektren mit den gemessenen durchführen zu können, wurden die berechneten Spektren der zylindrischen Proben ebenfalls mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet.

Im folgenden werden die drei Modelle kurz skizziert und die nach diesen Modellen theoretisch berechneten Nutationsspektren den gemessenen Spektren jeweils gegenübergestellt. Unter den in Kapitel 3.4 beschriebenen Annahmen des ersten Modells „Ring 1“ wurden für Aluminium- (aldr) und den kürzeren (cudr1) sowie längeren (cudr2) Kupferdraht Nutationsspektren mit dem im Anhang B.3 angeführten Programm „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Drähte mit Modell „Ring 1“ berechnet und danach mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet. Das Modell „Ring 1“ betrachtet die 17,6 mm lange NMR-Spule als aus einzelnen Ringen mit regelmäßigen Abständen der Windungen aufgebaut. Die jeweilige Drahtprobe ist symmetrisch in dieser Spule angeordnet.

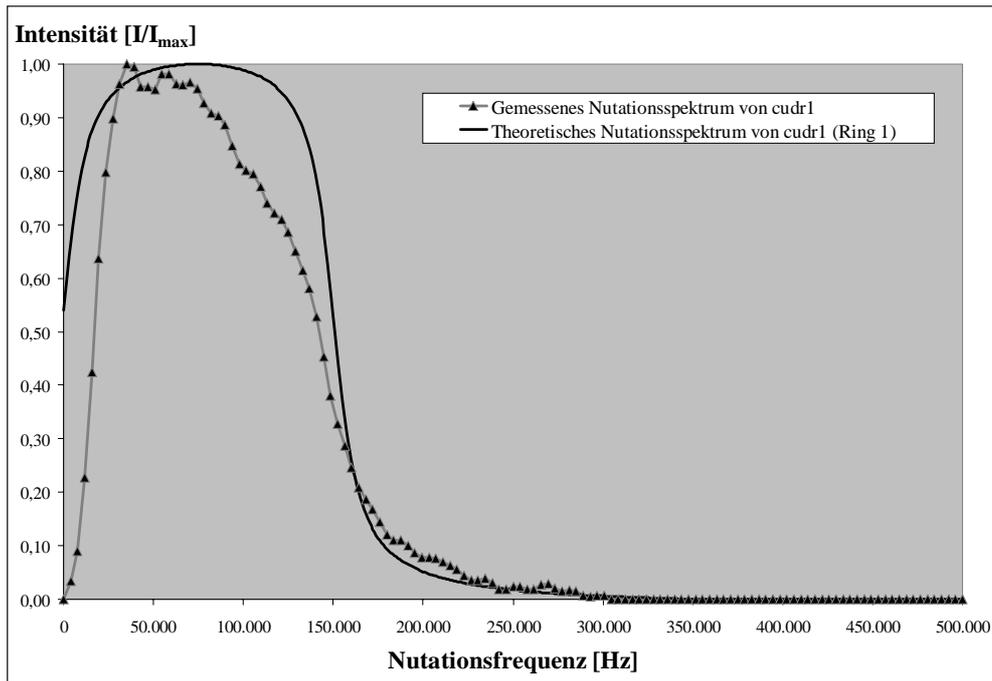


Abbildung 6.11.: Gemessenes und nach dem ersten Modell „Ring 1“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Kupferdrahtes (cudr1) mit 6,60 mm Länge

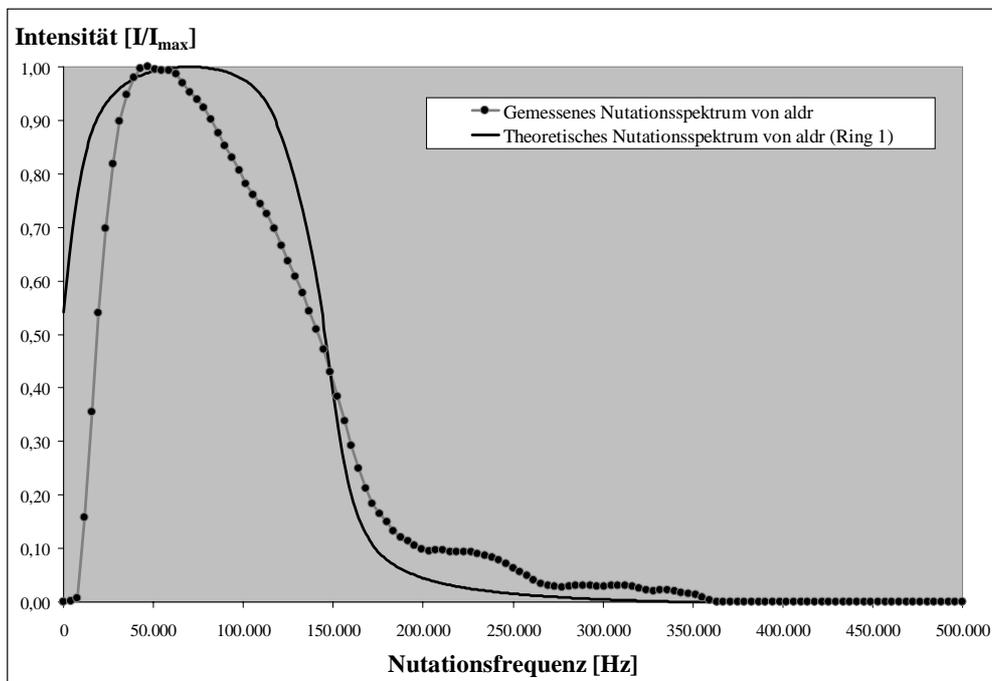
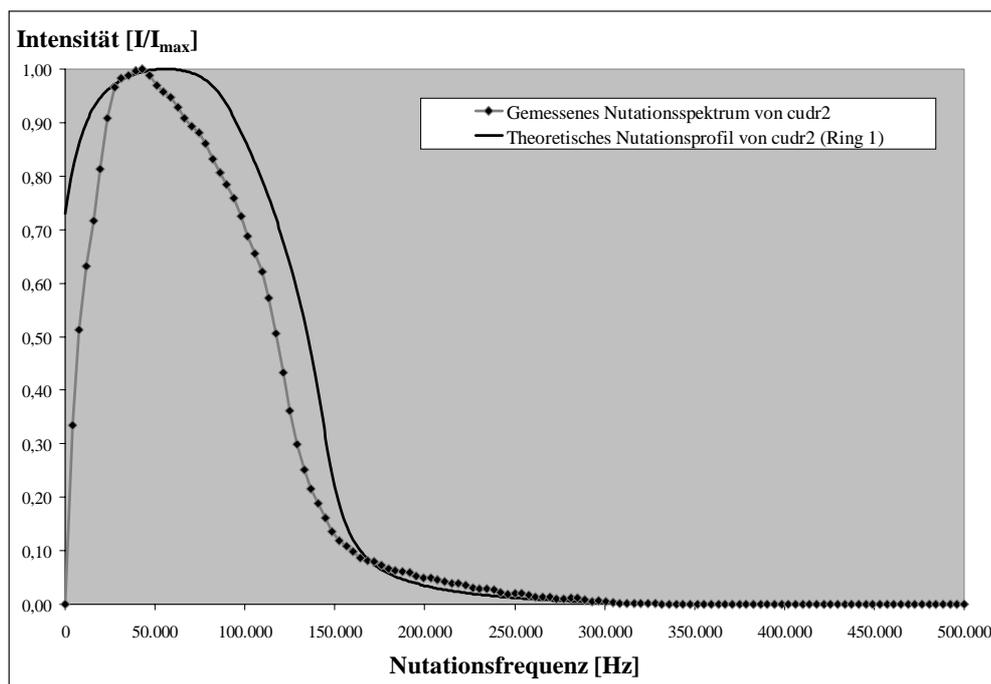


Abbildung 6.12.: Gemessenes und nach dem ersten Modell „Ring 1“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Aluminiumdrahtes (aldr) mit 11,05 mm Länge



**Abbildung 6.13.:** Gemessenes und nach dem ersten Modell „Ring 1“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Kupferdrahtes (cudr2) mit 13,75 mm Länge

Die nach Modell „Ring 1“ berechneten Spektren – dargestellt als „Linie“ – sind den gemessenen in den Abbildungen 6.11 (für den Aluminiumdraht), 6.12 (für den kürzeren Kupferdraht) und 6.13 (für den längeren Kupferdraht) gegenübergestellt. Die dazugehörigen Messdaten wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus den SMX-Files des Aluminiumdrahtes  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrums (Abbildung 5.20) sowie des kürzeren Kupferdrahtes  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrums (Abbildung 5.21) und des längeren Kupferdrahtes  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrums (Abbildung 5.22) gelesen und in den Abbildungen 6.11 (für den Aluminiumdraht), 6.12 (für den kürzeren Kupferdraht) und 6.13 (für den längeren Kupferdraht) als „Linie mit Symbolen“ dargestellt.

Die in Kapitel 3.4 beschriebenen Annahmen des zweiten Modells „Ring 2“ betrachten die NMR-Spule wiederum als aus einzelnen Ringen aufgebaut, diesmal aber mit real gemessenen Abständen zwischen den einzelnen Windungen (siehe hierzu Tabelle 3.1 in Kapitel 3.6). Ebenfalls ist in dem Modell „Ring 2“ die jeweilige Drahtprobe symmetrisch in der NMR-Spule angeordnet.

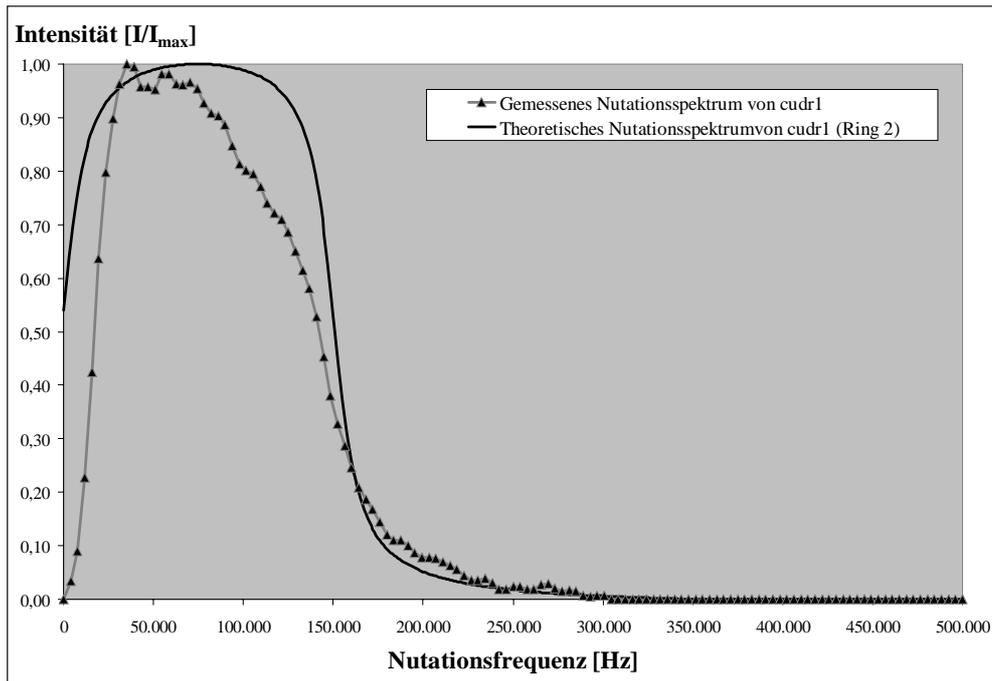


Abbildung 6.14.: Gemessenes und nach dem zweiten Modell „Ring 2“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Kupferdrahtes (cudr1) mit 6,60 mm Länge

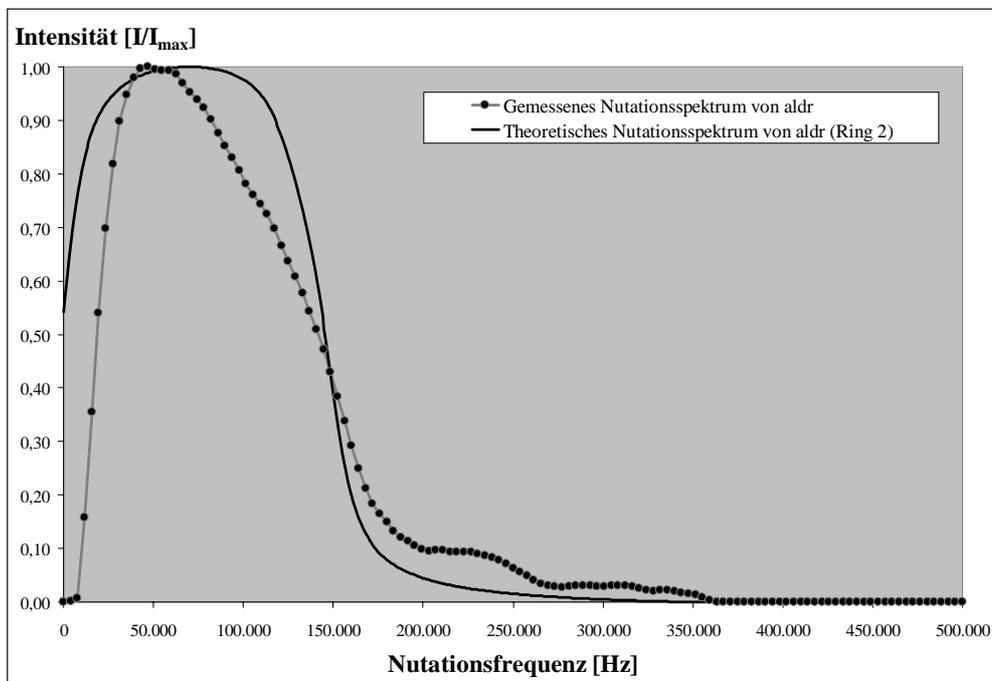
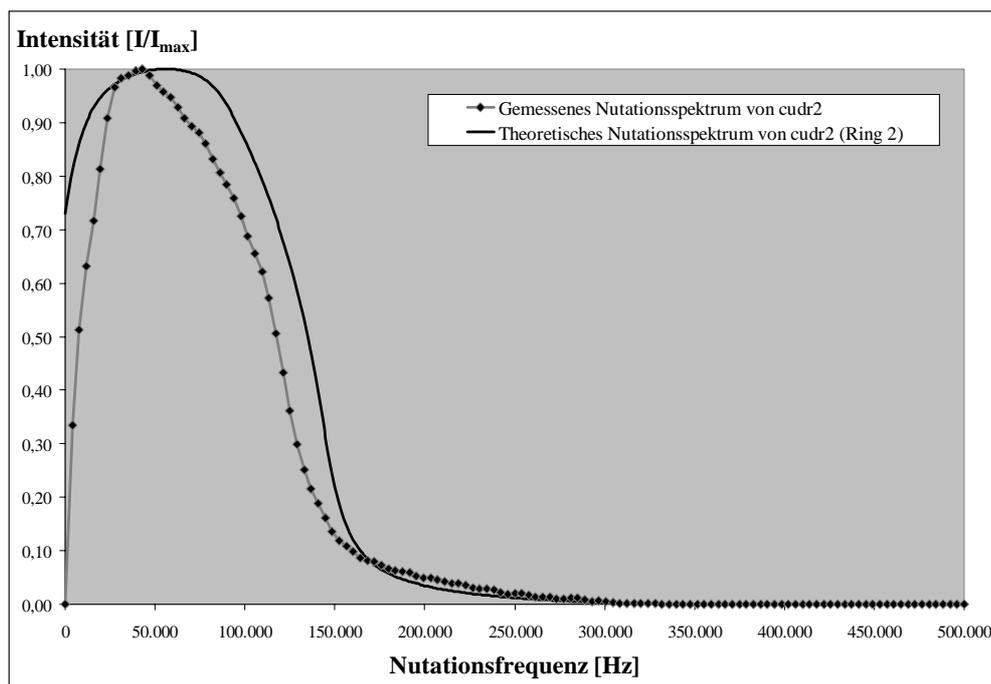


Abbildung 6.15.: Gemessenes und nach dem zweiten Modell „Ring 2“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Aluminiumdrahtes (aldr) mit 11,05 mm Länge



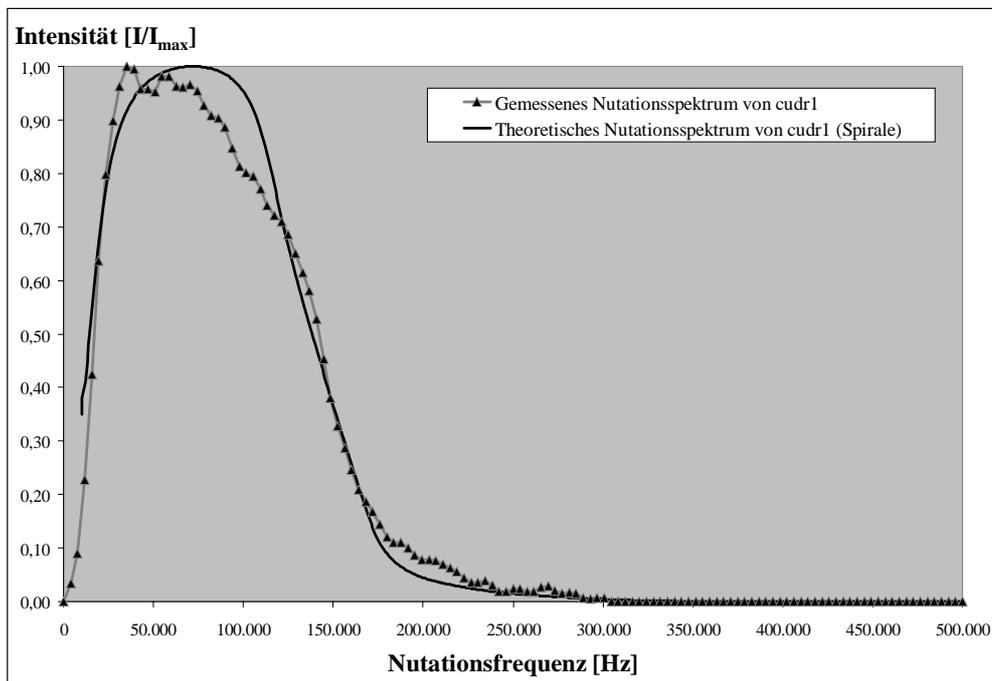
**Abbildung 6.16.:** Gemessenes und nach dem zweiten Modell „Ring 2“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Kupferdrahtes (cudr2) mit 13,75 mm Länge

Unter diesen Bedingungen wurden für den Aluminium- (aldr) sowie den kürzeren (cudr1) und den längeren (cudr2) Kupferdraht Nutationsspektren mit dem im Anhang B.3 angeführten Programm „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Drähte mit Modell „Ring 2““ berechnet und danach mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet, um einen realistischen Vergleich mit den gemessenen Spektren durchführen zu können. Die nach Modell „Ring 2“ berechneten Spektren – dargestellt als „Linie“ – sind den gemessenen in den folgenden Abbildungen 6.14 (für den Aluminiumdraht), 6.15 (für den kürzeren Kupferdraht) und 6.16 (für den längeren Kupferdraht) gegenübergestellt. Die dazugehörigen gemessenen Nutationsspektren wurden, wie unter Modell „Ring 1“ beschrieben, mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus den SMX-Files der jeweiligen SEEING-NMR-Spektren (siehe Abbildung 5.20, 5.21 und 5.22) gelesen und in den Abbildungen 6.14 (für den Aluminiumdraht), 6.15 (für den kürzeren Kupferdraht) und 6.16 (für den längeren Kupferdraht) als „Linie mit Symbolen“ dargestellt.

Grundlage des Modells „Spirale“ ist das Biot-Savart-Gesetz, das in den Kapiteln 3.6 und B.5 erläutert wird. Die dort getroffenen Annahmen des dritten Modells „Spirale“ betrachten die NMR-Spule als spiralförmig aufgebaut und mit real gemessenen Abständen zwischen den einzelnen Windungen der NMR-Spule (siehe Tabelle 3.1 in Kapitel 3.6), in denen sich die jeweilige Probe befindet. Diese

Abstände werden über die Probe hinweg gemittelt (siehe Tabelle 5.5 in Kapitel 5.3.1). Unter diesen Bedingungen wurden für den Aluminium- (aldr) sowie den kürzeren (cudr1) und längeren (cudr2) Kupferdraht Nutationspektren mit dem im Anhang B.3 angeführten Programm „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Drähte mit Modell „Spirale““ berechnet und danach mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet, um einen realistischen Vergleich mit den gemessenen Spektren durchführen zu können.

Die nach Modell „Spirale“ berechneten Spektren – dargestellt als „Linie“ – sind den gemessenen in den folgenden Abbildungen 6.17 (für aldr), 6.18 (für cudr1) und 6.19 (cudr2) gegenübergestellt. Die dazugehörigen gemessenen Nutationspektren wurden, wie unter Modell „Ring 1“ beschrieben, mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus den SMX-Files der jeweiligen SEEING-NMR-Spektren (siehe Abbildung 5.20, 5.21 und 5.22) gelesen und in den Abbildungen 6.17 (für den Aluminiumdraht), 6.18 (für den kürzeren Kupferdraht) und 6.19 (für den längeren Kupferdraht) als „Linie mit Symbolen“ abgebildet.



**Abbildung 6.17.:** Gemessenes und nach dem dritten Modell „Spirale“ theoretisch berechnetes Nutationspektrum des Kupferdrahtes (cudr1) mit 6,60 mm Länge

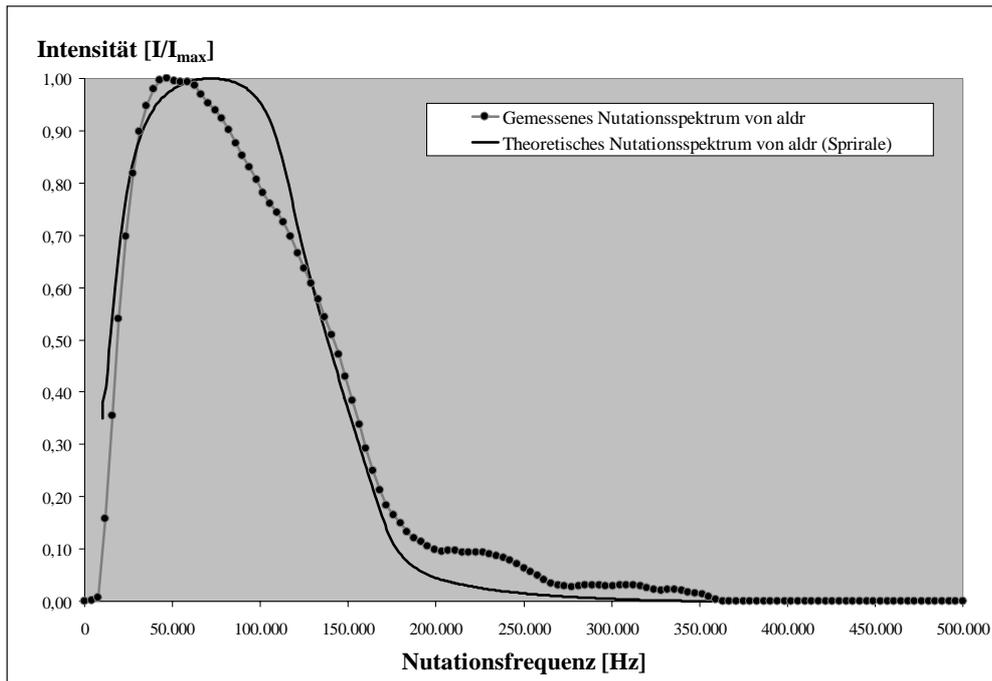


Abbildung 6.18.: Gemessenes und nach dem dritten Modell „Spirale“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Aluminiumdrahtes (aldr) mit 11,05 mm Länge

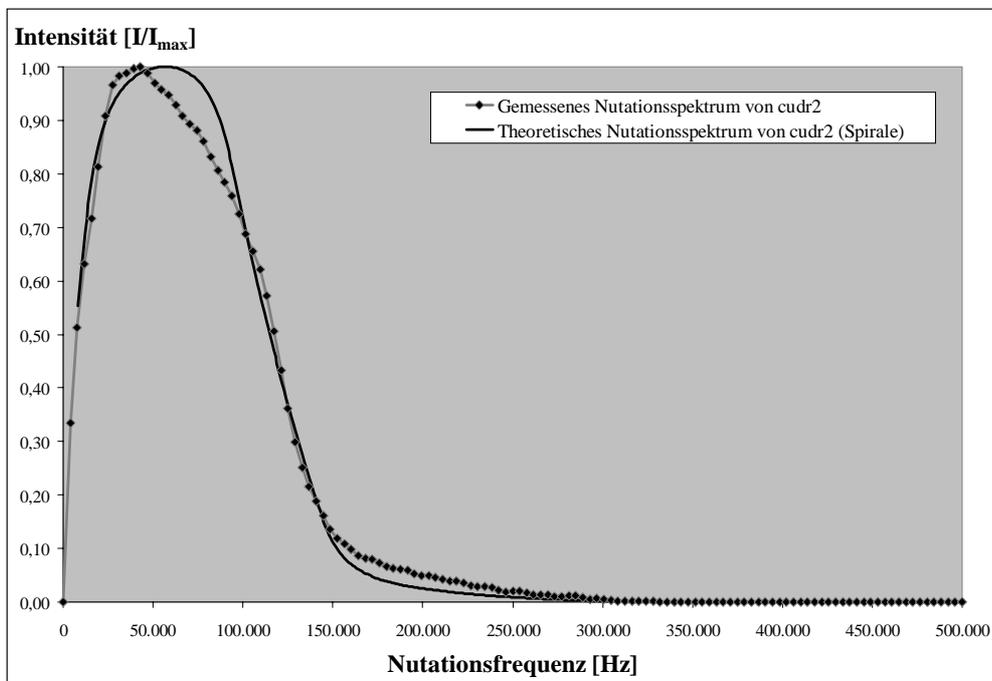


Abbildung 6.19.: Gemessenes und nach dem dritten Modell „Spirale“ theoretisch berechnetes Nutationsspektrum des Kupferdrahtes (cudr2) mit 13,75 mm Länge

Im Idealfall, wenn man sich in Resonanz befindet und keinerlei störende Einflüsse, wie die Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule, berücksichtigt, muss die Auftragung der Intensität eine Rechteckfunktion mit  $x$ -Werten zwischen 0 und  $\nu_{max}$  ergeben. Diese Rechteckfunktion ist annähernd bei dem gemessenen Nutationsspektrum des kurzen Kupferdrahtes (cudr1), der sich mitten im homogenen Bereich innerhalb der NMR-Spule befindet, zu erkennen.

Vergleicht man die drei unterschiedlich theoretisch berechneten Spektren der Modelle „Ring 1“, „Ring 2“ und „Spirale“ mit den gemessenen in den Abbildungen 6.11, 6.14 und 6.17, so fällt auf, dass die Modelle „Ring 1“ und „Ring 2“ zwar den Verlauf einer Rechteckfunktion recht gut widerspiegeln, aber trotzdem recht deutliche Abweichungen, verglichen mit dem gemessenen Nutationsspektrum, aufweisen. Das zeigt, dass diese beiden Ansätze, den Aufbau der Spule aus Ringen mit gemittelten „Ring 1“ bzw. mit real gemessenen Abständen der einzelnen Windungen „Ring 2“ zu betrachten, zu grob sind und so nicht den realen Messbedingungen entsprechen. Ein Vergleich zwischen dem nach Modell „Spirale“ theoretisch berechneten und dem gemessenen Nutationsspektrum zeigt, dass hier eine sehr gute Übereinstimmung beider Spektren in Abbildung 6.17 zu sehen ist und dieses Modell somit am besten die realen Messbedingungen wiedergibt. Dennoch treten bei diesem Modell geringfügige Abweichungen auf. Auffällig ist der steile Abfall des Spektrums im Bereich von 60.000 - 120.000 Hz, der ein Indiz für noch weitere, vorhandene Feldinhomogenität der NMR-Spule ist. Diese weitere, vorhandene Feldinhomogenität kann darin liegen, dass das Modell „Spirale“ die gemittelten, realen Abständen der einzelnen Windungen betrachtet. Mit diesen Annahmen wird die Feldverteilung an der Oberfläche des Drahtes berechnet, so dass dann immer noch Abweichungen von den real gemessenen Werten auftreten. Dann sind im Bereich höherer Nutationsfrequenzen (ab 175.000 Hz) kleinere, sinusartige Signalanteile zu sehen, die aber eher auf die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers zurückzuführen sind, da der Digitizer während der Messung einen der ersten Messpunkte zerstörte.

Betrachtet man die gemessenen Nutationsspektren der beiden längeren Drähte in den Abbildungen 6.12, 6.15 und 6.18 für (aldr) sowie 6.13, 6.16 und 6.19 für (cudr2), so ist die Rechteckfunktion nicht mehr deutlich zu erkennen. Zwar zeigen alle Abbildungen einen steilen Anstieg des unverzerrten Signals, aber sie weisen auch alle einen flacheren Abfall des Nutationsspektrums auf, d.h. eine Verzerrung des Signals im Endbereich, die auf Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule zurückzuführen ist.

Die Hauptursache hierfür liegt darin, dass der Aluminiumdraht (aldr) einseitig etwas und der Kupferdraht (cudr2) beidseitig aus dem homogenen Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule herausragen. Mit den drei verschiedenen Modellansätzen „Ring 1“, „Ring 2“ und „Spirale“ wurde der Einfluss dieser Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule auf die Nutationsspektren für diese längeren Drähte berechnet. Wiederum zeigt sich, dass die ersten beiden

Modelle, dargestellt in den Abbildungen 6.12, 6.13, 6.15 und 6.16, zu grob sind und so nicht die realen Messbedingungen widerspiegeln. Doch vergleicht man für (aldr) das nach Modell „Spirale“ theoretisch berechnete mit dem gemessenen Nutationsspektrum, so ist auch hier eine sehr gute Übereinstimmung beider Spektren in Abbildung 6.18 zu sehen.

Allerdings treten hier ebenfalls relativ geringe Abweichungen auf, einerseits der steile Abfall des Spektrums im Bereich von 60.000 - 140.000 Hz, der, wie bereits oben erwähnt, ein Indiz für noch vorhandene Feldinhomogenität der NMR-Spule ist. Andererseits treten im Bereich höherer Nutationsfrequenzen (ab 175.000 Hz) kleinere, sinusartige Signalanteile auf. Diese sind aber eher auf die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers zurückzuführen, insbesondere durch die vom Digitizer verursachte Zerstörung der ersten Messpunkte.

Ein Vergleich des gemessenen mit dem nach Modell „Spirale“ berechneten Spektrum des Kupferdrahtes (cudr2), dargestellt in Abbildung 6.18, zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung der Nutationsspektren. Auch hier ist aufgrund der noch weiteren, vorhandenen Feldinhomogenität der NMR-Spule, wie oben diskutiert, der steile Abfall des Spektrums im Bereich von 50.000 - 100.000 Hz zu sehen und ab 150.000 Hz macht sich die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers durch Abweichungen bemerkbar, da auch hier die ersten Messpunkte während der Messung zerstört wurden.

### 6.4. Metallkugeln

Die Metallkugeln werden als Vertreter der dreidimensionalen Geometrie betrachtet, weil ihre Feldverteilung von allen drei Raumkoordinaten abhängt. Da sich die Formel zur Berechnung der Feldverteilung als numerisch instabil für sehr kleine und sehr große Kugeln erweist, werden für diese Grenzfälle asymptotische Ausdrücke hergeleitet. In Kapitel 3.5 werden diese theoretischen Berechnungen für den Fall der „kleinen“ Kugeln (Kugelradius ist kleiner als die Skintiefe), „mittlere“ Kugeln (Kugelradius liegt ungefähr in der Größenordnung der Skintiefe) und den der „großen“ Kugeln (Kugelradius ist viel größer als die Skintiefe) abgeleitet.

Bei den in dieser Arbeit vorliegenden Skintiefen gelten als „kleine“ Kugeln solche mit einem Radius bis  $5\ \mu\text{m}$ , „mittlere“ Kugeln sind hier sphärische Partikel mit einem Radius von 5 bis  $200\ \mu\text{m}$  und „große“ Kugeln sind Kugeln mit einem Radius  $\geq 200\ \mu\text{m}$ . Als Untersuchungsmaterial dienten zum einen unterschiedlich große, reine Aluminium- und Kupferkugeln, deren REM-Aufnahmen und Abmessungen in Kapitel 4.4.1 abgebildet sind, und zum anderen NiCrAl-Pulver als legierte Kugeln, die in Kapitel 4.4.2 vorgestellt werden. Die experimentelle Handhabung der Kugeln während des SEEING-NMR-Experimentes und die gemessenen SEEING-NMR-Spektren sind dem Kapitel 5.3.4 zu entnehmen.

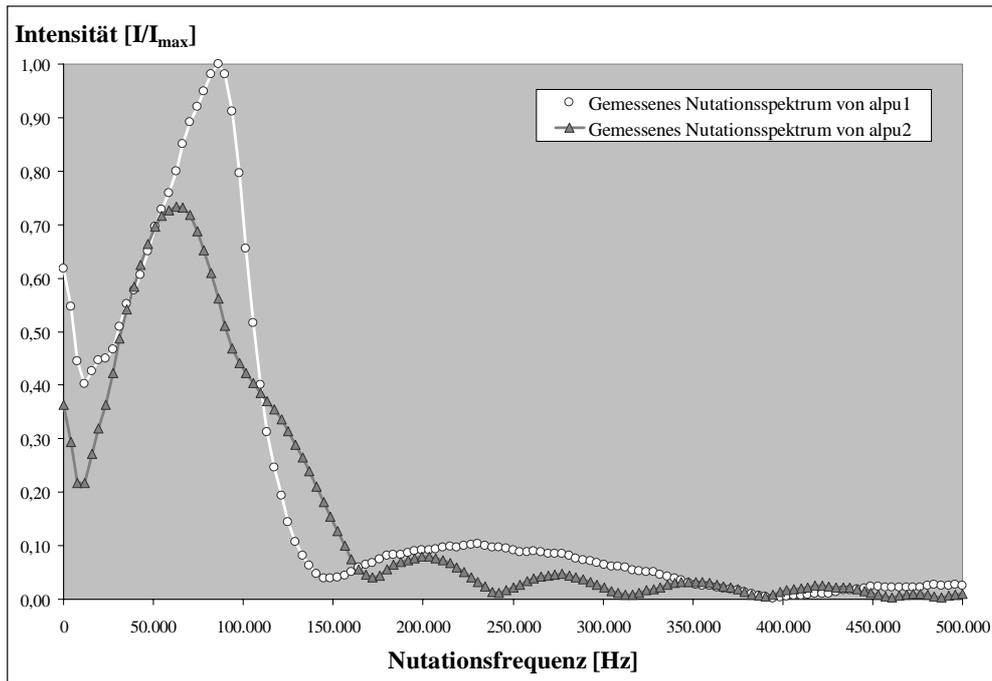


Abbildung 6.20.: Gemessene Nutationsspektren der beiden Aluminiumpulver (alpu1) und (alpu2)

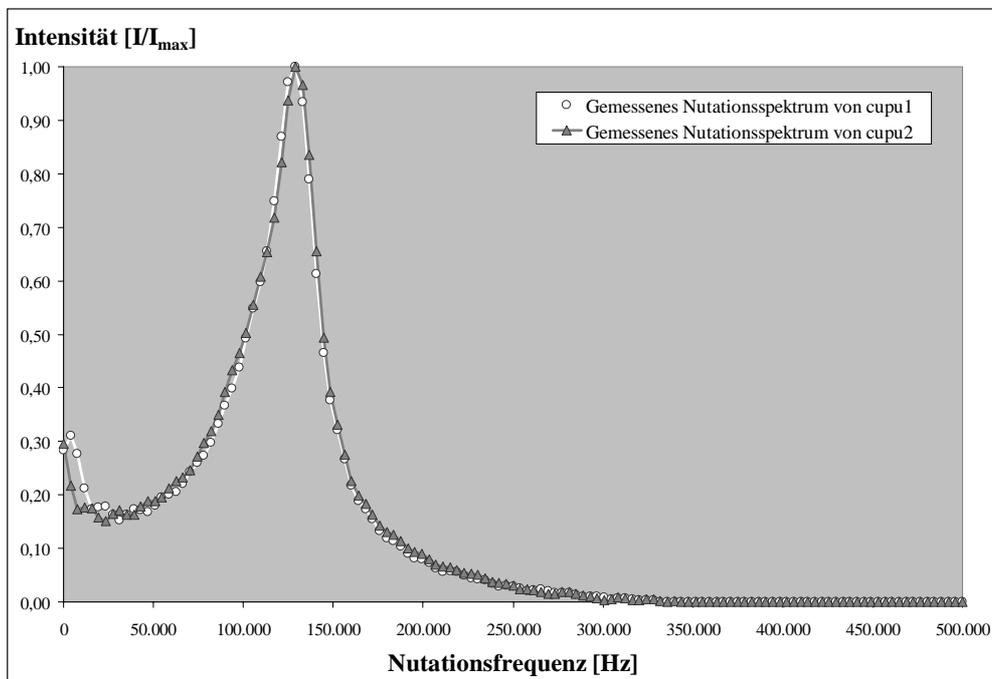


Abbildung 6.21.: Gemessene Nutationsspektren der beiden Kupferpulver (cupu1) und (cupu2)

Die im folgenden betrachteten Aluminiumpulver (alpu1) und (alpu2) haben keine gleichmäßige sphärische Struktur. Mit ihren Partikeldurchmessern von 0,9 bis 33,8  $\mu\text{m}$  für (alpu1) sowie von 8,9 bis 164,4  $\mu\text{m}$  für (alpu2) gelten sie jeweils als eine Mischung aus „kleinen“, „mittleren“ und „großen“ Kugeln. Die Messdaten der beiden Aluminiumpulverspektren wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus den jeweiligen SMX-Files der  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektren (siehe Abbildungen 5.24 und 5.25) gelesen und sind in Abbildung 6.20 gegenübergestellt worden. Vergleicht man beide Nutationsspektren, so fällt auf, dass beide Kurven relativ „breit“ sind, sich über den Bereich von 12.000 Hz bis 150.000 Hz (alpu1) bzw. 170.000 Hz (alpu2) erstrecken und ab 150.000 Hz Artefakte aufweisen, die auf den Digitizer zurückzuführen sind, der während der Messung einen der ersten Messpunkte zerstörte. Die absolute Intensität von (alpu1) diente als Referenz für (alpu2), so dass die maximale relative Signalintensität für (alpu1) bei 62.500 Hz und für (alpu2) bei 86.000 Hz liegt und das Spektrum von (alpu1) das von (alpu2) deutlich überragt.

Die Kupferpulver (cupu1) und (cupu2) hingegen haben eine relativ gute kugelförmige Struktur mit Partikeldurchmessern von 1,3 bis 22,2  $\mu\text{m}$  für (cupu1) sowie 0,9 bis 25,8  $\mu\text{m}$  für (cupu2) und fallen damit in die Bereiche der „kleinen“ und der „mittleren“ Kugeln. Die Messdaten der beiden Kupferpulverspektren wurden mit dem im Anhang A.4 aufgelisteten Programm ZWDLESGR.BAS aus den SMX-Files der  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektren (siehe Abbildungen 5.26 und 5.27) gelesen und sind in Abbildung 6.21 zu sehen. Ein Vergleich der beide Nutationsspektren zeigt, dass beide Kurven verglichen mit den Aluminiumpulvern relativ „schmal“ wirken, sich über den Bereich von 23.500 Hz bis 187.500 Hz erstrecken und nahezu identisch sind. Die maximale relative Signalintensität liegt für beide Pulver bei 129.000 Hz.

In den nun folgenden Abbildungen 6.23 bis 6.31 werden die theoretisch berechneten Nutationsspektren für die Kugeldurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$  gezeigt, die auf das jeweilige Kugelvolumen normiert wurden. Das in Abbildung 6.23 gezeigte theoretisch berechnete Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  wurde mit dem im Anhang B.4 skizzierten Programmaufbau „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Kugeln“ mit den für „kleine“ Kugeln geltenden Näherungen ermittelt und mit einer Lorentz-Linie gefaltet. Die theoretischen Grundlagen hierzu werden in Kapitel 3.5 unter der Rubrik „kleine“ Kugeln ausführlich erläutert. Wie bereits erwähnt, gelten als „kleine“ Kugeln Partikel mit einem Radius bis 5  $\mu\text{m}$ , deshalb wurden weitere Nutationsspektren in diesem Bereich berechnet. Da diese theoretisch berechneten Nutationsspektren eindeutig dem in Abbildung 6.23 dargestellten entsprachen, sind sie hier nicht abgebildet worden.

Die in den Abbildungen 6.24 bis 6.30 dargestellten theoretisch berechneten Nutationsspektren für die Kugeldurchmesser 18  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.24), 20  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.25), 30  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.26), 40  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.27), 60  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.28), 80  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.29) sowie 100  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.30) sind mit dem im

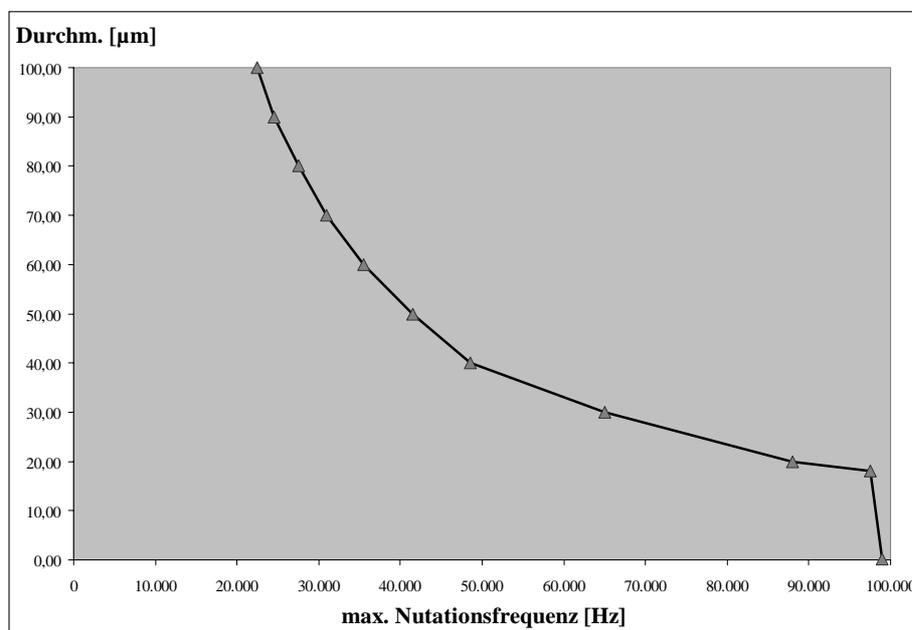
Anhang B.4 skizzierten Programmaufbau „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Kugeln“ mit den für „mittlere“ Kugeln geltenden Näherungen berechnet und mit einer Lorentz-Linie gefaltet worden. Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 3.5 unter der Rubrik „mittlere“ Kugeln zu finden. Auch in diesem Bereich von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  wurden weitere theoretisch berechnete Nutationsspektren ermittelt. Da diese weiteren Nutationsspektren nur geringfügige Abweichungen gegenüber den bereits in den Abbildungen 6.24 bis 6.30 gezeigten aufwiesen, sind sie hier nicht abgebildet worden.

Vergleicht man das theoretisch berechnete Nutationsspektrum der Abbildungen 6.23 (Kugeldurchmesser: 0,2  $\mu\text{m}$ ) mit dem der Abbildung 6.24 (Kugeldurchmesser: 18  $\mu\text{m}$ ), so fallen keine Unterschiede auf, d.h. die theoretisch berechneten Spektren sind nahezu identisch, obwohl hier verschiedene Näherungen für „kleine“ Kugeln (Kugeldurchmesser: 0,2  $\mu\text{m}$ ) bzw. „mittlere“ Kugeln (Kugeldurchmesser: 18  $\mu\text{m}$ ) betrachtet wurden. Beide Nutationsspektrum sind relativ „schmal“ und erstrecken sich über den Bereich von 63.000 Hz bis 139.000 Hz. Die maximale relative Signalintensität liegt für den Kugeldurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bei 99.000 Hz und für den Kugeldurchmesser von 18  $\mu\text{m}$  bei 97.500 Hz. Ab dem Kugeldurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  (Abbildung 6.25) treten deutliche Änderungen an den theoretisch berechneten Nutationsspektren auf. Zum einen wird das Signal immer „bauchiger“ und zum anderen verschiebt sich die maximale relative Signalintensität zu immer niedrigeren Nutationsfrequenzen. Diese Tendenz ist deutlich in Abbildung 6.22 zu sehen.

In Abbildung 6.31 ist das theoretisch berechnete Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 1000  $\mu\text{m}$  zu sehen. Es wurde mit dem im Anhang B.4 skizzierten Programmaufbau „Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Kugeln“ mit den für „große“ Kugeln geltenden Näherungen berechnet und mit einer Lorentz-Linie gefaltet. Die dazugehörigen theoretischen Grundlagen befinden sich in Kapitel 3.5 unter der Rubrik „große“ Kugeln. Für „große“ Kugeln, das sind hier Kugeln mit einem Radius ab 200  $\mu\text{m}$ , wurden weitere theoretisch berechnete Nutationsspektren ermittelt. Da diese weiteren Nutationsspektren – verglichen mit dem Spektrum in der Abbildung 6.31 – nur geringfügige Abweichungen aufwiesen, werden sie hier nicht gezeigt. Wird das theoretisch berechnete Nutationsspektrum der Abbildungen 6.30 (Kugeldurchmesser: 100  $\mu\text{m}$ ) mit dem der Abbildung 6.31 (Kugeldurchmesser: 1000  $\mu\text{m}$ ) verglichen, so sind die Unterschiede nicht sehr groß, auch wenn hier verschiedene Näherungen für „mittlere“ Kugeln (Kugeldurchmesser: 100  $\mu\text{m}$ ) bzw. „große“ Kugeln (Kugeldurchmesser: 1000  $\mu\text{m}$ ) betrachtet wurden. Beide Nutationsspektren sind relativ „breit“ und erstrecken sich über den Bereich von 0 Hz bis 165.000 Hz. Die maximale relative Signalintensität liegt für den Kugeldurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  bei 22.500 Hz und für den Kugeldurchmesser von 1000  $\mu\text{m}$  bei 20.500 Hz. In der folgenden Tabelle 6.1 ist die Entwicklung des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von dem Kugeldurchmesser aufgelistet und in Abbildung 6.22 ist sie dargestellt.

**Tabelle 6.1.:** Theoretische Intensitätsmaxima für die unterschiedlichen Kugeldurchmesser

Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	maximale Intensität / Nutationsfrequenz [Hz]
0,2	99.000
18,0	97.000
20,0	88.000
30,0	65.000
40,0	48.500
50,0	41.500
60,0	35.500
70,0	31.000
80,0	27.500
90,0	24.500
100,0	22.500
1000,0	20.500



**Abbildung 6.22.:** Lage des Intensitätsmaximums in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser

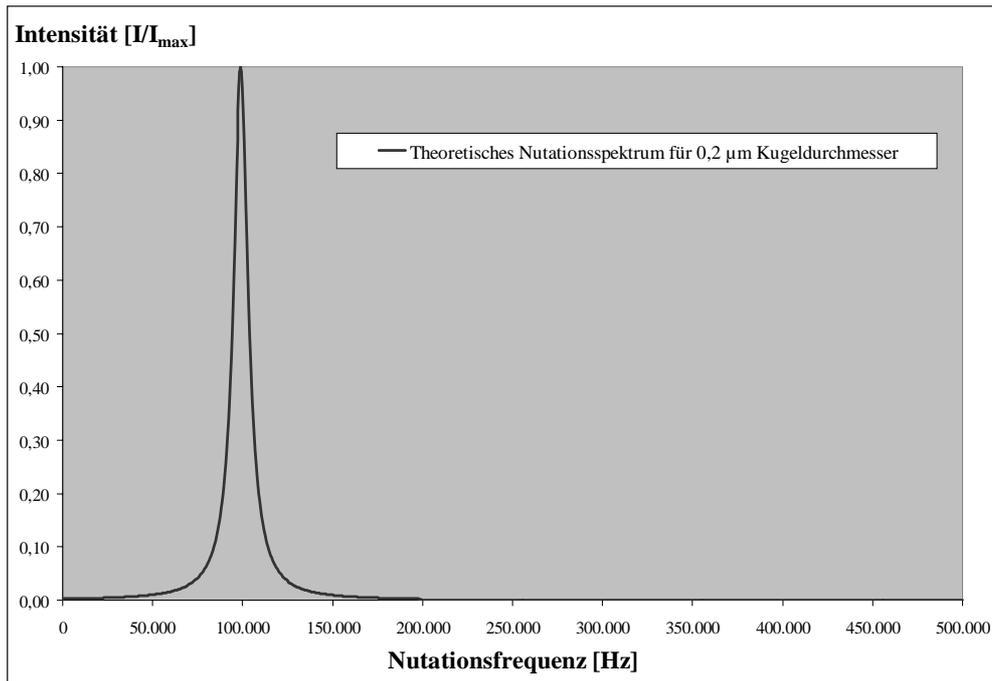


Abbildung 6.23.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von  $0,2 \mu\text{m}$

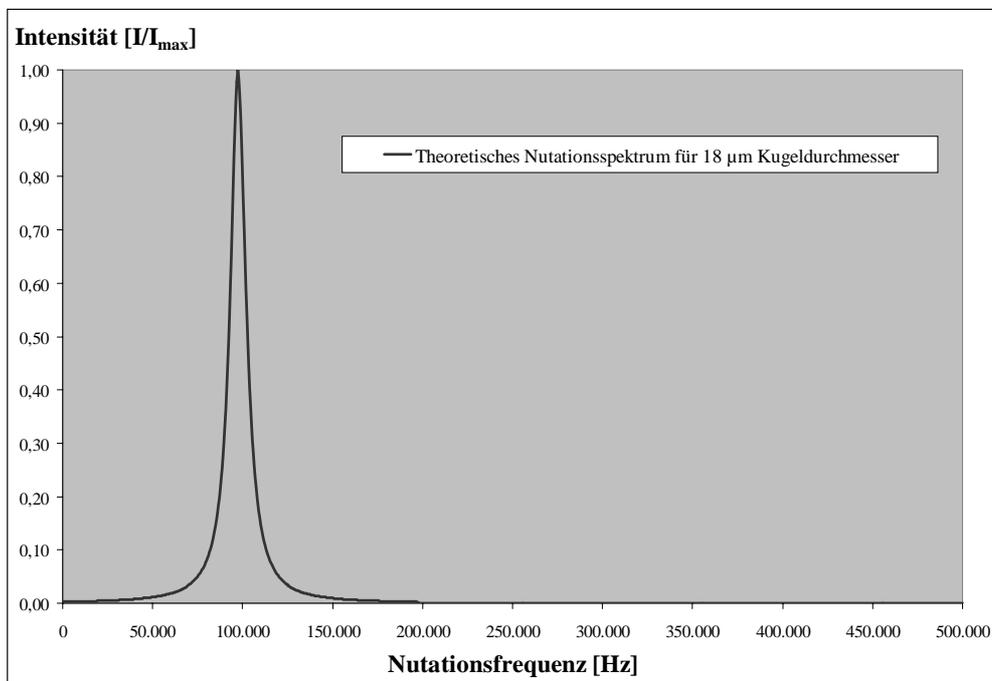


Abbildung 6.24.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von  $18 \mu\text{m}$

## 6. Ergebnisse und Diskussion

---

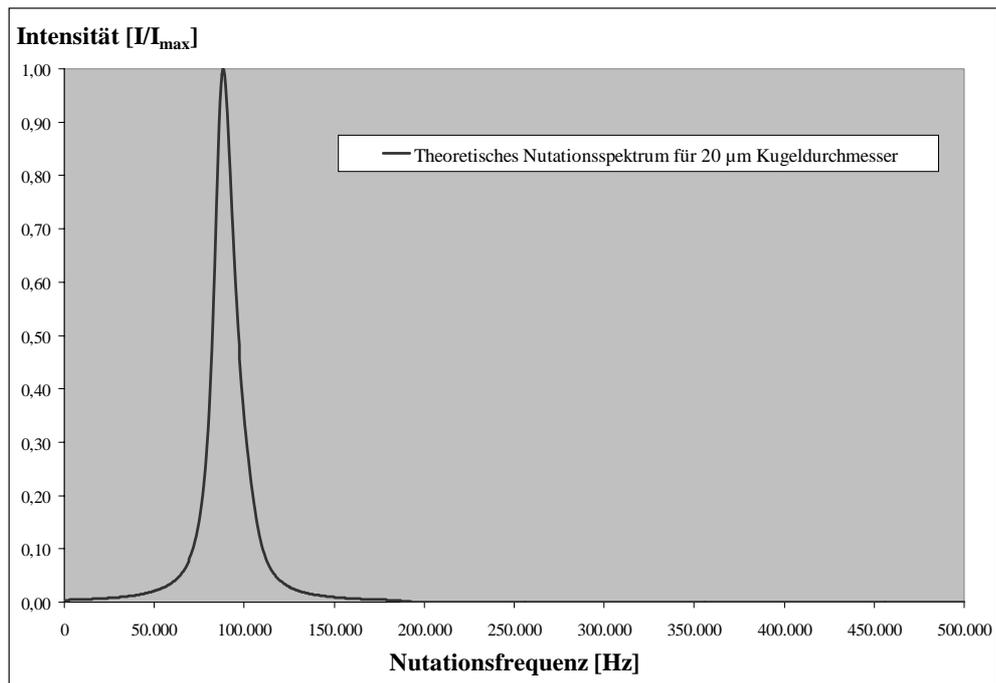


Abbildung 6.25.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 20 µm

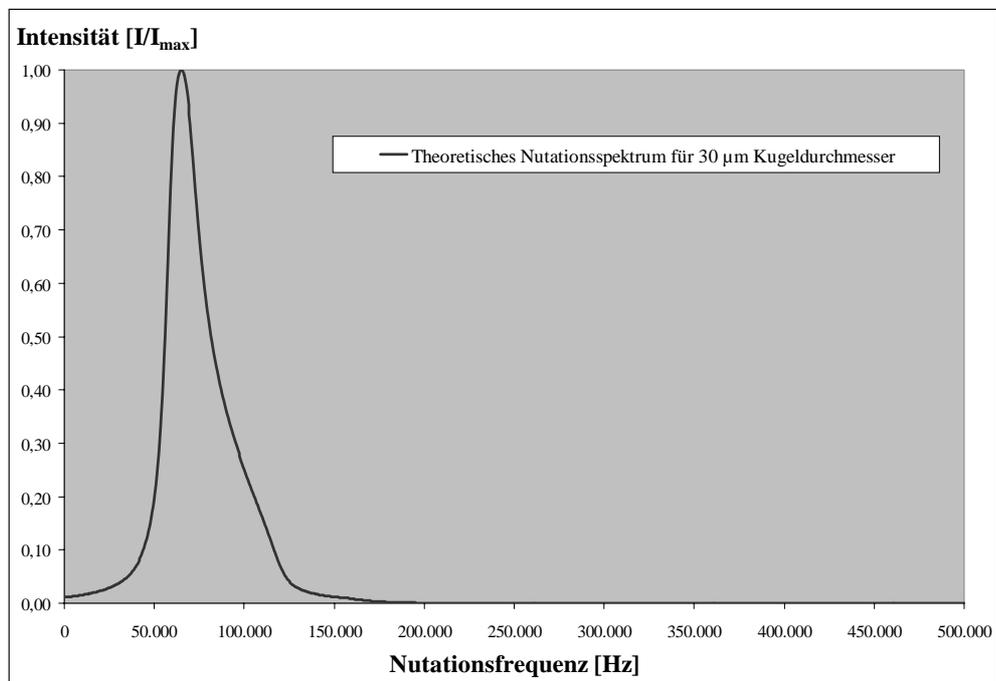


Abbildung 6.26.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 30 µm

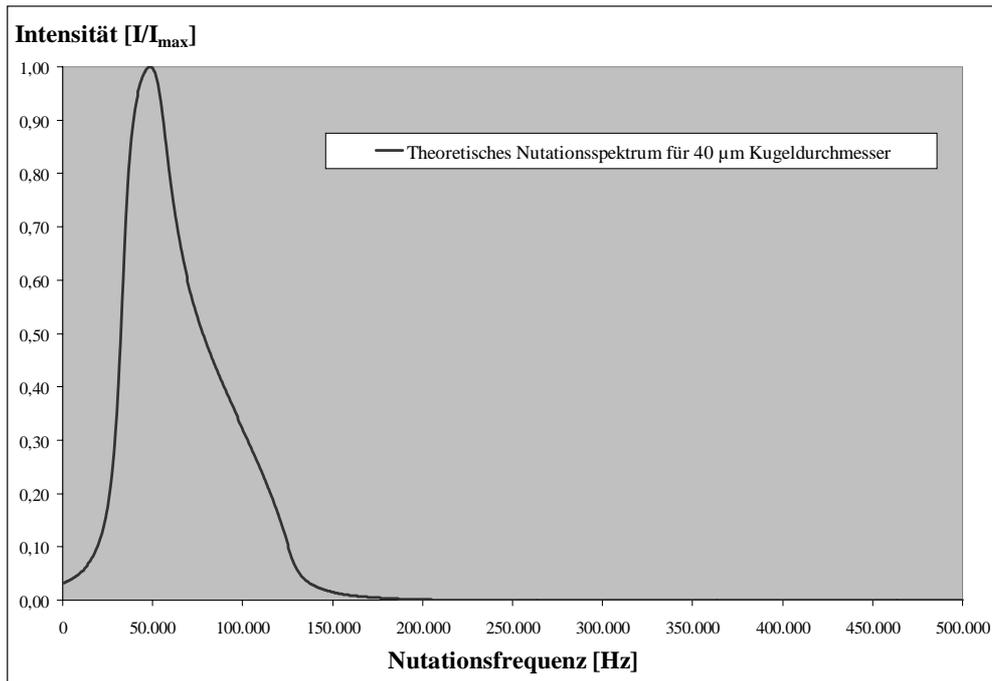


Abbildung 6.27.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 40 µm

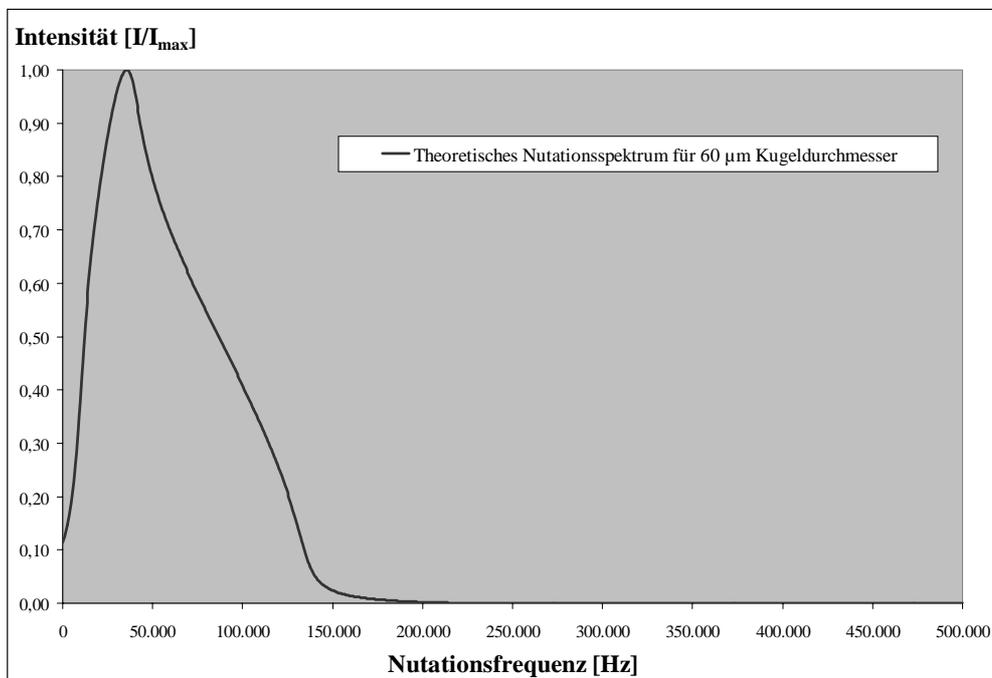


Abbildung 6.28.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 60 µm

## 6. Ergebnisse und Diskussion

---

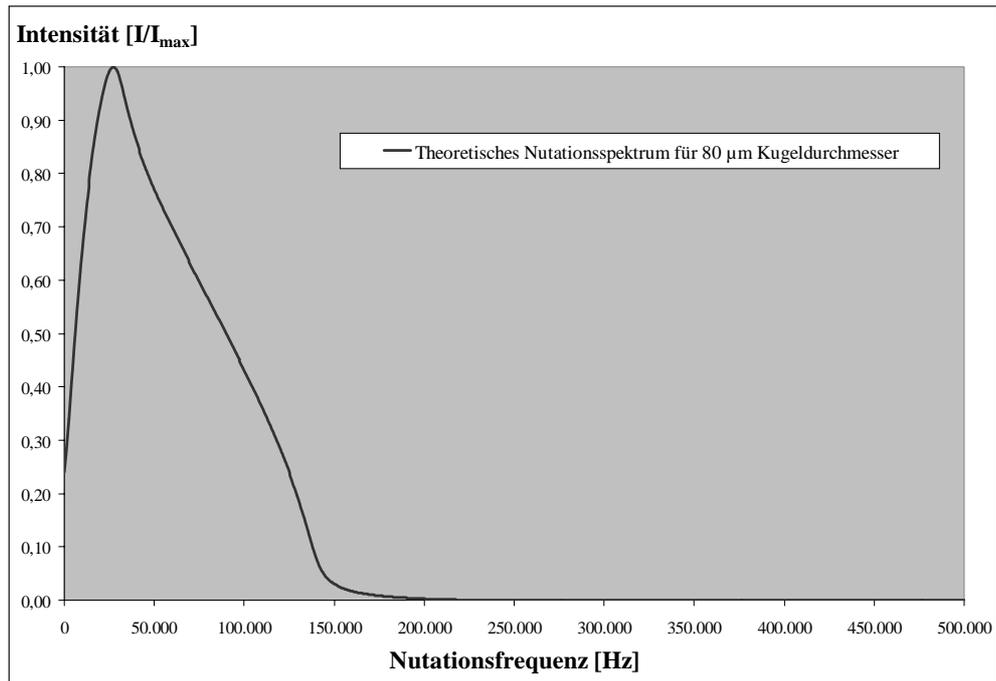


Abbildung 6.29.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 80 µm

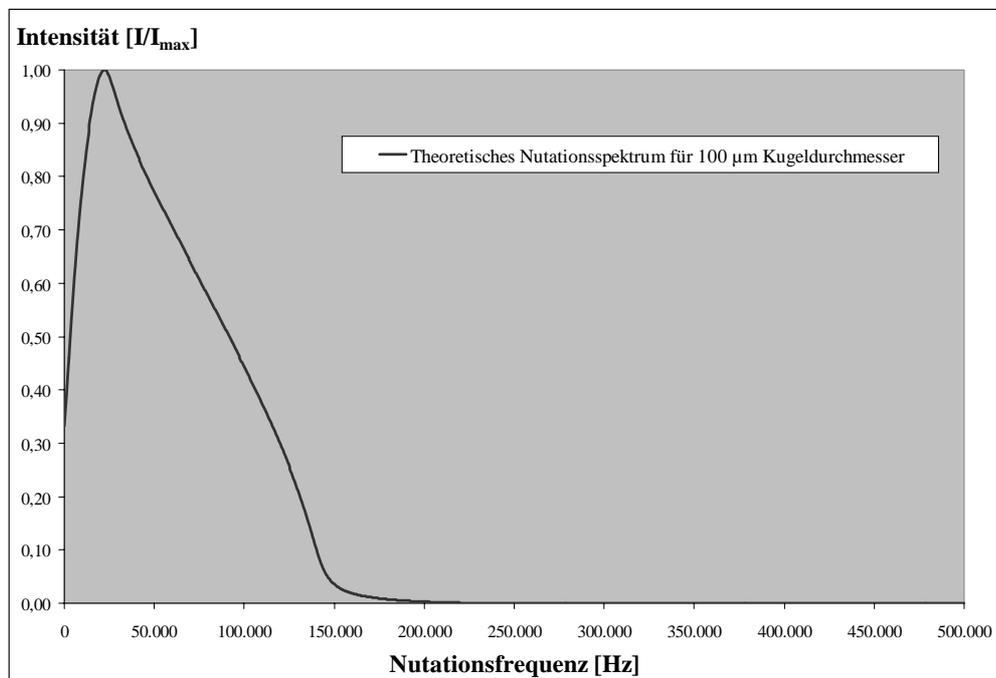
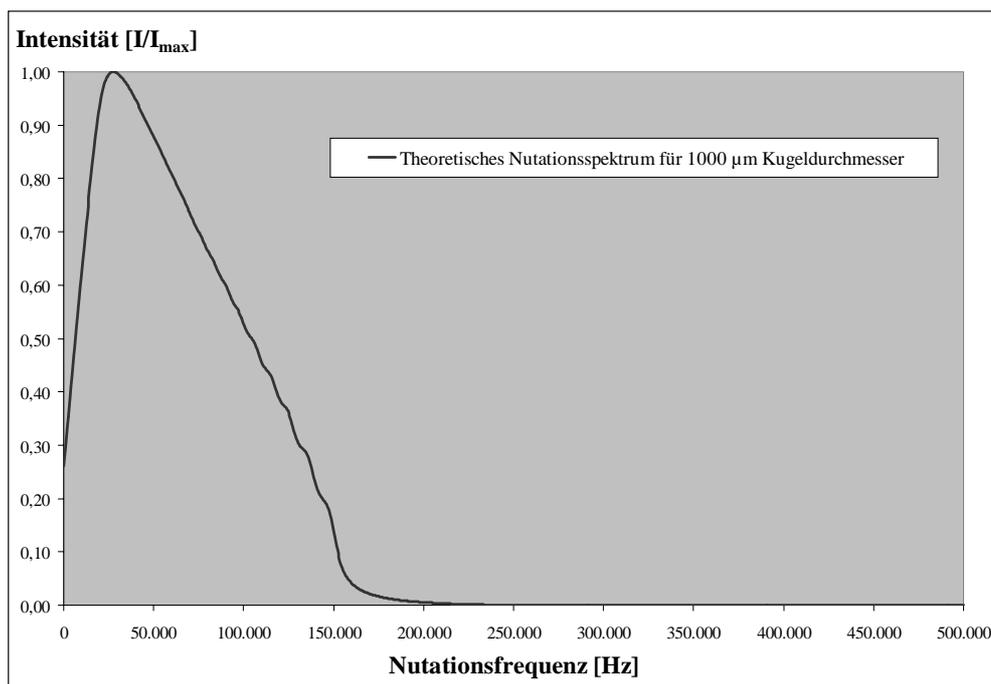


Abbildung 6.30.: Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 100 µm



**Abbildung 6.31.:** Theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für einen Kugeldurchmesser von 1000 µm

Da mit dem SEEING-NMR keine Einzelpartikel untersuchbar sind, wurde automatisch über die Anzahl der Kugeln gemittelt, die sich in der jeweiligen Probenmenge befanden. Weil sich die Proben aus vielen unterschiedlich großen Teilchen zusammensetzten, ist es nicht möglich, die theoretisch berechneten Nutationsspektren den jeweiligen Pulverspektren direkt zuzuordnen. Die bisherigen Abbildungen zeigten die theoretisch berechneten Nutationsspektren für den jeweils angegebenen Kugeldurchmesser pro Kugelvolumen. Da sich die hier betrachteten Aluminium- und Kupferpulver aus Partikel unterschiedlichster Größe zusammensetzen, wurde zuerst die Anzahl der Partikelgrößen dieser vier Pulver (alpu1, alpu2, cupu1 und cupu4) für jeweils 500 Teilchen erstellt. Dazu wurden weitere, hier nicht gezeigte REM-Aufnahmen angefertigt. Aus diesen Aufnahmen wurden die Partikelgrößen der vier Pulver ermittelt. Anschließend wurden die Partikelgrößen den bisher betrachteten Durchmesser kategorien zugeordnet und in Tabelle 6.2 aufgelistet. Diese Tabelle 6.2 präsentiert, dass die drei Pulver (alpu1), (cupu1) sowie (cupu2) aus relativ kleinen Teilchen (bis maximal 35 µm) bestehen und dass sich das Aluminiumpulver (alpu2) aus sehr unterschiedlich kleinen sowie großen Teilchen zusammensetzt. Anhand dieser Verteilung wurden die theoretisch berechneten Nutationsspektren aus den einzelnen Spektren des jeweiligen Kugeldurchmesserbereiches ermittelt und den gemessenen Nutationsspektren der vier Metallpulver in den Abbildungen 6.32, 6.33, 6.34 und 6.35 gegenübergestellt.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

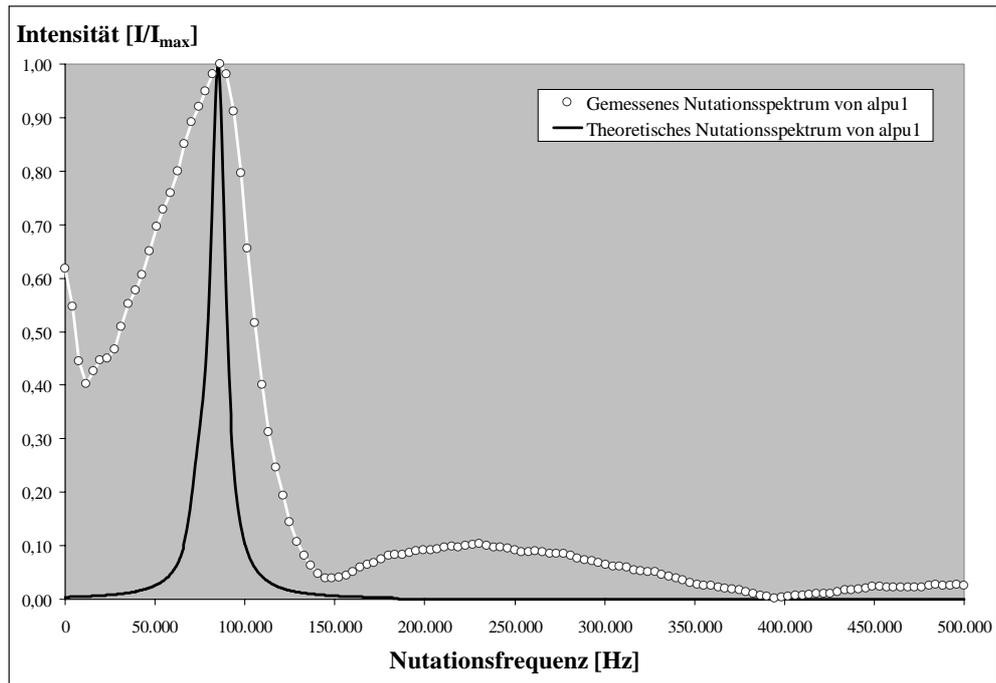


Abbildung 6.32.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationspektrum für das Aluminiumpulver (alpu1)

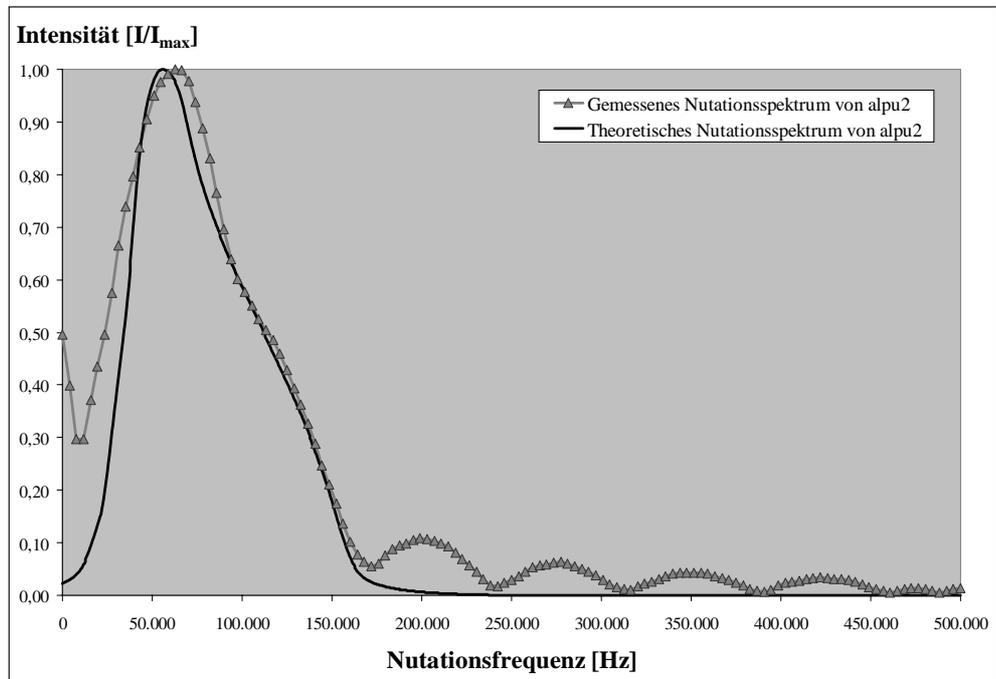


Abbildung 6.33.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationspektrum für das Aluminiumpulver (alpu2)

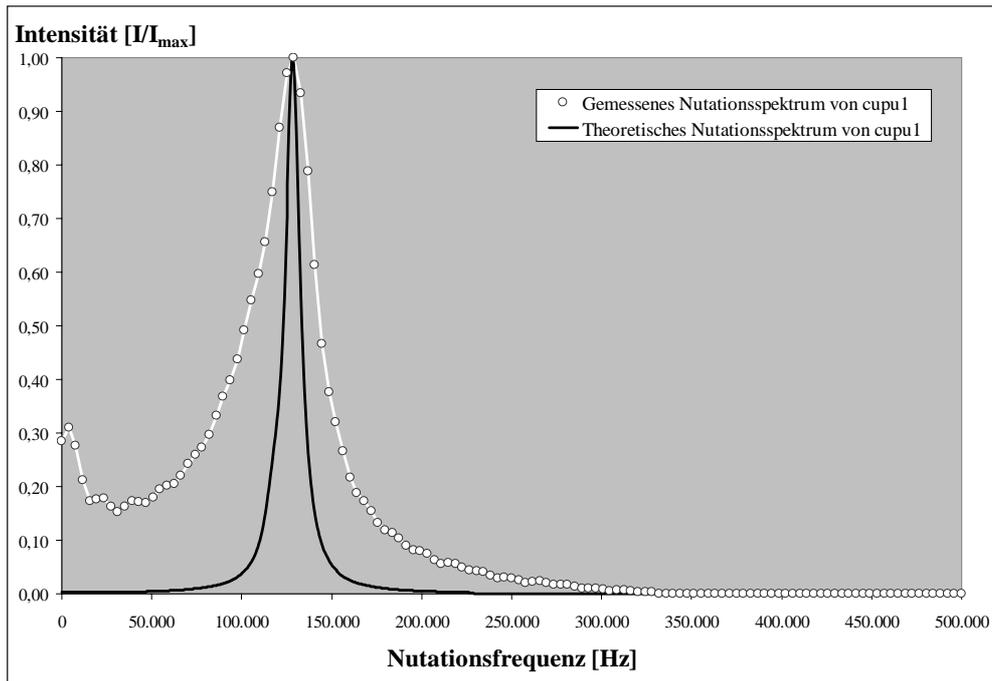


Abbildung 6.34.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für das Kupferpulver (cupu1)

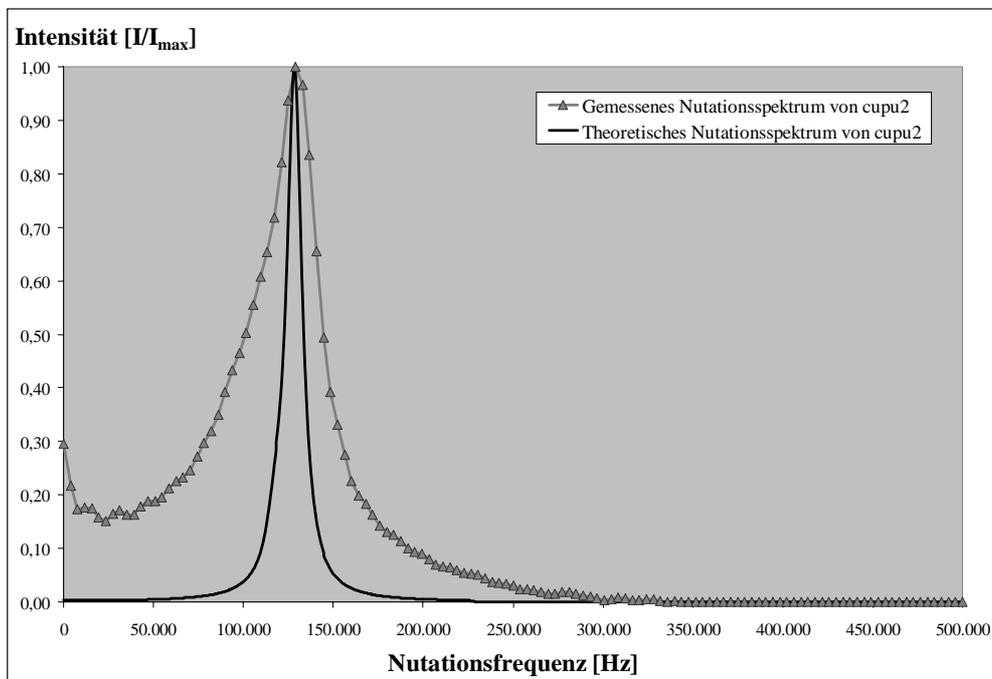


Abbildung 6.35.: Gemessenes und theoretisch berechnetes Nutationsspektrum für das Kupferpulver (cupu2)

**Tabelle 6.2.:** Aus den REM-Aufnahmen ermittelte Anzahl der Partikelgrößen für die Aluminium- und Kupferpulver

Durchmesser-Kategorien [ $\mu\text{m}$ ]	Al-Pulver alpu1 [Anzahl]	Al-Pulver alpu2 [Anzahl]	Cu-Pulver cupu1 [Anzahl]	Cu-Pulver cupu2 [Anzahl]
0 - 2	14	-	10	12
2 - 8	321	-	354	352
8 - 15	131	18	116	117
15 - 25	31	14	20	18
25 - 35	3	36	-	1
35 - 45	-	78	-	-
45 - 55	-	84	-	-
55 - 65	-	66	-	-
65 - 75	-	56	-	-
75 - 85	-	50	-	-
85 - 95	-	22	-	-
95 - 105	-	22	-	-
105 - 1000	-	54	-	-
$\Sigma$	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>

Vergleicht man die Abbildungen 6.32, 6.34 und 6.35 der SEEING-NMR-Spektren des Aluminiumpulvers (alpu1) und der Kupferpulver (cupu1) sowie (cupu2), so fällt auf, dass die gemessenen SEEING-NMR-Spektren eine größere Linienbreite sowie eine breite Verteilung der Nutationsfrequenzen als die theoretisch berechneten Nutationsspektren aufweisen.

Bei den beiden Kupferpulvern (cupu1) und (cupu2) sieht die Verbreiterung relativ symmetrisch aus. Dies ist nicht der Fall bei dem Aluminiumpulver (alpu1), hier hat das Nutationsspektrum noch, wie eingangs erwähnt, Artefakte. Eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung der Nutationsspektren kann wiederum die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers sein oder ein störendes „Blindsignal“ des Probenkopfes. Des weiteren besteht die Möglichkeit, dass durch die nicht sphärische Geometrie der Pulver und durch „quadrupolar nutation“ die Linienverbreiterung hervorgerufen wird.

Denn metallische Atome, die sich nicht in kubischer Umgebung befinden, unterliegen der Quadrupolwechselwirkung, d.h. im kubischen Metallgitter können Feldgradienten an den Gitterplätzen nur durch Gitterdefekte verursacht werden.

Im allgemeinen gehören dazu solche Defekte, die Gitterverzerrungen auslösen und dadurch die Gittersymmetrie erniedrigen, so dass sich die Feldgradienten nicht mehr aufheben, wie z.B. Versetzungen, mechanische Verspannungen und vorhandene Fremdionen, die ein Gitterion mit der gleichen Wertigkeit ersetzen. Des weiteren gibt es Gitterdefekte, die gegenüber dem Gitter eine Überschussladung tragen, dazu zählen Fremdionen mit einer vom Gitter abweichenden Wertigkeit, Gitterlücken und Zwischengitterionen. All diesen Gitterstörungen ist gemeinsam, dass sie im Gitter örtlich begrenzt sind und ihre Verteilung statistisch ist. Diese statistische Verteilung bewirkt, dass die Feldgradienten und damit auch die Nutationsfrequenzen von Kern zu Kern verschieden sind und die spektralen Linien dadurch verbreitert werden. In Bezug auf die Kugeln kann das bedeuten, dass durch sogenannte „Verunreinigungen“ an der Oberfläche des reinen Metallgitters die spektralen Linien verbreitert werden, weil zusätzlich statistisch verteilte Feldgradienten entstehen. Hinter diesen „Verunreinigungen“ könnte durchaus punktuelle Oxidation stecken, d.h. dass Sauerstoffatome in kleinen Konzentrationen, mehr oder weniger statistisch im Metallgitter verteilt, zu Punktdefekten führen. Diese statistische Verteilung bewirkt, dass die Feldgradienten und damit die Resonanzfrequenzen von Kern zu Kern verschieden sind und dadurch die Linien verbreitert werden. Das oxidierte Aluminium (Aluminiumoxid) liegt natürlich weit entfernt von dem reinen Aluminium, denn es hat keine Elektronen im Leitungsband und damit auch keine Knight-Verschiebung. Während das oxidierte Kupfer  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wie bei [Ski92] gezeigt, bei der doppelten Nutationsfrequenz des reinen Kupfers erscheint. Da beide Oxide in so geringfügigen Mengen vorhanden sind, sind sie im Spektrum nicht zu sehen.

Dabei kann es sich um mechanisch erzeugte Störstellen handeln, wie zum Beispiel Herstellungsprozess bedingte Tätigkeiten (das Feilen der Pulver, thermische Verspannungen, die beim Abkühlen auftreten oder das Abfüllen in Behälter, wo die Teilchen gegen Wände stoßen, etc.), die dann in Form von Versetzungen und Deformationen des reinen Metallgitters zum Tragen kommen und somit zu einer Linienverbreiterung führen. Betrachtet man hierzu die von A. Samoson und E. Lippmaa in Abbildung 2.4 vorgestellten Lage der Nutationsfrequenzen für einen Kern mit Spin  $I = 3/2$  bzw.  $I = 5/2$  je nach Stärke der Quadrupolwechselwirkung, so fällt auf, dass hier nicht nur die beiden Grenzfälle auftreten, sondern das je nach „Defekt“ verschiedene spektrale Linien auftreten, die sich letztendlich überlagern und somit zur Linienverbreiterung führen.

Auffallend ist, dass das gemessene sowie theoretisch berechnete  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Aluminiumpulvers (alpu2) in Abbildung 6.33 deutlich besser übereinstimmt und im Bereich höherer Nutationsfrequenzen Artefakte zeigt. Denkbar ist, dass die nicht konstante Signalintensität des Spektrometers oder störende „Blindsignale“ des Probenkopfes diese Abweichungen verursachen.

Die oben genannte Abweichung zwischen dem gemessenen und theoretisch berechneten Spektren können wie bei der in Kapitel 6.1 diskutierten dünnen Alu-

miniumfolie durch „quadrupolar nutation“ eine Linienverbreiterung hervorrufen. Dann sollte jedoch das Signal eine doppelseitige Verbreiterung aufweisen, die hier allerdings nicht zu sehen ist. Des weiteren besteht die Möglichkeit, dass bei den theoretisch berechneten Nutationsspektren die Inhomogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Spule nicht realitätsnah berücksichtigt wurde. So z.B. das sich die Probe näher am NMR-Spulendraht befand als es berechnet wurde und damit das Nutationsspektrum verbreitert wurde.

Im Gegensatz zu den reinen Metallkugeln konnte an den legierten Metallpulvern, den beiden in Kapitel 4.4.2 vorgestellten NiCrAl-Pulver, keine verwertbaren  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messungen durchgeführt werden, da diese Pulver in ihrer erhältlichen Form oxidiert waren. Hier wurden allerdings eindimensionale  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgenommen, die zeigten, dass die NiCrAl-Proben einen unterschiedlich starken Aluminiumoxidanteil enthielten, was mit entsprechenden Vergleichsmessungen überprüft wurde. In den Abbildungen 5.28 und 5.29 sind die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren der beiden NiCrAl-Pulver dargestellt.

## 7. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung der SEEING-NMR, einem NMR-Imaging-Verfahren, das den Skineffekt von elektrischen Leitern zur Gewinnung von Tiefeninformation aus zweidimensionalen NMR-Spektren ausnutzt, an Aluminium- und Kupferproben unterschiedlicher Geometrien. Die theoretische Grundlage hierfür bildete die allgemeine Lösung der Maxwell-Gleichungen für den jeweiligen Geometriotyp. Für die Folie – eine ebene leitfähige Schicht – wurden explizite Ausdrücke zur Berechnung eines Nutationsspektrums entwickelt. Darauf aufbauend wurden für die zwei-, fünf-, sechs- und siebenschichtigen Metallsysteme Formeln zur Berechnung des jeweiligen Nutationsspektrums abgeleitet. Darüber hinaus wurden ebenso Ausdrücke für die zylindrische und die kugelförmige Geometrie zur Berechnung der entsprechenden Nutationsspektren ermittelt.

Bevor die experimentellen Nutationsspektren zu den verschiedenen geometrischen Proben mit dem SEEING-NMR aufgenommen werden konnten, wurden entsprechende Voruntersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde die aus versilbertem Kupferdraht bestehende NMR-Spule durch eine HF-Spule aus Silberdraht ersetzt, da die versilberte Kupferdrahtspule durch „Blindsignale“ jegliches Kupfersignal der Proben überdeckte und somit für die Messungen der Kupferproben nicht in Frage kam. Dann wurde der stärkste und homogenste Bereich des  $\vec{B}_1$ -Feldes innerhalb der NMR-Silberspule bestimmt, denn dieser Bereich war bestimmend bei der Wahl der jeweiligen Probenlänge aller weiteren SEEING-NMR-Messungen. Die Sendeleistung (Gainstärke) des Spektrometers, die ein Maß für das  $\vec{B}_1$ -Feld in der NMR-Spule ist, wurde optimal eingestellt, so dass es bei den verwendeten, hohen Sendeleistungen im Probenkopf nicht zu Überschlägen kam und dadurch Signalintensität fehlte, weil das  $\vec{B}_1$ -Feld zusammengebrochen war. Damit bei der Fouriertransformation in einem SEEING-NMR-Experiment keine Artefakte auftreten, ist es notwendig, dass die Drehwinkel während des Experimentes gleichmäßig inkrementiert werden. Erste SEEING-NMR-Messungen veranschaulichten, dass die gemessene Pulsform nicht der korrekten theoretischen Rechteckform entsprach. Daher wurde eine Eichkurve für die Abhängigkeit des Drehwinkels  $\theta$  von der Pulslänge  $\tau$  aufgenommen. Durch numerische Integration wurden dann für die vorgegebenen Drehwinkel die notwendigen Pulslängen bestimmt. Die so ermittelten Pulslängen für die gleichmäßige Inkrementierung des Drehwinkels wurden als sogenannte VD-Liste für die weiteren SEEING-NMR-Experimente

verwendet. Da Metalle im allgemeinen absorbierte, elektromagnetische Wellen in Wärme umwandeln, wurde das Aufheizverhalten der Metalle untersucht. Doch hier konnte anhand der metallischen Aluminium- und Kupferfolie gezeigt werden, dass die berechnete sowie die gemessene Temperaturerhöhung während des SEEING-NMR-Experimentes mit Werten von 2,5 K (Aluminiumfolie) bzw. 4,1 K (Kupferfolie) relativ gering ist und somit eine Überhitzung während der Messung ausgeschlossen wurde.

Es wurde der theoretischen Fall der „dünnen“ Folie, den die Aluminiumfolie repräsentiert, und der theoretische Spezialfall der „dicken“ Folie, der anhand der Kupferfolie und des Kupferbleches verifiziert worden ist, untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass das theoretisch berechnete und gefaltete Nutationsspektrum der „dünnen“ Folie von der Tendenz her dem Verlauf des gemessenen Nutationsspektrums entspricht, aber von der Linienbreite her traten gravierende Unterschiede auf. Diese ließen sich mit Gitterstörungen erklären, die aufgrund von „quadrupolar nutation“ die Linienverbreiterung hervorriefen. Zur Berechnung der Nutationsspektren der Kupferfolie und des Kupferbleches diente das dritte Modell „Spirale“, da sich das  $\vec{B}_1$ -Feld der „dicken“ Folie genau wie das des „dicken“ Drahtes mit zylindrischer Geometrie berechnen ließ. Ein Vergleich dieser theoretisch berechneten und gefalteten Nutationsspektren mit den dazugehörigen gemessenen Nutationsspektren zeigte, dass die Spektren nahezu identisch waren und die geringfügigen Abweichungen auf der nicht konstanten Signalintensität des Spektrometers basierten.

Die in dieser Arbeit betrachteten metallischen Mehrschichtsysteme waren herstellungsbedingt zylindrischer Geometrie, aber bei den verwendeten geringen Schichtdicken und dem relativ dazu gesehenen großen Durchmesser ging die zylindrische in die ebene, eindimensionale Geometrie über, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde. Deshalb stellten die Mehrschichtsysteme eine Erweiterung der „einschichtigen“ Metallfolie dar. Da die SEEING-NMR-Signale bis ca. zum zweifachen der Skintiefe sinnvoll auswertbar sind, wurden verschiedene mehrschichtige Kupfersysteme betrachtet, deren Gesamtschichtdicke im Bereich der Cu-Skintiefe lag. In den  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-Spektren war die Schichtstruktur nicht sichtbar. Verglich man allerdings die theoretisch berechneten Nutationsspektren des Kupfer-Platin- und des Kupfer-Aluminium-Systems vor der Faltung mit einer 10 kHz Lorentz-Linie, so waren einzelne Metallschichten jedoch deutlich erkennbar. Beide Mehrschichtsysteme verfügten über jeweils drei Kupferschichten mit einer durchschnittlichen Dicke bis zu  $1,0\ \mu\text{m}$ , die im Falle des Kupfer-Platin-Systems von zwei ca.  $0,6\ \mu\text{m}$  dünnen Platinschichten sowie einer Silberschicht und im Falle des Kupfer-Aluminium-Systems von drei ca.  $0,4\ \mu\text{m}$  dicken Aluminiumschichten sowie einer Silberschicht abgeschirmt wurden. Auffällig war bei allen drei Mehrschichtsystemen, dass die Faltung die einzelnen Schichten so sehr „verschmierte“, so dass nur noch ein einziges schmales Nutationssignal übrig blieb, da die einzelnen Schichten zu dünn waren. Ein Vergleich der  $^{63}\text{Cu}$ -

---

SEEING-NMR-Spektren des fünfschichtigen Kupfer-Platin-, des sechsschichtigen Kupfer-Titan- und des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems zeigt, dass die gemessenen  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektren eine viel größere Linienbreite sowie eine breite Verteilung der Nutationsfrequenzen als die theoretisch berechneten Nutationsspektren aufweisen. Auch diese Linienverbreiterungen ließen sich mit Gitterstörungen erklären, die über „quadrupolar nutation“ hervorgerufen wurden. Ein weiterer Aspekt war, dass alle mit dem  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR gemessenen mehrschichtigen Metallsysteme bei sehr niedrigen Nutationsfrequenzen auffällige Signale aufwiesen. Ein Vergleich des  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrums des NMR-Probenkopfes mit den Nutationsspektren des siebenschichtigen Kupfer-Aluminium-Systems zeigte, dass diese Kupfersignale im Bereich von 0 bis ca. 20 kHz eindeutig auf Blindsignale des Probenkopfes zurückzuführen waren. Weiterhin ist auffallend, dass das gemessene sowie theoretisch berechnete  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Kupfer-Aluminium-Systems deutlich besser übereinstimmte als das  $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum und hierbei nur im Bereich höherer Nutationsfrequenzen geringe Abweichungen auftreten.

Weiterhin wurde der Einfluss von Feldinhomogenitäten der NMR-Spule anhand von zylindrischen Proben in Form von Aluminium- und Kupferdrähten auf das SEEING-NMR-Spektrum mit Hilfe dreier Modelle diskutiert. Ein Vergleich der theoretisch berechneten und gefalteten Nutationsspektren mit den dazugehörig gemessenen Nutationsspektren zeigte, dass die Spektren des Modells „Spirale“, das die NMR-Spule als spiralförmig aufgebaut und mit real gemessenen Abständen zwischen den einzelnen Windungen der NMR-Spule betrachtete, den gemessenen Nutationsspektren am besten entsprachen und die vorhandenen, geringfügigen Abweichungen auf der nicht konstanten Signalintensität des Spektrometers basierten.

In Metallkugeln hängt die Feldverteilung von allen drei Raumkoordinaten ab. Da sich die Formel zur Berechnung der Feldverteilung als numerisch instabil für sehr kleine und sehr große Kugeln erwies, wurden für diese Grenzfälle asymptotische Ausdrücke hergeleitet. Für die in dieser Arbeit verwendeten Partikel wurde daher unterschieden in „kleine“ (Kugelradius ist kleiner als die Skintiefe), „mittlere“ (Kugelradius liegt ungefähr in der Größenordnung der Skintiefe) und „große“ Kugeln (Kugelradius ist viel größer als die Skintiefe). Als Untersuchungsmaterial dienten Aluminium- und Kupferpulver, die sich aus vielen unterschiedlich großen Teilchen zusammensetzten. Da mit dem SEEING-NMR keine Einzelpartikel untersuchbar waren, wurde automatisch über die Anzahl der Kugeln gemittelt, die sich in der jeweiligen Probenmenge befanden. Deshalb wurde eine Partikelgrößenverteilung dieser Pulver bestimmt, mit deren Hilfe dann die theoretisch berechneten Nutationsspektren ermittelt wurden. Das gemessene sowie theoretisch berechnete  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Aluminiumpulvers, das zum größten Teil aus Teilchen mit einem Durchmesser von  $55\ \mu\text{m}$  bestand, stimmte gut überein. Bei den wesentlich kleineren Teilchen waren die gemessenen

Nutationsspektren sehr viel breiter als die theoretisch berechneten, was wiederum auf eine größere Anzahl von Gitterdefekten aufgrund von „quadrupolar nutation“ schließen ließ.

Im Gegensatz zu den reinen Metallkugeln konnten an den legierten Metallpulvern, den beiden NiCrAl-Pulver, keine verwertbaren  $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messungen durchgeführt werden, da diese Pulver in ihrer erhältlichen Form schon oxidiert waren. Hier konnten nur eindimensionale  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden, die zeigten, dass die NiCrAl-Proben einen unterschiedlich starken Aluminiumoxidanteil enthielten, was mit entsprechenden Vergleichsmessungen überprüft wurde.

Im Allgemeinen konnte gezeigt werden, dass die SEEING-NMR eine Methode zur Messung der unterschiedlichen geometrischen Metallkörper ist und dass sie die bekannten Vorteile der NMR-Spektroskopie, wie z.B. die hohe Selektivität, Empfindlichkeit gegenüber physikalischen Eigenschaften und Zerstörungsfreiheit, verknüpft. Durch die umfangreichen theoretischen Berechnungen konnten alle Messungen weitestgehend verifiziert werden. Folglich kann diese Methode auch zur Bestimmung von Korngrenzen angewendet werden. Man darf in diesem Gebiet für die nahe Zukunft interessante Ergebnisse erwarten.

# Literaturverzeichnis

- [ABH<sup>+</sup>77] E.R. Andrew, P.A. Bottomley, W.S. Hinshaw, G.N. Holland, W.S. Moore und C. Simaraj. NMR Images by the Multiple Sensitive Point Method: Application to Larger Biological Systems. *Physics in medicine and biology*, 22, No. 5:971–974, 1977.
- [Abr94] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [BB94] P. Blümer und B. Blümich. NMR Imaging of Solids. In *NMR Basic Principles and Progress, Solid-State NMR I: Methods, Volume 30*, Seiten 211–277. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [BHL95] W. Baumann und B. Herberg-Liedtke. *Chemikalien in der Metallbearbeitung, Daten und Fakten zum Umweltschutz*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [BHM<sup>+</sup>88] R.W. Brown, E.M. Haacke, M.A. Martens, J.L. Patrick und F.R. Zypman. A Layer Model for RF Penetration, Heating and Screening in NMR. *Physical Review*, 80:225–247, 1988.
- [BHP46] F. Bloch, W.W. Hansen und M. Packard. The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review*, 70:474–485, 1946.
- [Blo46] F. Bloch. Nuclear Induction. *Physical Review*, 70:460–474, 1946.
- [Blo49] N. Bloembergen. Nuclear Magnetic Relaxation in Metallic Copper. *Physica*, 15, No. 5-6:588–592, 1949.
- [Bor85] M. Born. *Optik, Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- [BR53] N. Bloembergen und T.J. Rowland. On the Nuclear Magnetic Resonance in Metals and Alloys. *Acta Metallurgica*, 1:731–746, 1953.
- [BS87] L. Bergmann und C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Volume II, Elektrizität und Magnetismus*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1987.

- [Can94] D. Canet. *NMR-Konzepte und Methoden*. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [CMG86] G.C. Chingas, J.B. Miller und A.N. Garroway. NMR Images of Solids. *Journal of Magnetic Resonance*, 66:530–535, 1986.
- [Cor92] D.G. Cory. Solid State NMR Imaging. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 24*, Seiten 87–180. Academic Press, Harcourt Brace Janovich, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, 1992.
- [D'A83] D'AnsLax, Hrsg. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Volume 2*. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1983.
- [DBJ79] D.E. Demco, M. Bogdan und L. Jakab. Amplitude and Phase of the Free Induction Decay in Cylindrical Conductor. *Revue Roumaine de Physique*, 24, No. 5:699–704, 1979.
- [DBM79] D.E. Demco, M. Bogdan und G.H. Mihailescu. Free Induction Decay for a Spherical Conductor. *Revue Roumaine de Physique*, 24, No. 5:487–492, 1979.
- [Deb09] P. Debye. Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material. *Annalen der Physik*, 30:59–136, 1909.
- [DK75] K. Dransfeld und P. Kienle. *Elektrodynamik Physik, Volume 2*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1975.
- [EBW88] R.R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun. *Principles of Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. International Series of Monographs on Chemistry 14, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [ES66] L. Ebert und G. Seifert. *Kernresonanz im Festkörper*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1966.
- [FB71] T.C. Farrar und E.D. Becker. *Pulse and Fourier Transform NMR*. Academic Press, Inc., London, 1971.
- [FR81] E. Fokushima und S.B.W. Roeder. *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1981.
- [Gei98] T. Geilke. Möglichkeiten der Miniaturisierung der NMR für in-situ Anwendungen. Dissertation, Universität Dortmund, 1998.
- [GJ92] A. Guinier und R. Jullien. *Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992.

- 
- [GK88] J. Gmehling und B. Kolbe. *Thermodynamik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1988.
- [GR80] I.S. Gradshteyn und I.M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series, and Products*. Academic Press, Inc., Orlando, San Diego, New York, London, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo, 1980.
- [Gre81] G.S. Greschner. *Maxwellgleichungen: Das elektromagnetische Feld in Physik und Chemie, Volume I-III*. Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, 1981.
- [Hae87] R.A. Haefer. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil 1: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987.
- [Har83] R.K. Harris. *Nuclear Resonance Spectroscopy*. Pitman Publishing, Inc., London, 1983.
- [Hes94] K. Hesse. Untersuchung zur Optimierung von NMR-Imaging-Verfahren zur orts aufgelösten Mikroanalytik an Festkörpern. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1994.
- [HL79] D.I. Hoult und P.C. Lauterbur. The Sensitivity of the Zeugmatographic Experiment Involving Human Samples. *Journal of Magnetic Resonance*, 34:425–433, 1979.
- [Hou79] D.I. Hoult. Rotating Frame Zeugmatography. *Journal of Magnetic Resonance*, 33:183–197, 1979.
- [HTHM83] D.O. Hummel, G. Trafara und K. Holland-Moritz. *Physikalische Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1983.
- [Kad59] H. Kaden. *Wirbelströme in der Nachrichtentechnik*. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959.
- [KKM72] D. Kotzur, O. Kanert und M. Mehring. Influence of the Skineffect on the Amplitude and Phase of Pulsed NMR Signals in Metals. In *Proceedings of the 17th Colloque Ampere (Turku72)*, Seiten 322–325, 1972.
- [KKM73] D. Kotzur, O. Kanert und M. Mehring. Amplitude and Phase of Spin-Echo Signals in Bulk Metals. *Zeitschrift für Naturforschung*, 28a:1607–1612, 1973.
- [Kne82] F.K. Kneubühl. *Repetitorium der Physik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1982.

- [Kni49] W.D. Knight. Nuclear Magnetic Resonance Shift in Metals. *Physical Review*, 76:1259–1260, 1949.
- [Kni56] W.D. Knight. Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals. In *Solid State Physics, Volume 2*, Seiten 93–136. Academic Press, New York, 1956.
- [Kor50] J. Korringa. Nuclear Magnetic Relaxation and Resonance Line Shift in Metals. *Physica XVI*, no. 7-8:601–610, 1950.
- [Kra84] J.D. Kraus. *Electromagnetics*. McGraw-Hill, Inc., Singapore, 1984.
- [KTH50] W.D. Knight, C.H. Townes und C. Herring. The Effect of Electronic Paramagnetism on Nuclear Magnetic Resonance Frequencies in Metals. *Physical Review*, 77:852–853, 1950.
- [KWE75] A. Kumar, D. Welti und R.R. Ernst. NMR Fourier Zeugmatography. *Journal of Magnetic Resonance*, 18:69–83, 1975.
- [Lau73] P.C. Lauterbur. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature (London)*, 242:190–191, 1973.
- [Lau74] P.C. Lauterbur. Magnetic Resonance Zeugmatography. *Pure and Applied Chemistry*, 40:149–157, 1974.
- [LL70] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Volume 3, Quantenmechanik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1970.
- [Lor90] L. Lorenz. Lysbevaegelsen i og uden for en haf plane lysblger belyst Kulge. *Vidensk. Selk. Skr.*, 6:1–62, 1890.
- [MEBC91] P. Maffei, K. Elbayed, J. Brondeau und D. Canet. Slice Selection in NMR Imaging by Use of the B1 Gradient along the Axial Direction of a Saddle-Shaped Coil. *Journal of Magnetic Resonance*, 95:382–386, 1991.
- [Mer94] T. Merkel. *Taschenbuch der Werkstoffe*. Fachbuchverlag, Leipzig - Köln, 1994.
- [MG68] H. Meinke und F.W. Gundlach. *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*. Springer-Verlag, Berlin, 1968.
- [MG73] P. Mansfield und P.K. Grannell. NMR „Diffraction“ in Solids ? *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6:L422–L426, 1973.
- [MG89] J.B. Miller und A.N. Garroway. Carbon-13 Refocused Gradient Imaging of Solids. *Journal of Magnetic Resonance*, 85:255–264, 1989.

- 
- [Mie08] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen. *Annalen der Physik*, 25:377–445, 1908.
- [Mil98] J.B. Miller. NMR Imaging of Materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 33:273–308, 1998.
- [MKK72] M. Mehring, D. Kotzur und O. Kanert. Influence of the Skin Effect on the Bloch Decay in Metals. *Physica status solidi B*, 53:K25–K28, 1972.
- [Neu90] G. Neue. Seeing Microscopic Details within Conductive Samples. *Bruker Report*, 2:25–28, 1990.
- [Nog96] J.H. Noggle. *Physical Chemistry*. Harper Collins College Publishers, New York, 1996.
- [Nor52] R.E. Norberg. Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen Absorbed into Palladium Wires. *Physical Review*, 86, No. 5:745–752, 1952.
- [NSD94] G. Neue, U. Skibbe und C. Dybowski. Solid-State NMR as an Analytical Technique Offering Spatially Resolved Chemical Information. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349:112–116, 1994.
- [PE91] G. Petzow und G. Effenberg. *Ternary Alloys – A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Volume 4*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1991.
- [PTP46] E.M. Purcell, H.C. Torrey und R.V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69:37–38, 1946.
- [Rab37] I.I. Rabi. Space Quantization in a Gyating Magnetic Field. *Physical Review*, 51:652–654, 1937.
- [RF99] H. Römp und J. Falbe. *CD Römpp-Lexikon Chemie A-Z, Version 2.0*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999.
- [RV85] S. Reich und A.J. Vega. Skin Depth Measurement in Thin Metal Films by Pulse Nuclear-Magnetic-Resonance Nutation Technique. *Journal of Applied Physics*, 58, No. 7:2759–2760, 1985.
- [RYS92] D. Rugar, C.S. Yannoni und J.A. Sidles. Mechanical Detection of Magnetic Resonance. *Nature (London)*, 360:563–566, 1992.
- [RZH<sup>+</sup>94] D. Rugar, O. Zügar, S. Hoen, C.S. Yannoni, H.M. Vieth und R.D. Kendrick. Force Detection of Nuclear Magnetic Resonance. *Science*, 264:1560–1563, 1994.

- [SAS88] A.A. Samoilenko, D. Yu. Artemov und L.A. Sibeldina. Formation of Sensitive Layer in Experiments on NMR Subsurface Imaging of Solids. *JETP Letters, American Institute of Physics*, 47:417–419, 1988.
- [Sha76] D. Shaw. *Fourier Transform NMR Spectroscopy*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [Sid91] J.A. Sidles. Non Inductive Detektion of Single-Proton Magnetic Resonance. *Japanese Journal of Applied Physics Letters*, 58:2854–2856, 1991.
- [Ski89] U. Skibbe. Untersuchungen zur Anwendung der NMR auf Grenzflächen elektrisch leitender Materialien. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1989.
- [Ski92] U. Skibbe. NMR-Mikroskopie an Metallen, Metallschichten und Hochtemperatursupraleitern mit Auflösung im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich. Dissertation, Universität Dortmund, 1992.
- [SL83a] A. Samoson und E. Lippmaa. Central Transition NMR Excitation Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *Chemical Physics Letters*, 100, No. 3:205–208, 1983.
- [SL83b] A. Samoson und E. Lippmaa. Excitation Phenomena and Line Intensities in High-Resolution NMR Powder Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *Physical Review B*, 28, No. 11:6567–6570, 1983.
- [SL88] A. Samoson und E. Lippmaa. 2D NMR Nutation Spectroscopy in Solids. *Journal of Magnetic Resonance*, 79:255–268, 1988.
- [Sli90] C.P. Slichter. *Prinziples of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [SM84] N.M. Szeverenyi und G.E. Maciel. NMR Spin Imaging of Magnetically Dilute Nuclei in the Solid State. *Journal of Magnetic Resonance*, 60:460–466, 1984.
- [Spi78] H.W. Spiess. Dynamic NMR Spectroscopy. In *NMR Basic Principles and Progress, Volume 15*. Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [SW84] B.H. Suits und D. White. NMR Imaging in Solids. *Solid State Communications*, 50:291–295, 1984.
- [SW96] H.-D. Steffens und J. Wilden. *Moderne Beschichtungsverfahren*. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1996.

- [SW97] G. Schatz und A. Weidinger. *Nucleare Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1997.
- [Wed85] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
- [Wil89] J. Wilden. Pseudolegierungen auf MCrAlY-Basis zum Bauteilschutz Beschichtungsmöglichkeiten und Schichteigenschaften. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1989.
- [WIN96] DERIVE FOR WINDOWS. Version 4.04. Soft Warehouse, inc., 1996.
- [WN98] R. Winter und F. Noll. *Methoden der Biophysikalischen Chemie*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1998.
- [Wol68] I. Wolff. *Grundlagen und Anwendungen der Maxwell'schen Theorie I*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1968.
- [Wol70] I. Wolff. *Grundlagen und Anwendungen der Maxwell'schen Theorie II*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1970.
- [WRK93] K. Woelk, J.W. Rathke und R.J. Klingler. Rotating-Frame NMR Microscopy Using Toroid Cavity Detectors. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 105:113–116, 1993.



# Tabellenverzeichnis

2.1. Al- und Cu-Parameter zur Berechnung der Skintiefe . . . . .	13
3.1. Abstände der einzelnen Windungen in der NMR-Spule . . . . .	43
4.1. Abmessungen der Al- und Cu-Folien sowie des Cu-Blechtes . . . . .	47
4.2. PVD-Einstellungsparameter des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems . . .	52
4.3. PVD-Einstellungsparameter des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems . .	53
4.4. PVD-Einstellungsparameter des siebenschichtigen Cu-Al-Systems . .	55
4.5. Abmessungen der Al- und Cu-Drähte . . . . .	55
4.6. Abmessungen der Al- und Cu-Pulver . . . . .	59
5.1. Zuordnung der Pulslängen an Drehwinkel und Integralwerte . . . .	74
5.2. Molare Wärmekapazitäten von Al und Cu . . . . .	75
5.3. Einstein- und Debye-Temperaturen von Al und Cu . . . . .	76
5.4. Parameter zur Berechnung der Temperaturerhöhung . . . . .	78
5.5. Probenpositionen der Folien in der NMR-Spule . . . . .	79
5.6. Probenpositionen der Mehrschichtproben in der NMR-Spule . . . .	85
5.7. Probenpositionen der Drähte in der NMR-Spule . . . . .	86
5.8. Probenpositionen der Pulverproben in der NMR-Spule . . . . .	91
6.1. Theoretische Intensitätsmaxima der Kugeln . . . . .	120
6.2. Partikelgrößen der Al- und Cu-Pulver . . . . .	128
A.1. Eingestellte Parameter am MSL 400 Spektrometer . . . . .	160
A.2. Gemessene und berechnete Intensitäten . . . . .	161
A.3. Gemessene Spannung des HF-Pulses . . . . .	166
A.4. Beispiel für vorgegebene Drehwinkel . . . . .	167

A.5. VD-Liste für alle SEEING-NMR Messungen . . . . .	168
A.6. Gemessene Temperaturerhöhung beim SEEING-NMR . . . . .	169
A.7. Programm zur Messdatenerfassung . . . . .	170
B.1. Aufbau des Programms der „dünnen“ Folie . . . . .	172
B.2. Quelltext des Programms der „dicken“ Folie . . . . .	173
B.3. Parameter des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems . . . . .	175
B.4. Koeffizienten des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems . . . . .	175
B.5. Parameter des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems . . . . .	176
B.6. Koeffizienten des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems . . . . .	176
B.7. Parameter des siebenschichtigen Cu-Al-Systems . . . . .	177
B.8. Koeffizienten des siebenschichtigen Cu-Al-Systems . . . . .	177
B.9. Aufbau des Programms der Mehrschichtsysteme . . . . .	178
B.10. Quelltext des Programms „Ring 1“ für die Drähte . . . . .	181
B.11. Quelltext des Programms „Ring 2“ für die Drähte . . . . .	183
B.12. Quelltext des Programms „Spirale“ für die Drähte . . . . .	185
B.13. Aufbau des Programms der Kugeln . . . . .	188

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufspaltung der Energieniveaus in einem Magnetfeld . . . . .	6
2.2. Ensemble präzedierender Protonen ( $I = 1/2$ ) . . . . .	7
2.3. <b>Free Induction Decay</b> - FID . . . . .	10
2.4. Abhängigkeit der Nutationsfrequenz vom Verhältnis $ \omega_Q /\omega_L$ . . . . .	15
2.5. Prinzipskizze der SEEING-NMR . . . . .	16
3.1. Positionierung der Folie in der HF-Spule . . . . .	23
3.2. Positionierung des zweischichtigen Systems in der HF-Spule . . . . .	26
3.3. Positionierung des fünfschichtigen Systems in der HF-Spule . . . . .	28
3.4. Positionierung des sechsschichtigen Systems in der HF-Spule . . . . .	30
3.5. Positionierung des siebenschichtigen Systems in der HF-Spule . . . . .	33
3.6. Positionierung des Drahtes in der HF-Spule . . . . .	35
3.7. Positionierung der Kugel in der HF-Spule . . . . .	38
4.1. REM der Al-Folie (alfo) . . . . .	46
4.2. REM der Cu-Folie (cufo) . . . . .	47
4.3. REM des $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$ -Mehrschichtsystems . . . . .	50
4.4. REM des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems . . . . .	51
4.5. Kupfereinschlüsse des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems I . . . . .	51
4.6. Kupfereinschlüsse des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems II . . . . .	52
4.7. REM des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems . . . . .	53
4.8. REM des siebenschichtigen Cu-Al-systems . . . . .	54
4.9. REM des Al-Pulvers (alpu1) . . . . .	56
4.10. REM des Al-Pulvers (alpu2) . . . . .	57
4.11. REM des Cu-Pulvers (cupu1) . . . . .	57

4.12. REM des Cu-Pulvers (cupu2) . . . . .	58
4.13. Einzelne Cu-Partikel (cupu2) . . . . .	58
4.14. 3D-Phasendiagramm des Systems Al-Cr-Ni . . . . .	60
4.15. 2D-Phasendiagramm des Systems Al-Cr-Ni . . . . .	60
4.16. REM des NiCrAl(a)-Pulvers . . . . .	61
4.17. REM des NiCrAl(b)-Pulvers . . . . .	61
5.1. Probenkopfeinsatz mit Silberdrahtspule . . . . .	63
5.2. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum einer versilberten Kupferspule	64
5.3. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Leerspektrum einer reinen Silberspule . . . .	64
5.4. $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messung der Al-Folie (3.-8. Spulenwindung) .	68
5.5. Nutationsspektren der Al-Folie an diversen Spulenpositionen . . .	69
5.6. Darstellung des Intensitätsverlaufes der NMR-Spule . . . . .	69
5.7. Mit unterschiedlicher Gainstärke gemessene Nutationsspektren . .	70
5.8. Nutationsverhalten der $\text{AlCl}_3$ -Lösung . . . . .	72
5.9. Darstellung der gemessenen Spannung des HF-Pulses . . . . .	72
5.10. Abhängigkeit der Integralwerte von den Drehwinkeln . . . . .	73
5.11. Darstellung des Temperaturverhaltens beim SEEING-NMR . . . . .	78
5.12. Positionsskizze der Al-Folie (alfo) in der NMR-Spule . . . . .	80
5.13. $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Al-Folie (alfo) . . . . .	81
5.14. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum der Cu-Folie (cufo) . . . . .	81
5.15. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Blechtes (cubl) . . . . .	82
5.16. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Ti-Systems . . . . .	83
5.17. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Pt-Systems . . . . .	83
5.18. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Messung des Cu-Al-Systems . . . . .	84
5.19. $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Messung des Cu-Al-Systems . . . . .	84
5.20. $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Al-Drahtes (aldr) . . . . .	86
5.21. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Drahtes (cudr1) . . . . .	87
5.22. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Drahtes (cudr2) . . . . .	87
5.23. REM des ausgehärteten Cu-Pulver (cupu2)-Epoxid-Gemisches . .	88
5.24. $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Al-Pulvers (alpu1) . . . . .	89
5.25. $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Al-Pulvers (alpu2) . . . . .	89

---

5.26. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Pulvers (cupu1) . . . . .	90
5.27. $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR-Spektrum des Cu-Pulvers (cupu2) . . . . .	90
5.28. $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum des NiCrAl-Pulvers (a) . . . . .	92
5.29. $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum des NiCrAl-Pulvers (b) . . . . .	93
6.1. Nutationsspektren der Al-Folie (alfo) . . . . .	96
6.2. Nutationsspektren der Cu-Folie (cufo) . . . . .	98
6.3. Nutationsspektren des Cu-Blechtes (cubl) . . . . .	98
6.4. Nutationsspektren des Cu-Ti-Systems . . . . .	101
6.5. Nutationsspektren des Cu-Pt-Systems . . . . .	101
6.6. Nutationsspektren des Cu-Al-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ -SEEING-NMR) . . .	103
6.7. Nutationsspektren des Cu-Al-Systems ( $^{27}\text{Al}$ -SEEING-NMR) . . .	103
6.8. Theoretische Nutationsspektren des Cu-Pt-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ ) . . . .	105
6.9. Theoretische Nutationsspektren des Cu-Al-Systems ( $^{63}\text{Cu}$ ) . . . .	105
6.10. Nutationsspektrum des Cu-Al-Systems mit Leermessung ( $^{63}\text{Cu}$ ) .	107
6.11. Nutationsspektren („Ring 1“) des Kupferdrahtes (cudr1) . . . . .	109
6.12. Nutationsspektren („Ring 1“) des Aluminiumdrahtes (aldr) . . . .	109
6.13. Nutationsspektren („Ring 1“) des Kupferdrahtes (cudr2) . . . . .	110
6.14. Nutationsspektren („Ring 2“) des Kupferdrahtes (cudr1) . . . . .	111
6.15. Nutationsspektren („Ring 2“) des Aluminiumdrahtes (aldr) . . . .	111
6.16. Nutationsspektren („Ring 2“) des Kupferdrahtes (cudr2) . . . . .	112
6.17. Nutationsspektren („Spirale“) des Kupferdrahtes (cudr1) . . . . .	113
6.18. Nutationsspektren („Spirale“) des Aluminiumdrahtes (aldr) . . . .	114
6.19. Nutationsspektren („Spirale“) des Kupferdrahtes (cudr2) . . . . .	114
6.20. Nutationsspektren der Al-Pulver (alpu1) und (alpu2) . . . . .	117
6.21. Nutationsspektren der Cu-Pulver (cupu1) und (cupu2) . . . . .	117
6.22. Lage des Intensitätsmaximums . . . . .	120
6.23. Nutationsspektrum für $0,2\ \mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	121
6.24. Nutationsspektrum für $18\ \mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	121
6.25. Nutationsspektrum für $20\ \mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	122
6.26. Nutationsspektrum für $30\ \mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	122
6.27. Nutationsspektrum für $40\ \mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	123

6.28. Nutationsspektrum für 60 $\mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	123
6.29. Nutationsspektrum für 80 $\mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	124
6.30. Nutationsspektrum für 100 $\mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	124
6.31. Nutationsspektrum für 1000 $\mu\text{m}$ Kugeldurchmesser . . . . .	125
6.32. Nutationsspektren des Al-Pulvers (alpu1) . . . . .	126
6.33. Nutationsspektren des Al-Pulvers (alpu2) . . . . .	126
6.34. Nutationsspektren des Cu-Pulvers (cupu1) . . . . .	127
6.35. Nutationsspektren des Cu-Pulvers (cupu2) . . . . .	127
B.1. Skizze zum Gesetz von Biot-Savart . . . . .	192

# Symbole und Abkürzungen

$A, A_i, A_{ij}$ :	Koeffizienten
$\vec{B}$ :	magnetische Induktion/Flußdichte, Magnetfeld
$B_0$ :	z-Komponente des extern angelegten Magnetfeldes
$B_1$ :	extern angelegtes Magnetfeld
$B_{10}$ :	Magnetfeld an der Oberfläche der Probe
$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ :	magnetische Verschiebungsstromdichte
$C, C_i$ :	dimensionslose Konstante
$C_P$ :	Wärmekapazität
$c_P$ :	molare Wärmekapazität
$D$ :	Dichte
$\vec{D}$ :	elektrische Verschiebung
$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ :	elektrische Verschiebungsstromdichte
$E, E_m$ :	Energiewerte
$\bar{E}$ :	mittlerer Energiewert
$\vec{E}$ :	elektrischer Feldvektor, elektrisches Feld
$\Delta E$ :	Abstand benachbarter Energieniveaus
$e$ :	elektrische Elementarladung
$\mathcal{F}$ :	Fouriertransformation
$f(r)$ :	Funktion
$G$ :	Gainstärke
$\vec{G}$ :	Gradient
$g(r)$ :	Funktion
$\vec{H}$ :	magnetischer Feldvektor, magnetisches Feld
$\hat{H}$ :	Hamilton-Operator
$\hat{H}_K$ :	Hamilton-Operator der Knight-Verschiebung

$\hat{H}_Q$ :	Hamilton-Operator der Kernquadrupolwechselwirkung
$\hat{H}_Z$ :	Hamilton-Operator der Zeeman-Wechselwirkung
$h$ :	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$ :	durch $2\pi$ dividierte Plancksche Wirkungsquantum
$h(kr)$ :	Funktion
$\partial h$ :	molaren Enthalpie
$I$ :	Kernspinquantenzahl
$\vec{I}$ :	Kernspinvektor
$\hat{I}, \hat{I}_z$ :	Kernspinoperatoren
$ Im\rangle$ :	Eigenfunktion zur Beschreibung der Spinzustände
$I$ :	Intensität
$I_0$ :	genormte Intensität
$I_{max}$ :	maximale Intensität
$I_{nl}$ :	Integralwerte der numerischen Integration
$II$ :	Quadrant des 2D-Spektrums
$IR$ :	Quadrant des 2D-Spektrums
$\Im$ :	Imaginärteil der komplexen Zahl
$i$ :	imaginäre Zahl
$\vec{J}$ :	elektrische Stromdichte, Stromstärke
$\vec{J}_0$ :	Bessel-Funktion nullter Ordnung
$\vec{J}_{\frac{1}{2}}$ :	Bessel-Funktion mit halbzahligen Index
$\vec{j}$ :	lineare Dichte des freien elektrischen Stromes
$K$ :	Knight-Verschiebung
$\check{K}$ :	Konstante
$k$ :	Wirbelstromkonstante
$\bar{k}$ :	Wellenzahl
$k_B$ :	Boltzmann-Konstante
$\check{L}$ :	Konstante
$M$ :	Atommasse
$\check{M}$ :	Konstante
$\vec{M}$ :	makroskopisches magnetisches Moment

$\vec{M}_N$ :	Ensemble präzedierender Protonen ( $I = 1/2$ ) mit einer statistisch verteilten Phase ( $\Delta N$ ), die makroskopisch einem magnetischen Moment entspricht
$M_0$ :	Gleichgewichtsmagnetisierung, makroskopische Magnetisierung
$m, m_I$ :	magnetische Quantenzahl
$m_P$ :	Gewicht der Probe
$\check{N}$ :	Konstante
$N_{i,j}$ :	numerische Spindichte, Anzahl der Kerne pro Volumeneinheit
$n$ :	Molzahl
$\vec{n}$ :	Einheitsvektor in Richtung der Flächennormalen
$\check{O}$ :	Konstante
$\check{P}$ :	Konstante
$P$ :	Feldpunkt
$Q$ :	Quadrupolwechselwirkung
$\check{Q}$ :	Konstante
$\underline{Q}$ :	Wärmemenge
$\underline{Q}_{mP}$ :	Wärmemenge des Schwingkreises mit Probe
$\underline{Q}_{oP}$ :	Wärmemenge des Schwingkreises ohne Probe
$\Delta \underline{Q}$ :	Differenz der Wärmemenge
$q$ :	Ladung
$R$ :	Dicke der dreidimensionalen Folie
$R_{iG}$ :	ideale Gaskonstante
$R_{mP}$ :	Widerstand des Probenkopfes mit Probe
$R_{oP}$ :	Widerstand des Probenkopfes ohne Probe
$RR$ :	Quadrant des 2D-Spektrums
$RI$ :	Quadrant des 2D-Spektrums
$\Re$ :	Realteil der komplexen Zahl
$\Delta R$ :	Differenz der Widerstände
$\vec{r}$ :	Ortsvektor
$r_D$ :	Drahradius
$r_K$ :	Kugelradius

## SYMBOLS UND ABKÜRZUNGEN

---

$r, \varphi, z$ :	Zylinderkoordinaten
$r, \theta, \varphi$ :	Kugelkoordinaten
$S$ :	dünner Draht
$S(\omega_1, \omega_2)$ :	frequenzabhängiges Signal
$s(t_1, t_2)$ :	zeitabhängiges Signal
$T$ :	absolute Temperatur der Probe
$T_1$ :	Spin-Gitter-Relaxation
$T_2$ :	Spin-Spin-Relaxation
$T_2^*$ :	Spin-Spin-Relaxation, die Magnetfeldinhomogenitäten berücksichtigt
$t$ :	Zeit
$\vec{t}$ :	Einheitsvektor parallel zur Oberfläche
$t_P$ :	Zeit während des $x$ -Pulses
$t_{2P}$ :	Zeit nach dem $x$ -Pulse
$\Delta t$ :	Zeitintervall, um das der $x$ -Puls verlängert wird
$U$ :	Spannung
$U_k$ :	mittlere kinetische Energie eines Atoms
$u_k$ :	mittlere kinetische Energie eines Mols
$V$ :	Volumen
$V_{i,j}$ :	Feldgradiententensor
$W$ :	dimensionsloser Rückwirkungs faktor
$w$ :	Anzahl der Spulenwindungen
$X_0$ :	skalares Potential
$X_W$ :	Rückwirkungspotential
$x$ :	x-Koordinate
$x$ :	Probenlänge
$x_0$ :	Radius der HF-Spule
$x, y, z$ :	kartesische Koordinaten
$y$ :	y-Koordinate
$Z$ :	Zeeman-Wechselwirkung
$z$ :	z-Koordinate
$\underline{z}$ :	komplexe Zahl

$\alpha$ :	Konstante
$\beta$ :	Konstante
$\Gamma$ :	Gammafunktion
$\gamma_I$ :	gyromagnetisches Verhältnis eines Kerns
$\Delta$ :	Laplacescher Differentialoperator
$\delta$ :	Skintiefe
$\varepsilon$ :	Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_L$ :	Dielektrizitätskonstante für Luft
$\varepsilon_{Me}$ :	Dielektrizitätskonstante der Metallfolie
$\zeta$ :	Konstante
$\eta$ :	Asymmetrieparameter
$\Theta_E$ :	Einstein-Temperatur
$\theta$ :	Impuls-/Nutationswinkel
$\mu$ :	Permeabilitätskonstante
$\vec{\mu}$ :	magnetisches Moment
$\mu_0$ :	magnetische Feldkonstante des Vakuums
$\mu_r$ :	relative Permeabilität
$\nu$ :	Frequenz
$\nu_0$ :	Larmor-Frequenz nach A. Abragam
$\nu_N(\tau)$ :	Nutationsfrequenz
$\nu_{max}$ :	maximale Nutationsfrequenz
$\Delta \nu$ :	Frequenzverschiebung
$\rho$ :	Spulenradius nach Biot-Savart
$\rho(\vec{r})$ :	Spindichte
$\vec{\rho}$ :	Ortsvektor
$\rho^*$ :	spezifischer Widerstand ( $1/\sigma$ )
$\varrho$ :	elektrische Raumladungsdichte
$\varrho_F$ :	Flächendichte freier elektrischer Ladung
$\sigma$ :	spezifische Leitfähigkeit
$\sigma_L$ :	spezifische Leitfähigkeit für Luft
$\sigma_{Me}$ :	spezifische Leitfähigkeit der Metallfolie
$\tau$ :	Abstand von der Oberfläche ins Metall hinein

## SYMBOLS UND ABKÜRZUNGEN

---

$\chi_m$ :	magnetische Suszeptibilität
$\chi_p$ :	Massensuszeptibilität
$\langle  \psi_k(0) ^2 \rangle_F$ :	Leitungselektronendichte am Kernort
$\omega$ :	Resonanzfrequenz
$\omega_0$ :	Larmor-Frequenz, Resonanzfrequenz
$\omega_L$ :	Larmor-Frequenz nach A. Samoson und E. Lippmaa
$\omega_N$ :	Nutationsfrequenz
$\omega_Q$ :	Quadrupolfrequenz
$\Delta\omega$ :	Frequenzverschiebung
$\vec{\nabla}$ :	Nabla-Operator
<i>div</i> :	<b>D</b> ivergenz
<i>EFG</i> :	<b>E</b> lektrischer <b>F</b> eldgradiententensor
<i>eq</i> :	Elektrischer Feldgradient
<i>ESR</i> :	<b>E</b> lectronic <b>S</b> pin <b>R</b> esonance
<i>FID</i> :	<b>F</b> ree <b>I</b> nduction <b>D</b> ecay
<i>HF</i> :	<b>H</b> ochfrequenz
<i>MRI</i> :	<b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance <b>I</b> maging
<i>NMR</i> :	<b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance
<i>REM</i> :	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
<i>RFI</i> :	<b>R</b> otating <b>F</b> rame <b>I</b> maging
<i>RFM</i> :	<b>R</b> otation <b>F</b> rame <b>M</b> icroscopy
<i>rot</i> :	<b>R</b> otation
<i>SEEING – NMR</i> :	<b>S</b> kin <b>E</b> ffect <b>E</b> nhanced <b>I</b> maging- <b>N</b> MR
<i>STRAFI</i> :	<b>S</b> tray <b>F</b> ield <b>I</b> maging

# Anhang



# A. Daten zum NMR-Spektrometer MSL 400

## A.1. Puls- und Automatisierungsprogramme

### NUTAKATI.AUM

; to be used with nutation.pc

; set D4 = 1  $\mu$ s

```
01 ZE          ; store zero data
02 WR # 1      ; ... as first FID
03 IF # 1      ; next
04 ZE          ; clear data
05 GO          ; acquire data
06 BC          ; baseline correction
07 LS          ; left shift
08 LS          ; left shift
09 LS          ; left shift
10 LS          ; left shift
11 WR # 1      ; save FID
12 IF # 1      ; next
13 I4          ; increment D4
14 IN = 4      ; loop NE times
15 EXIT
```

### NUTATION.PC

```
; pulse program for nutation 2D for quadrupolar nuclei
; see Samoson and Lippmaa Phys. Rev. B, 28, (1983), P. 6567
; and related brain note
; set SW1 so that IN = 1 - 5  $\mu$ s
; use QN, RPN
; sequence uses single detection in F1
; use NUTAKATI.AUM
; preset D4 = 1  $\mu$ s
```

PROT F1 XT

```
START,          D1
                D4          [F1 @ PLS1 RGATE]
                D3          [STA RGATE]
                D0
                ++PLS1
```

GOTO START

BEGIN LISTS

PLS1, +X, -X

RLS, +X, -X

END LISTS

### NUTAVD.AUM

; to be used with nutavd.pc

```
01 ZE          ;store zero data
02 WR # 1      ; ... as first FID
03 IF # 1      ; next
04 ZE          ; clear data
05 VD          ;
06 GO          ; acquire data
07 BC          ; baseline correction
08 LS          ; left shift
09 LS          ; left shift
10 LS          ; left shift
11 LS          ; left shift
12 WR # 1      ; save FID
13 IF # 1      ; next
14 IN = 4      ; loop NE times, NE = No. in VD-list
15 EXIT
```

**NUTAVD.PC**

; pulse program for nutation 2D for quadrupolar nuclei  
; see Samoson and Lippmaa Phys. Rev. B, 28, (1983), P. 6567  
; and related brain note  
; set SW1 so that IN = 1 - 5  $\mu$ s  
; use QN, RPN  
; sequence uses single detection in F1  
; use NUTAVD.AUM

PROT F1 XT

START,           VD           [F1 @ PLS1 RGATE]  
                  D3           [STA RGATE]  
                  D0  
                  ++PLS1

GOTO START  
BEGIN LISTS  
PLS1, +X, -X  
RLS, +X, -X  
END LISTS

**Tabelle A.1.:** Die wesentlichen Einstellungen am MSL 400 Spektrometer

Parameter	Bedeutung	Einstellung
1	Dimension in $y$ -Richtung (Nutation)	F1
2	Dimension in $x$ -Richtung (Präzession)	F2
AUM	Automatisierungsprogramm	
cx	Plotparameter in $x$ -Richtung	210 mm
cy	Plotparameter in $y$ -Richtung	150 mm
D0	Triggerzeit der Impulssequenz	200 ms
D1	Pulszeit	2,214 $\mu$ s
D3	Wartezeit	10 $\mu$ s
D4	Anfangs- und Endzeit der Inkremente	1 ... 64
DW	Verweilzeit zwischen der Aufnahme zweier Datenpunkte	0,2 $\mu$ s
GB1/2	Gauß-Verbreiterung in F1/F2	0
IN	Inkrementiert die NE-Zeiten	1 $\mu$ s
LB1	Linienverbreiterung in F1	10 kHz
LB2	Linienverbreiterung in F2	10 ... 30 kHz
MC2	Definition der Funktion nach der 2. FT	M
M	Magnitude-Spektrum	
NE	Anzahl der Experimente	64
NS	Anzahl der Einzelmessungen (Scans)	50 ... 3000
O1	Offset	probenabhängig
QN	Quadratur an	
RCPH	Receiver Phase	
RPN	Receiver Phase an	
RG	Receiver Gain	40
SF1/2	Spektrometerfrequenz in F1 = F2	106,020 MHz ( $^{63}\text{Cu}$ )
SF1/2	Spektrometerfrequenz in F1 = F2	104,262 MHz ( $^{27}\text{Al}$ )
SI1	Datensatzgröße in F1	256
SI2	Datensatzgröße in F2	4096
SR1	Spektrum-Referenz in F1/F2 = O1	probenabhängig
SW1	Spektrumbreite in F1 (SW/1/2DW)	500 kHz
SW2	Spektrumbreite in F2 (SW/1/2DW)	1000 kHz
TD1	Datenpunkte für FID in F1	64
TD2	Datenpunkte für FID in F2	4096
VD	Liste für die Pulslängen	siehe Tabelle A.5
WDW 1/2	2D Anzeige in F1/F2	G

## A.2. Messdaten zur Einstellung des Pulses

Tabelle A.2.: Gemessene und berechnete Intensitäten zur Einstellung der Pulslänge

Puls [ $\mu\text{s}$ ]	Mittelwert der Intensität	Anpassungs- werte	Differenz	Fehlerquadrat- berechnung
0,8	7,484	9,097	1,613	2,603
1,0	9,341	11,141	1,800	3,239
1,2	11,137	13,056	1,918	3,680
1,4	12,836	14,825	1,989	3,955
1,6	14,409	16,435	2,026	4,103
1,8	15,824	17,872	2,048	4,196
2,0	17,219	19,126	1,907	3,638
2,2	18,306	20,187	1,881	3,540
2,4	19,270	21,048	1,778	3,162
2,6	20,065	21,703	1,638	2,681
2,8	20,667	22,149	1,482	2,197
3,0	21,067	22,384	1,317	1,735
3,2	21,267	22,410	1,143	1,307
3,4	21,323	22,228	0,905	0,819
3,6	21,134	21,842	0,708	0,502
3,8	20,794	21,260	0,466	0,217
4,0	20,239	20,488	0,249	0,062
4,2	19,532	19,537	0,005	0,000
4,4	18,618	18,417	-0,201	0,040
4,6	17,560	17,141	-0,418	0,175
4,8	16,359	15,723	-0,636	0,404
5,0	14,995	14,178	-0,818	0,669
5,2	13,515	12,520	-0,994	0,988
5,4	11,876	10,769	-1,107	1,225
5,6	10,218	8,939	-1,279	1,635
5,8	8,440	7,051	-1,388	1,928
6,0	6,610	5,121	-1,488	2,215
6,2	4,713	3,169	-1,543	2,382
6,4	2,789	1,212	-1,576	2,484
6,6	0,867	-0,731	-1,597	2,552
6,8	-1,054	-2,642	-1,588	2,523
7,0	-2,946	-4,505	-1,559	2,431
7,2	-4,800	-6,303	-1,503	2,258

Fortsetzung auf der nächsten Seite

A. Daten zum NMR-Spektrometer MSL 400

<i>Fortsetzung von der vorherigen Seite</i>				
<b>Puls [<math>\mu</math>s]</b>	<b>Mittelwert der Intensität</b>	<b>Anpassungs- werte</b>	<b>Differenz</b>	<b>Fehlerquadrat- berechnung</b>
7,4	-6,587	-8,019	-1,432	2,050
7,6	-8,289	-9,639	-1,350	1,823
7,8	-9,965	-11,150	-1,185	1,405
8,0	-11,477	-12,538	-1,061	1,127
8,2	-12,928	-13,793	-0,864	0,747
8,4	-14,240	-14,904	-0,663	0,440
8,6	-15,363	-15,863	-0,500	0,250
8,8	-16,359	-16,663	-0,304	0,092
9,0	-17,214	-17,299	-0,085	0,007
9,2	-17,857	-17,766	0,090	0,008
9,4	-18,303	-18,064	0,239	0,057
9,6	-18,629	-18,191	0,438	0,192
9,8	-18,754	-18,147	0,606	0,367
10,0	-18,726	-17,937	0,789	0,622
10,2	-18,480	-17,563	0,917	0,841
10,4	-18,069	-17,032	1,037	1,076
10,6	-17,494	-16,350	1,145	1,310
10,8	-16,712	-15,525	1,186	1,408
11,0	-15,835	-14,567	1,268	1,608
11,2	-14,799	-13,487	1,312	1,721
11,4	-13,628	-12,296	1,332	1,775
11,6	-12,328	-11,006	1,321	1,746
11,8	-10,935	-9,631	1,304	1,701
12,0	-9,384	-8,184	1,200	1,440
12,2	-7,794	-6,680	1,114	1,240
12,4	-6,155	-5,134	1,022	1,044
12,6	-4,486	-3,559	0,926	0,858
12,8	-2,847	-1,972	0,875	0,765
13,0	-1,046	-0,387	0,659	0,434
13,2	0,685	1,182	0,497	0,247
13,4	2,377	2,720	0,343	0,118
13,6	4,063	4,213	0,150	0,022
13,8	5,613	5,648	0,035	0,001
14,0	7,089	7,013	-0,077	0,006
14,2	8,593	8,230	-0,298	0,089
14,4	10,061	9,484	-0,577	0,332
14,6	11,361	10,571	-0,790	0,624
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>				

A.2. Messdaten zur Einstellung des Pulses

<i>Fortsetzung von der vorherigen Seite</i>				
<b>Puls [<math>\mu</math>s]</b>	<b>Mittelwert der Intensität</b>	<b>Anpassungs- werte</b>	<b>Differenz</b>	<b>Fehlerquadrat- berechnung</b>
14,8	12,438	11,546	-0,893	0,797
15,0	13,450	12,406	-1,048	1,099
15,2	14,281	13,132	-1,149	1,321
15,4	14,943	13,731	-1,212	1,468
15,6	15,463	14,196	-1,268	1,607
15,8	15,857	14,523	-1,334	1,779
16,0	16,128	14,712	-1,415	2,003
16,2	16,207	14,763	-1,444	2,086
16,4	16,115	14,676	-1,438	2,069
16,6	15,919	14,455	-1,463	2,142
16,8	15,580	14,103	-1,477	2,182
17,0	15,101	13,625	-1,476	2,179
17,2	14,507	13,027	-1,480	2,190
17,4	13,781	12,316	-1,465	2,146
17,6	12,923	11,501	-1,422	2,023
17,8	11,993	10,589	-1,404	1,970
18,0	10,834	9,591	-1,243	1,545
18,2	9,697	8,517	-1,180	1,392
18,4	8,497	7,378	-1,119	1,252
18,6	7,198	6,186	-1,013	1,026
18,8	5,807	4,950	-0,857	0,734
19,0	4,394	3,685	-0,708	0,502
19,2	2,950	2,402	-0,548	0,300
19,4	1,568	1,114	-0,454	0,206
19,6	0,197	-0,169	-0,366	0,134
19,8	-1,242	-1,434	-0,192	0,037
20,0	-2,578	-2,669	-0,091	0,008
20,2	-3,770	-3,864	-0,094	0,009
20,4	-4,980	-5,008	-0,028	0,001
20,6	-6,149	-6,091	0,058	0,003
20,8	-7,282	-7,104	0,177	0,031
21,0	-8,539	-8,039	0,501	0,251
21,2	-9,423	-8,887	0,536	0,288
21,4	-10,183	-9,642	0,541	0,293
21,6	-10,866	-10,299	0,567	0,322
21,8	-11,400	-10,851	0,549	0,301
22,0	-11,798	-11,297	0,502	0,252
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>				

A. Daten zum NMR-Spektrometer MSL 400

<i>Fortsetzung von der vorherigen Seite</i>				
<b>Puls [<math>\mu</math>s]</b>	<b>Mittelwert der Intensität</b>	<b>Anpassungs- werte</b>	<b>Differenz</b>	<b>Fehlerquadrat- berechnung</b>
22,2	-12,117	-11,632	0,485	0,235
22,4	-12,298	-11,855	0,442	0,196
22,6	-12,374	-11,966	0,408	0,166
22,8	-12,312	-11,965	0,347	0,120
23,0	-12,134	-11,853	0,280	0,079
23,2	-11,867	-11,633	0,233	0,054
23,4	-11,460	-11,309	0,151	0,023
23,6	-10,931	-10,883	0,048	0,002
23,8	-10,304	-10,363	-0,059	0,003
24,0	-9,644	-9,753	-0,110	0,012
24,2	-8,820	-9,061	-0,241	0,058
24,4	-7,937	-8,294	-0,357	0,127
24,6	-7,091	-7,460	-0,369	0,136
24,8	-6,008	-6,568	-0,559	0,313
25,0	-4,939	-5,626	-0,687	0,472
25,2	-4,322	-4,644	-0,322	0,103
25,4	-3,324	-3,632	-0,308	0,095
25,6	-2,412	-2,599	-0,187	0,035
25,8	-1,381	-1,555	-0,174	0,030
26,0	-0,060	-0,510	-0,450	0,202
26,2	1,341	0,527	-0,815	0,664
27,0	5,401	4,402	-1,000	1,000
28,0	8,885	8,034	-0,851	0,724
29,0	10,279	9,664	-0,614	0,377
30,0	9,534	9,055	-0,479	0,229
31,0	6,797	6,480	-0,317	0,100
32,0	2,813	2,632	-0,181	0,033
33,0	-1,830	-1,560	0,270	0,073
34,0	-5,396	-5,147	0,249	0,062
35,0	-7,092	-7,372	-0,280	0,078
36,0	-6,599	-7,829	-1,229	1,512
37,0	-4,383	-6,525	-2,142	4,588
38,0	-1,266	-3,859	-2,593	6,721
39,0	1,934	-0,504	-2,438	5,944
40,0	4,394	2,754	-1,640	2,689
41,0	5,651	5,200	-0,450	0,203
42,0	5,508	6,345	0,837	0,700
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>				

Fortsetzung von der vorherigen Seite				
Puls [ $\mu$ s]	Mittelwert der Intensität	Anpassungs- werte	Differenz	Fehlerquadrat- berechnung
43,0	4,205	6,014	1,809	3,273
44,0	2,162	4,374	2,212	4,894
45,0	-0,089	1,868	1,956	3,826
46,0	-1,989	-0,896	1,093	1,194
47,0	-3,005	-3,290	-0,285	0,081
48,0	-3,146	-4,808	-1,662	2,761
49,0	-2,432	-5,168	-2,735	7,483
50,0	-1,207	-4,362	-3,155	9,955
51,0	0,251	-2,641	-2,892	8,364
52,0	1,453	-0,443	-1,896	3,594
53,0	2,223	1,717	-0,506	0,256
54,0	2,436	3,363	0,927	0,859
55,0	2,170	4,163	1,993	3,973
56,0	1,514	3,992	2,478	6,140
57,0	0,718	2,949	2,230	4,975
58,0	-0,004	1,318	1,322	1,746
59,0	-0,568	-0,503	0,064	0,004
60,0	-0,788	-2,100	-1,313	1,724
61,0	-0,619	-3,133	-2,515	6,324
62,0	-0,267	-3,409	-3,142	9,874
63,0	0,112	-2,914	-3,025	9,153
64,0	0,565	-1,804	-2,369	5,614

**Tabelle A.3.:** Die gemessene Spannung des Hochfrequenzpulses in Abhängigkeit von der Pulslänge

Zeit [ $\mu\text{s}$ ]	Spannung $V$	Zeit [ $\mu\text{s}$ ]	Spannung $V$
0,0	00,00	17,0	16,54
1,0	15,46	18,0	16,54
2,0	15,90	19,0	16,55
3,0	15,94	20,0	16,57
4,0	16,02	21,0	16,58
5,0	16,06	22,0	16,58
6,0	16,14	23,0	16,58
7,0	16,18	24,0	16,58
8,0	16,26	25,0	16,58
9,0	16,30	26,0	16,58
10,0	16,34	27,0	16,58
11,0	16,38	28,0	16,58
12,0	16,40	29,0	16,58
13,0	16,46	30,0	16,58
14,0	16,46	40,0	16,58
15,0	16,50	50,0	16,58
16,0	16,52	60,0	16,58

**Tabelle A.4.:** Beispiel für vorgegebene Drehwinkel zur Bestimmung der notwendigen Pulslängen aus Abbildung 5.10

Drehwinkel [°]	Integral- wert	Puls [ $\mu$ ]	Drehwinkel [°]	Integral- wert	Puls [ $\mu$ ]
0,0	-3,50	0,00	990,0	567,66	35,33
30,0	13,81	1,79	1020,0	584,96	36,41
60,0	31,12	2,66	1050,0	602,27	37,49
90,0	48,43	3,69	1080,0	619,58	38,56
120,0	65,73	4,75	1110,0	636,89	39,64
150,0	83,04	5,82	1140,0	654,20	40,72
180,0	100,35	6,89	1170,0	671,50	41,79
210,0	117,66	7,95	1200,0	688,81	42,87
240,0	134,97	9,01	1230,0	706,12	43,95
270,0	152,27	10,07	1260,0	723,43	45,03
300,0	169,58	11,13	1290,0	740,73	46,10
330,0	186,89	12,18	1320,0	758,04	47,18
360,0	204,20	13,23	1350,0	775,35	48,26
390,0	221,50	14,28	1380,0	792,66	49,34
420,0	238,81	15,33	1410,0	809,96	50,41
450,0	256,12	16,38	1440,0	827,27	51,49
480,0	273,43	17,43	1470,0	844,58	52,57
510,0	290,73	18,47	1500,0	861,89	53,64
540,0	308,04	19,51	1530,0	879,20	54,72
570,0	325,35	20,56	1560,0	896,50	55,80
600,0	342,66	21,60	1590,0	913,81	56,88
630,0	359,97	22,65	1620,0	931,12	57,95
660,0	377,27	23,69	1650,0	948,43	59,03
690,0	394,58	24,73	1680,0	965,73	60,11
720,0	411,89	25,77	1710,0	983,04	61,18
750,0	429,20	26,82	1740,0	1000,35	62,26
780,0	446,50	27,86	1770,0	1017,66	63,34
810,0	463,81	28,90	1800,0	1034,96	64,42
840,0	481,12	29,94	1830,0	1052,27	65,49
870,0	498,43	31,02	1860,0	1069,58	66,57
900,0	515,73	32,10	1890,0	1086,89	67,65
930,0	533,04	33,18	1920,0	1104,20	68,73
960,0	550,35	34,25	-	-	-

**Tabelle A.5.:** VD-Liste für alle SEEING-NMR Messungen

effektive Pulslänge [ $\mu\text{s}$ ]	tatsächliche Pulslänge [ $\mu\text{s}$ ]	effektive Pulslänge [ $\mu\text{s}$ ]	tatsächliche Pulslänge [ $\mu\text{s}$ ]
1,0	1,79	33,0	35,33
2,0	2,66	34,0	36,41
3,0	3,69	35,0	37,49
4,0	4,75	36,0	38,56
5,0	5,82	37,0	39,64
6,0	6,89	38,0	40,72
7,0	7,95	39,0	41,79
8,0	9,01	40,0	42,87
9,0	10,07	41,0	43,95
10,0	11,13	42,0	45,03
11,0	12,18	43,0	46,10
12,0	13,23	44,0	47,18
13,0	14,28	45,0	48,26
14,0	15,33	46,0	49,34
15,0	16,38	47,0	50,41
16,0	17,43	48,0	51,49
17,0	18,47	49,0	52,57
18,0	19,51	50,0	53,64
19,0	20,56	51,0	54,72
20,0	21,60	52,0	55,80
21,0	22,65	53,0	56,88
22,0	23,69	54,0	57,95
23,0	24,73	55,0	59,03
24,0	25,77	56,0	60,11
25,0	26,82	57,0	61,18
26,0	27,86	58,0	62,26
27,0	28,90	59,0	63,34
28,0	29,94	60,0	64,42
29,0	31,02	61,0	65,49
30,0	32,10	62,0	66,57
31,0	33,18	63,0	67,65
32,0	34,25	64,0	68,73

### A.3. Messdaten zum Aufheizverhalten

**Tabelle A.6.:** Die gemessene Temperaturerhöhung während des SEEING-NMR-Experimentes in Abhängigkeit von der Anzahl der Scans

Al-Folie (alfo)		Cu-Folie (cufo)	
Anzahl der Scans	Mittelwert $\Delta T$ [K]	Anzahl der Scans	Mittelwert $\Delta T$ [K]
0	0,000	0	0,000
1	0,000	1	0,000
5	0,000	5	0,249
10	0,170	10	0,513
25	0,416	25	0,748
50	0,748	50	1,247
75	0,998	75	1,746
100	1,185	100	1,995
150	1,425	150	2,494
200	1,621	200	2,743
250	1,796	250	2,993
300	1,889	300	3,027
350	1,901	350	3,242
400	1,991	400	3,312
450	2,037	450	3,491
500	2,244	500	3,741
600	2,359	600	3,862
700	2,494	700	3,990
800	2,516	800	4,003
900	2,509	900	4,010
1000	2,517	1000	4,008

## A.4. Programm zur Messdatenerfassung

Tabelle A.7.: Programm zur Erfassung der Messdaten aus einem SMX-File

### 2D-File-Einlesegrafik-Programm (ZWDLESGR.BAS)

```
x0 = 512! * 64! * 0! + 256!  
SCREEN 12, 0, 0  
co = 0  
OPEN „c:\Dateipfad\File.smx“ FOR RANDOM AS #1 LEN = 3  
OPEN „c:\Dateipfad\File.txt“ FOR OUTPUT AS #2  
FIELD #1, 1 AS h$, 1 AS m$, 1 AS l$  
m = 0  
ms = m * 32  
FOR k = 0 TO 7  
ks = 32 * k  
FOR j = 0 TO 31  
FOR i = 0 TO 8 * 32 - 1  
ii = x0 + 2 * i + 1 + (k * 32 + j) * 64 * 8 + m * 1024! * 32!  
GET #1, ii  
a = CVI(m$ + h$)  
IF a > 2 THEN co = 1  
IF a > 4 THEN co = 2  
IF a > 8 THEN co = 3  
IF a > 12 THEN co = 4  
IF a > 20 THEN co = 5  
IF a > 200 THEN co = 9  
IF a > 1000 THEN co = 10  
IF a > 1800 THEN co = 11  
IF a > 2600 THEN co = 12  
IF a > 3400 THEN co = 13  
IF a > 4200 THEN co = 14  
IF a > 5000 THEN co = 15  
IF i = 128 THEN co = 15  
IF (k < 4) AND (i = 128) THEN PRINT #2, a  
PSET ((i), (j + ks)), co  
co = 0  
NEXT i; NEXT j; NEXT k  
CLOSE
```

## B. Erläuterungen zu den theoretischen berechneten Nutationsspektren

### B.1. Anmerkungen zur Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der Folien

Im folgenden wird der Aufbau der Programme zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes in den metallischen Aluminium- und Kupferfolien, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, schrittweise skizziert. Die Aluminiumfolie (alfo) gilt mit einer Metallfilmdicke von  $2,2 \mu\text{m}$  als „dünne Folie“, während die Kupferfolie (cufo) mit einer Metallfilmdicke von  $30,0 \mu\text{m}$  und das Kupferblech (cubl) mit einer Metallfilmdicke von  $150,0 \mu\text{m}$  als „dicke“ Folien bezeichnet werden. Da sich das  $\vec{B}_1$ -Feld der „dicken“ Folie genau wie das des zylindrischen Drahtes berechnen lässt (siehe hierzu Kapitel 3.2 und 3.4), dient das dritte Modell „Spirale“ (siehe hierzu B.3) zur Berechnung der Nutationsspektren der Kupferfolie und des Kupferbleches. Entsprechend den gemessenen Nutationsspektren sind die berechneten Spektren mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet worden.

Tabelle B.1.: Aufbau des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes in der metallischen Aluminiumfolie für das Nutationsspektrum

Programmaufbau zur Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der dünnen Folie
<p><b>1. Verwendung folgender Konstanten</b></p> <p><i>Frequenz der elektromagnetischen Welle [Hz]</i>  <math>\nu_{27Al} = 1,04262 \cdot 10^8</math></p> <p><i>Magnetische Feldkonstante des Metalls (relative Permeabilität)</i>  <math>\mu_{Al} = 1,000001650</math></p> <p><i>Spezifische Leitfähigkeit des Metalls [<math>1/\Omega m</math>]</i>  <math>\sigma_{Al} = 4,000 \cdot 10^7</math></p> <p><i>Dicke der Metallfolie [m]</i>  <math>d_0(\text{alfo}) = 2,2 \cdot 10^{-6}</math></p> <p><i>Magnetische Feldkonstante des Vakuums [Vs/Am]</i>  <math>\mu_0 = 0,0000012566</math></p> <p><i>Magnetische Induktion [Hz]</i>  <math>B_{10} = 100000</math></p>
<p><b>2. Bestimmung der für das Programm notwendigen Hilfsvariablen</b></p>
<p><b>3. Berechnung der Skintiefe <math>\delta = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \sigma \pi \nu}}</math> (Gleichung 2.24)</b></p> <p><math>\delta_{27Al} = 7,794 \cdot 10^{-6} [m]</math></p>
<p><b>4. Berechnung der Wirbelstromkonstanten <math>k = \frac{1+i}{\delta}</math> (Gleichung 3.15)</b></p> <p><math>k_{27Al} = 1,283 \cdot 10^5 + 1,283 \cdot 10^5 i [1/m]</math></p>
<p><b>Beginn der Berechnungsschleife für den Parameter <math>x</math></b></p> <p><math>x</math> in Schritten von 1 bis <i>Schritte</i> (<i>Schritte</i> = 1000)  mit der Schrittweite <math>d_0 - \text{fastnull}/\text{Schritte} - 1</math></p>
<p><b>5. Berechnung von <math>\vec{B}_{1,eff.} \equiv \vec{B}_x</math> (Gleichung 3.31)</b></p> <p><math>\delta &gt; R (= d_0/2)</math>  <math>\vec{B}_x = \exp(kx)/\exp(kR) B_{10}</math></p>
<p><b>6. Berechnung der Intensität <math>I = \vec{B}_{1,eff.} \cdot x y z dx dy dz</math></b></p>
<p><b>Ende der Schleife für den Parameter <math>x</math></b></p>
<p><b>7. Erstellung der Tabelle für das Nutationsspektrum</b></p>
<p><b>8. Faltung der Daten des Nutationsspektrums</b></p> <p>mit einer 10 kHz Lorentz-Linie</p>

Tabelle B.2.: Quelltext des Programms zur Berechnung der wirksamen  $\vec{B}_1$ -Felder in der metallischen Kupferfolie sowie des Kupferblechs für die Nutationsspektren

<b>Berechnung des <math>\vec{B}_1</math>-Feldes der „dicken“ Folie mit Modell „Spirale“</b>
<pre> hier: für die Cu-Folie mit 30 <math>\mu</math>m Dicke REM Tabellenerstellung sin und cos REM d(i)-Bereich von 0 bis 2*pi DIM d(99), s(99), c(99); DIM spektrum(1000) FOR i = 0 TO 1000   spektrum(i) = 0 NEXT i gamma = 1 pi = 4 * ATN(1) FOR i = 0 TO 99   d(i) = pi * i / 50   s(i) = SIN(d(i))   c(i) = COS(d(i)) NEXT i REM Ausgabedatei definieren OPEN „c:\Kathrin\cufo.txt“ FOR OUTPUT AS #1 REM Spulenparameter; Längeneinheit in cm REM r = Radius der Spule REM z0 = gemittelter Abstand der einzelnen Spulenwindungen REM z0 = .1483 fuer cufo und z0 = .1483 fuer cubl r = .25 z0 = .1483 </pre>
<pre> REM Punktraster REM x = Dicke der Probe REM x = .003 cm fuer cufo REM x = .015 cm fuer cubl REM y = Breite der Probe REM y = .375 cm fuer cufo REM y = .380 cm fuer cubl REM z = Länge der Probe in Abhängigkeit REM      von der Spulenposition REM z = .285 TO 1.470 fuer cufo REM z = .285 TO 1.470 fuer cubl x = .003 FOR y = 0 TO .375 STEP .05 FOR z = .285 TO 1.470 STEP .05 </pre>

*B. Erläuterungen zu den theoretischen berechneten Nutationsspektren*

---

```
REM Integration
REM k = Anzahl der Windungen (hier:12)
REM i = der Bereich zwischen den Windungen
sx = 0
sy = 0
sz = 0
FOR k = 0 TO 11
FOR i = 0 TO 99
f = k * 2 * pi + d(i)
rrr = [(x - r * c(i))2 + (y - r * s(i))2 + (z - z0 * f)2](3/2)
sx = sx + (-y * z0 + r * z0 * s(i) + (z * r - z0 * r * f) * c(i)) / rrr
sy = sy + (x * z0 + (z * r - z0 * r * f) * s(i) + z0 * r * c(i)) / rrr
sz = sz + (-y * r * s(i) - x * r * c(i) + r * r) / rrr
NEXT i
NEXT k
bx = sx * d(1)
by = sy * d(1)
bz = sz * d(1)
```

```
REM Berechnung b1 und nue
b = (bx * bx) + (by * by) + (bz * bz)
b1 = SQR(b)
nue = (b1 * gamma) / (pi * 2)
PRINT #1, x; y; z; bx; by; bz; b1; nue
punkte = b1 * 210 / 30
FOR p = 0 TO punkte
spektrum(p) = spektrum(p) + 1
NEXT p
NEXT y
NEXT z
CLOSE #1
OPEN „c:\Kathrin\ CUFOSP.txt“ FOR OUTPUT AS #1
FOR u = 0 TO 1000
PRINT #1, u, spektrum(u)
NEXT u
CLOSE #1
END
```

## B.2. Anmerkungen zur Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der Schichtsysteme

Das Gleichungssystem des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems (siehe Gleichungen 3.60 - 3.69) wurde mit folgenden Parametern (siehe Tabelle B.3) in DERIVE FOR WINDOWS eingegeben. Die daraus resultierenden Zahlenwerte für die 10 Koeffizienten sind in Tabelle B.4 aufgelistet. Mit dem Programm „Multischicht1“ wurde das theoretische Nutationspektrum berechnet.

**Tabelle B.3.:** In DERIVE FOR WINDOWS eingesetzte Parameter zur Berechnung der 10 Koeffizienten des Cu-Ti-Systems

Element	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wirbelstromkonstante [1/m]	Permeabilität [V s/A m]	spez. Leitfähigkeit [1/ $\Omega$ m]
Titan	$x_1=1,84$	$k_1=3,168 \cdot 10^3(1+i)$	$\mu_1=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_1=2,380 \cdot 10^4$
Kupfer	$x_2=1,89$	$k_2=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_2=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_2=6,451 \cdot 10^7$
Titan	$x_3=3,73$	$k_3=3,168 \cdot 10^3(1+i)$	$\mu_3=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_3=2,380 \cdot 10^4$
Kupfer	$x_4=3,78$	$k_4=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_4=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_5=6,451 \cdot 10^7$
Silber	$x_5=34,58$	$k_5=1,676 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_5=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_5=6,711 \cdot 10^7$

**Tabelle B.4.:** Mit DERIVE FOR WINDOWS ermittelte Koeffizienten des fünfschichtigen Cu-Ti-Systems

Koeffizient	Zahlenwert aus DERIVE FOR WINDOWS
$\mathbf{A}_{11}$	$= B_{10} [(1852283/3820652)-(137314/24491001) i]$
$\mathbf{A}_{12}$	$= B_{10} [(-1158619/8935753)-(3333331/48582230) i]$
$\mathbf{A}_{13}$	$= B_{10} [(2418563/5031372)-(537826/45111105) i]$
$\mathbf{A}_{14}$	$= B_{10} [(354826/52290393)-(526924/316621689) i]$
$\mathbf{A}_{15}$	$= B_{10} [(336091/125093152)+(252438/179349305) i]$
$\mathbf{A}_{21}$	$= B_{10} [(1968369/3820652)+(137314/24491001) i]$
$\mathbf{A}_{22}$	$= B_{10} [(13104217/9257840)+(2128387/3321086) i]$
$\mathbf{A}_{23}$	$= B_{10} [(1912724/3742315)-(108173/129992693) i]$
$\mathbf{A}_{24}$	$= B_{10} [(1780711/1188826)+(2125060/2097227) i]$
$\mathbf{A}_{25}$	$= B_{10} [(2912174/1917699)+(5110349/4844841) i]$

B. Erläuterungen zu den theoretischen berechneten Nutationsspektren

---

Das Gleichungssystem des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems (siehe Gleichungen 3.82 - 3.93) wurde mit folgenden Parametern (siehe Tabelle B.5) in DERIVE FOR WINDOWS eingegeben. Die daraus resultierenden Zahlenwerte für die 12 Koeffizienten sind in Tabelle B.6 aufgelistet. Mit dem Programm „Multischicht2“ wurde das theoretische Nutationsspektrum berechnet.

**Tabelle B.5.:** In DERIVE FOR WINDOWS eingesetzte Parameter zur Berechnung der 12 Koeffizienten des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems

Element	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wirbelstromkonstante [1/m]	Permeabilität [Vs/A m]	spez. Leitfähigkeit [1/ $\Omega\text{ m}$ ]
Kupfer	$x_1=1,0$	$k_1=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_1=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_1=6,451 \cdot 10^7$
Platin	$x_2=1,6$	$k_2=6,531 \cdot 10^4(1+i)$	$\mu_2=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_2=1,019 \cdot 10^7$
Kupfer	$x_3=2,6$	$k_3=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_3=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_3=6,451 \cdot 10^7$
Platin	$x_4=3,2$	$k_4=6,531 \cdot 10^4(1+i)$	$\mu_4=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_4=1,019 \cdot 10^7$
Kupfer	$x_5=4,2$	$k_5=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_5=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_5=6,451 \cdot 10^7$
Silber	$x_6=35,0$	$k_6=1,676 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_6=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_6=6,711 \cdot 10^7$

**Tabelle B.6.:** Mit DERIVE FOR WINDOWS ermittelte Koeffizienten des sechsschichtigen Cu-Pt-Systems

Koeffizient	Zahlenwert aus DERIVE FOR WINDOWS
$\mathbf{A}_{11}$	$= B_{10} [(-318/5117)-(2155/119032) i]$
$\mathbf{A}_{12}$	$= B_{10} [(1598/7899)-(429/5933) i]$
$\mathbf{A}_{13}$	$= B_{10} [(-607/27014)+(21/142703) i]$
$\mathbf{A}_{14}$	$= B_{10} [(474/3425)-(157/1590) i]$
$\mathbf{A}_{15}$	$= B_{10} [(259/75877)-(155/99212) i]$
$\mathbf{A}_{16}$	$= B_{10} [(177/68456)+(119/104327) i]$
$\mathbf{A}_{21}$	$= B_{10} [(5623/5294)+(17/939) i]$
$\mathbf{A}_{22}$	$= B_{10} [(4171/6430)-(437/6514) i]$
$\mathbf{A}_{23}$	$= B_{10} [(8083/7308)+(8022/11685) i]$
$\mathbf{A}_{24}$	$= B_{10} [(2537/4397)-(1058/8595) i]$
$\mathbf{A}_{25}$	$= B_{10} [(8026/6987)+(2651/21972) i]$
$\mathbf{A}_{26}$	$= B_{10} [(12132/10331)+(226/1619) i]$

B.2. Anmerkungen zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Schichtsysteme

Das Gleichungssystem des siebenschichtigen Cu-Al-Systems (siehe Gleichungen 3.108 - 3.121) wurde in DERIVE FOR WINDOWS mit folgenden Parametern eingegeben (siehe Tabelle B.7).

**Tabelle B.7.:** In DERIVE FOR WINDOWS eingesetzte Parameter zur Berechnung der 14 Koeffizienten des Cu-Al-Systems

Element	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Wirbelstromkonstante [1/m]	Permeabilität [V s/A m]	spez. Leitfähigkeit [1/ $\Omega$ m]
Aluminium	$x_1=0,6$	$k_1=1,283 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_1=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_1=4,000 \cdot 10^7$
Kupfer	$x_2=1,0$	$k_2=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_2=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_2=6,451 \cdot 10^7$
Aluminium	$x_3=1,6$	$k_3=1,283 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_3=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_3=4,000 \cdot 10^7$
Kupfer	$x_4=2,0$	$k_4=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_4=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_4=6,451 \cdot 10^7$
Aluminium	$x_5=2,6$	$k_5=1,283 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_5=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_5=4,000 \cdot 10^7$
Kupfer	$x_6=3,0$	$k_6=1,643 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_6=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_6=6,451 \cdot 10^7$
Silber	$x_7=33,8$	$k_7=1,676 \cdot 10^5(1+i)$	$\mu_7=1,2566 \cdot 10^{-6}$	$\sigma_7=6,711 \cdot 10^7$

**Tabelle B.8.:** Mit DERIVE FOR WINDOWS ermittelte Koeffizienten des siebenschichtigen Cu-Al-Systems

Koeffizient	Zahlenwert aus DERIVE FOR WINDOWS
$\mathbf{A}_{11}$	$= B_{10} [(2257/32570)-(868/40055) i]$
$\mathbf{A}_{12}$	$= B_{10} [(-968/40345)-(247/24101) i]$
$\mathbf{A}_{13}$	$= B_{10} [(274/4783)-(469/15521) i]$
$\mathbf{A}_{14}$	$= B_{10} [(-448/58991)-(917/348542) i]$
$\mathbf{A}_{15}$	$= B_{10} [(758/16165)-(17/502) i]$
$\mathbf{A}_{16}$	$= B_{10} [(309/57932)-(91/78082) i]$
$\mathbf{A}_{17}$	$= B_{10} [(517/183284)+(169/84683) i]$
$\mathbf{A}_{21}$	$= B_{10} [(1840/1977)+(581/26811) i]$
$\mathbf{A}_{22}$	$= B_{10} [(5534/5209)+(415/8357) i]$
$\mathbf{A}_{23}$	$= B_{10} [(25379/27661)+(655/87139) i]$
$\mathbf{A}_{24}$	$= B_{10} [(9626/8895)+(985/13591) i]$
$\mathbf{A}_{25}$	$= B_{10} [(21447/23714)-(991/168425) i]$
$\mathbf{A}_{26}$	$= B_{10} [(8559/7768)+(931/9746) i]$
$\mathbf{A}_{27}$	$= B_{10} [(11338/10099)+(4718/43537) i]$

Die resultierenden Zahlenwerte für die 14 Koeffizienten sind in Tabelle B.8 aufgelistet. Mit dem Programm „Multischicht3“ wurde das theoretische Nutationsspektrum berechnet.

Im folgenden wird der Aufbau des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes der in Kapitel 3.3 vorgestellten mehrschichtigen Metallsystemen skizziert.

Tabelle B.9.: Aufbau des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes in den metallischen Mehrschichtsystemen für die jeweiligen Nutationsspektren

**Programmaufbau zur Berechnung des  $\vec{B}_1$ -Feldes der Schichtsysteme**

**1. Verwendung folgender Konstanten**

*Frequenz der elektromagnetischen Welle [Hz]*

$$\nu_{27Al} = 1,04262 \cdot 10^8$$

$$\nu_{63Cu} = 1,06020 \cdot 10^8$$

$$\nu_{63Cu} \equiv \nu_{Ag} \equiv \nu_{Pt} \equiv \nu_{Ti}$$

*Magnetische Feldkonstante des Metalls (relative Permeabilität)*

$$\mu_{Ag} = 1,000000000$$

$$\mu_{Al} = 1,000001650$$

$$\mu_{Cu} = 0,999999238$$

$$\mu_{Pt} = 1,000000000$$

$$\mu_{Ti} = 1,000000000$$

*Spezifische Leitfähigkeit des Metalls [ $1/\Omega m$ ]*

$$\sigma_{Ag} = 6,711 \cdot 10^7$$

$$\sigma_{Al} = 4,000 \cdot 10^7$$

$$\sigma_{Cu} = 6,451 \cdot 10^7$$

$$\sigma_{Pt} = 1,019 \cdot 10^7$$

$$\sigma_{Ti} = 2,380 \cdot 10^4$$

*Dicke der Metallschichten [m]*

*(hier wird der Wert für das jeweilige Schichtende eingesetzt)*

$x_1 \dots x_5$  (siehe Tabelle B.3 für „Multischicht1“)

$x_1 \dots x_6$  (siehe Tabelle B.5 für „Multischicht2“)

$x_1 \dots x_7$  (siehe Tabelle B.7 für „Multischicht3“)

*Koeffizienten*

$A_{11} \dots A_{25}$  (siehe Tabelle B.4 für „Multischicht1“)

$A_{11} \dots A_{26}$  (siehe Tabelle B.6 für „Multischicht2“)

$A_{11} \dots A_{27}$  (siehe Tabelle B.8 für „Multischicht3“)

*Magnetische Feldkonstante des Vakuums [ $Vs/Am$ ]*

$$\mu_0 = 0,0000012566$$

*Magnetische Induktion [Hz]*

$$B_{10} = 100000$$

<b>2. Bestimmung der für das Programm notwendigen Hilfsvariablen</b>
<b>3. Berechnung der Skintiefe <math>\delta = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \sigma \pi \nu}}</math> (Gleichung 2.24)</b> $\delta_{27Al} = 7,794 \cdot 10^{-6} [m]$ $\delta_{63Cu} = 6,085 \cdot 10^{-6} [m]$ $\delta_{Ag} = 5,967 \cdot 10^{-6} [m]$ $\delta_{Pt} = 1,531 \cdot 10^{-5} [m]$ $\delta_{Ti} = 3,157 \cdot 10^{-4} [m]$
<b>4. Berechnung der Wirbelstromkonstanten <math>k = \frac{1+i}{\delta}</math> (Gleichung 3.15)</b> $k_{27Al} = 1,283 \cdot 10^5 + 1,283 \cdot 10^5 i [1/m]$ $k_{63Cu} = 1,643 \cdot 10^5 + 1,643 \cdot 10^5 i [1/m]$ $k_{Ag} = 1,676 \cdot 10^5 + 1,676 \cdot 10^5 i [1/m]$ $k_{Pt} = 6,532 \cdot 10^4 + 6,532 \cdot 10^4 i [1/m]$ $k_{Ti} = 3,168 \cdot 10^3 + 3,168 \cdot 10^3 i [1/m]$
<b>Beginn der Berechnungsschleife für den Parameter <i>x</i>dicke</b> <i>x</i> dicke <sub>1</sub> mit der Schrittweite $x_1 - \text{fastnull}/\text{Schritte} - 1$ ( <i>Schritte</i> = 1000) <i>x</i> dicke <sub>2</sub> mit der Schrittweite $x_2 - x_1/\text{Schritte} - 1$ <i>x</i> dicke <sub>3</sub> mit der Schrittweite $x_3 - x_2/\text{Schritte} - 1$ <i>x</i> dicke <sub>4</sub> mit der Schrittweite $x_4 - x_3/\text{Schritte} - 1$ <i>x</i> dicke <sub>5</sub> mit der Schrittweite $x_5 - x_4/\text{Schritte} - 1$ <i>x</i> dicke <sub>6</sub> mit der Schrittweite $x_6 - x_5/\text{Schritte} - 1$ <i>x</i> dicke <sub>7</sub> mit der Schrittweite $x_7 - x_6/\text{Schritte} - 1$
<b>5. Berechnung der einzelnen Schichten</b> 1.Schicht : $\vec{B}_{x1} = \mathbf{A}_{11} \exp(k_1 \textit{xdicke}_1) + \mathbf{A}_{21} \exp(-k_1 \textit{xdicke}_1)$ 2.Schicht : $\vec{B}_{x2} = \mathbf{A}_{12} \exp(k_2 \textit{xdicke}_2) + \mathbf{A}_{22} \exp(-k_2 \textit{xdicke}_2)$ 3.Schicht : $\vec{B}_{x3} = \mathbf{A}_{13} \exp(k_3 \textit{xdicke}_3) + \mathbf{A}_{23} \exp(-k_3 \textit{xdicke}_3)$ 4.Schicht : $\vec{B}_{x4} = \mathbf{A}_{14} \exp(k_4 \textit{xdicke}_4) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_4 \textit{xdicke}_4)$ 5.Schicht : $\vec{B}_{x5} = \mathbf{A}_{15} \exp(k_5 \textit{xdicke}_5) + \mathbf{A}_{25} \exp(-k_5 \textit{xdicke}_5)$ 6.Schicht : $\vec{B}_{x6} = \mathbf{A}_{16} \exp(k_6 \textit{xdicke}_6) + \mathbf{A}_{24} \exp(-k_6 \textit{xdicke}_6)$ 7.Schicht : $\vec{B}_{x7} = \mathbf{A}_{17} \exp(k_7 \textit{xdicke}_7) + \mathbf{A}_{27} \exp(-k_7 \textit{xdicke}_7)$
<b>6. Berechnung von <math>\vec{B}_{1, eff}</math>.</b> $\vec{B}_{x1} \dots \vec{B}_{x5}$ für „Multischicht1“ $\vec{B}_{x1} \dots \vec{B}_{x6}$ für „Multischicht2“ $\vec{B}_{x1} \dots \vec{B}_{x7}$ für „Multischicht3“

**7. Berechnung der Intensität  $I = \vec{B}_{1, eff.} x y z dx dy dz$**

**Ende der Schleife für den Parameter  $x$ dicke**

**8. Erstellung der Tabelle für das Nutationsspektrum**

**9. Faltung der Daten des Nutationsspektrums**

mit einer 10 kHz Lorentz-Linie

## B.3. Anmerkungen zur Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der Zylinder

Um konkrete Angaben über die Homogenität des  $\vec{B}_1$ -Feldes des Zylinders in der Spule zu erhalten, wurden die in Kapitel 3.6 drei verschiedene Modelle auf die Zylindergeometrie übertragen. Mit den nun folgenden Programmquelltexten wird jeweils die Berechnung eines Nutationsspektrums exemplarisch für einen der drei Drähte vorgestellt.

Das Programm des Modells „Ring 1“ betrachtet die 17,6 mm lange Spule als aus 12 äquidistanten Ringen mit einem Abstand von 1,5 mm und einem Radius von 2,5 mm aufgebaut. Das induzierte Feld wird für jedem einzelnen Spulenring berechnet und anschließend aufsummiert. Entsprechend den gemessenen Nutationsspektren wird die Nutationsfrequenz der Spins in der Spulenmitte auf  $\nu_{max}$  normiert und die theoretisch berechneten Spektren sind mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet worden.

Tabelle B.10.: Quelltext des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes nach dem Modell „Ring 1“ für die jeweiligen Nutationsspektren der Drähte

Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der Drähte mit Modell „Ring 1“
-------------------------------------------------------------------

<pre>hier: für den Cu-Draht mit 13,75 mm Länge DIM nut(500) SCREEN 12, 0, 0 REM x0 = Radius der Spule x0 = 250 REM dr = gemittelter Abstand der Windungen dr = 150 REM el = Laenge der Probe el = 1375 el\$ = „1375“ REM n = Zahl der Windungen n = 12 REM nutmax = max. Wert der Nutation aus Messung nutmax = 170 REM Positionen der Spulenenden links und rechts xsl = -(n - 1) / 2 * dr xsr = -xsl x = 0</pre>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

B. Erläuterungen zu den theoretischen berechneten Nutationsspektren

---

<pre>GOSUB rech b1ref = b1 numax = nutmax</pre>
<pre>GOSUB bild FOR x = 1 TO el / 2</pre>
<pre>GOSUB rech numax = nutmax * b1 / b1ref</pre>
<pre>GOSUB bild NEXT x OPEN „a:\17sp“ + el\$ + „.txt“ FOR OUTPUT AS #1 FOR j = 0 TO 500 PRINT #1, j, INT(1000 * nut(j) / (el / 2 + 1)) NEXT j CLOSE #1 STOP</pre>
<pre>REM Berechnung des B1-Feldes der n an x der Probe rech: b1 = 0 FOR w = 1 TO n xs = xsl + (w - 1)*dr ab = x - xs abq = ab * ab nenn = 1 + abq / x0 / x0 nenn3 = nenn * nenn * nenn nennq = SQR(nenn3) b = 1 / nennq b1 = b1 + b NEXT w PRINT b1 RETURN</pre>
<pre>REM Ermittlung des Nutationsspektrums nut(500) bild: CLS FOR j = 0 TO 500 IF j &lt; numax THEN nut(j) = nut(j) + 1 PSET (j, 300 - nut(j) / 5), 10 NEXT j RETURN</pre>

Das Programm des Modell „Ring 2“ erweitert das erste dahingehend, das die 17,6 mm lange Spule aus 12 nicht äquidistanten Ringen und einem Radius von 2,5 mm besteht. Die real gemessenen Abstände der einzelnen Spulenringe sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet und die theoretisch berechneten Nutationsspektren sind mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet worden.

Tabelle B.11.: Quelltext des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes nach dem Modell „Ring 2“ für die jeweiligen Nutationsspektren der Drähte

<b>Berechnung des <math>\vec{B}_1</math>-Feldes der Drähte mit Modell „Ring 2“</b>
<pre> hier: für den Cu-Draht mit 6,60 mm Länge DIM nut(500); xs(12) SCREEN 12, 0, 0 REM x0 = Radius der Spule x0 = 250 REM el = Laenge der Probe el = 660 el\$ = „660“ REM n = Zahl der Windungen n = 12 REM nutmax max. Wert der Nutation aus Messung nutmax = 150 REM xs = Positionsangabe der jeweiligen Windung xs(1) = -880 xs(2) = -745 xs(3) = -595 xs(4) = -455 xs(5) = -305 xs(6) = -185 xs(7) = 10 xs(8) = 125 xs(9) = 285 xs(10) = 415 xs(11) = 590 xs(12) = 880 </pre>
<pre> GOSUB rech b1ref = b1 numax = nutmax </pre>
<pre> GOSUB bild FOR x = 1 TO el / 2 </pre>

<pre>GOSUB rech numax = nutmax * b1 / b1ref</pre>
<pre>GOSUB bild NEXT x OPEN „a:\15sp“ + el\$ + „.txt“ FOR OUTPUT AS #1 FOR j = 0 TO 500 PRINT #1, j, INT(1000 * nut(j) / (el / 2 + 1)) NEXT j CLOSE #1 STOP</pre>
<pre>REM Berechnung des B1-Feldes der n an x der Probe rech: b1 = 0 FOR w = 1 TO n xs = xs(w) ab = x - xs abq = ab * ab nenn = 1 + abq / x0 / x0 nenn3 = nenn * nenn * nenn nennq = SQR(nenn3) b = 1 / nennq b1 = b1 + b NEXT w PRINT b1 RETURN</pre>
<pre>REM Ermittlung des Nutationsspektrums nut(500) bild: CLS FOR j = 0 TO 500 IF j &lt; numax THEN nut(j) = nut(j) + 1 PSET (j, 300 - nut(j) / 5), 10 NEXT j RETURN</pre>

Zur Berechnung des Feldverlaufes der Spule nach dem Modell „Spirale“ wird diese als spiralförmig aufgebaut betrachtet und die Abstände der einzelnen Spulenwindungen, in denen sich die jeweilige Probe befindet, werden gemittelt. Entsprechend den gemessenen Nutationsspektren wird die Nutationsfrequenz der Spins in der Spulenmitte auf die jeweiligen  $\nu_{max}$ -Werte normiert wie im ersten Modell

und die theoretisch berechneten Spektren sind mit einer 10 kHz Lorentz-Linie gefaltet worden.

Tabelle B.12.: Quelltext des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes nach dem Modell „Spirale“ für die jeweiligen Nutationsspektren der Drähte

Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der Drähte mit Modell „Spirale“
<pre>hier: für den Al-Draht mit 11,05 mm Länge REM Tabellenerstellung sin und cos REM d(i)-Bereich von 0 bis 2*pi DIM d(99), s(99), c(99) DIM spektrum(500) FOR i = 0 TO 500   spektrum(i) = 0 NEXT i gamma = 1 pi = 4 * ATN(1) FOR i = 0 TO 99   d(i) = pi * i / 50   s(i) = SIN(d(i))   c(i) = COS(d(i)) NEXT i REM Ausgabedatei definieren OPEN „c:\Kathrin\bial170.txt“ FOR OUTPUT AS #1 REM Spulenparameter; Längeneinheit in cm REM r = Radius der Spule REM z0 = gemittelter Abstand der einzelnen Spulenwindungen r = .25 z0 = .1439</pre>
<pre>REM Punktraster REM z = Länge der Probe in Abhängigkeit von der Spulenposition REM ww = Winkel in 6 Gradschritten REM x, y in Abhängigkeit des Drahtdurchmessers 0,1 cm für Al FOR z = .135 TO 1.295 STEP .01   FOR ww = 0 TO 60     w = ww * pi / 30     x = .1 * COS(w)     y = .1 * SIN(w)</pre>

```
REM Integration
REM k = Anzahl der Windungen (hier:12)
REM i = der Bereich zwischen den Windungen
sx = 0
sy = 0
sz = 0
FOR k = 0 TO 11
FOR i = 0 TO 99
f = k * 2 * pi + d(i)
rrr = [(x - r * c(i))^2 + (y - r * s(i))^2 + (z - z0 * f)^2]^(3/2)
sx = sx + (-y * z0 + r * z0 * s(i) + (z * r - z0 * r * f) * c(i)) / rrr
sy = sy + (x * z0 + (z * r - z0 * r * f) * s(i) + z0 * r * c(i)) / rrr
sz = sz + (-y * r * s(i) - x * r * c(i) + r * r) / rrr
NEXT i
NEXT k
bx = sx * d(1)
by = sy * d(1)
bz = sz * d(1)
```

```
REM Berechnung b1 und nue
b = (bx * bx) + (by * by) + (bz * bz)
b1 = SQR(b)
nue = (b1 * gamma) / (pi * 2)
PRINT #1, x; y; z; bx; by; bz; b1; nue
punkte = b1 * 170 / 23
FOR p = 0 TO punkte
spektrum(p) = spektrum(p) + 1
NEXT p
NEXT ww
NEXT z
CLOSE #1
OPEN „c:\Kathrin\L170_al.txt“ FOR OUTPUT AS #1
FOR u = 0 TO 500
PRINT #1, u, spektrum(u)
NEXT u
CLOSE #1
END
```

## B.4. Anmerkungen zur Berechnung des $\vec{B}_1$ -Feldes der Kugeln

Im folgenden wird der Aufbau des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes in den metallischen Aluminium- und Kupferkugeln, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, schrittweise skizziert. Da sich die in Kapitel 3.5 vorgestellten Ausdrücke zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes der metallischen Kugel numerisch instabil verhalten, wurden verschiedene Näherungen für die Grenzfälle hergeleitet und im Programm verwendet.

Der Ausdruck 3.137 lässt sich umformen zu der allgemein gültigen Gleichung

$$h(kr) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{kr} - 1 \right) \exp(kr) - \left( \frac{1}{kr} + 1 \right) \exp(-kr) \right] \quad (\text{B.1})$$

und diese wird als Taylor-Reihe entwickelt

$$h(kr) = -\frac{(kr)^2}{3} - \frac{(kr)^4}{30} - \frac{(kr)^6}{840} - \frac{(kr)^8}{45360} - \frac{(kr)^{10}}{3991680} - \dots \quad (\text{B.2})$$

Dieser Ausdruck ist verwendbar für  $r_K \leq \delta$  oder hier in der Arbeit für  $r_K \leq 5 \mu\text{m}$ , also kleine Kugeln. Die Ableitung von  $h(kr)$ ,  $h'(kr)$ , lässt sich umformen in

$$h'(kr) = \frac{1}{2} \left[ \left( -\frac{1}{k^2 r^2} + \frac{1}{kr} - 1 \right) \exp(kr) - \left( -\frac{1}{k^2 r^2} + \frac{1}{kr} + 1 \right) \exp(-kr) \right]. \quad (\text{B.3})$$

Die entsprechende Taylor-Reihe ergibt

$$h'(kr) = -\frac{2kr}{3} - \frac{2(kr)^3}{15} - \frac{(kr)^5}{140} - \frac{(kr)^7}{5670} - \frac{(kr)^9}{399168} - \dots \quad (\text{B.4})$$

und wurde im Programm für  $r_K \leq 5 \mu\text{m}$  verwendet. Die dimensionslose Konstante  $C$  (Gleichung 3.155) wurde in den numerisch stabilen Ausdruck

$$C = -\frac{3 \exp(kr_K)}{kr_K (\exp(2kr_K) - 1)} \quad (\text{B.5})$$

umgeformt und konnte für alle Kugeldurchmesser verwendet werden.

Für mittlere Kugeln ( $\delta \approx r_K$  und Radius von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ ) können die allgemein gültigen Formeln B.1 zur Berechnung von  $h(kr)$  und B.3 für die Ableitung  $h'(kr)$  sowie B.5 zur Bestimmung von  $C$  verwendet werden.

Für große Kugeln ( $\delta \ll r_K$  und Radius ab  $200 \mu\text{m}$ ) erhält man asymptotische Ausdrücke für die Terme  $Ch(kr)$  und  $Ch'(kr)$

$$Ch(kr) \approx \frac{3 \exp(k(r - r_K))(1 - kr)}{2krkr_K} \quad (\text{B.6})$$

$$Ch'(kr) \approx -\frac{3 \exp(k(r - r_K))((kr)^2 - kr + 1)}{2(kr)^2kr_K}. \quad (\text{B.7})$$

Diese Faktoren der Gleichungen B.6 und B.7 wurden mit den anderen Faktoren aus der Gleichung 3.158 zu den Gesamtfaktoren  $C_V$  und  $C'_V$  wie folgt zusammengefasst

$$C_V = \frac{-2r_K^2 Ch(kr)}{r^2} \approx 3 \frac{kr_K(1 - kr)}{(kr)^3} \exp(k(r - r_K)) \quad (\text{B.8})$$

$$C'_V = \frac{kr_K^2 Ch'(kr)}{r} \approx -\frac{3kr_K((kr)^2 - kr + 1)}{2(kr)^3} \exp(k(r - r_K)). \quad (\text{B.9})$$

Tabelle B.13.: Aufbau des Programms zur Berechnung des wirksamen  $\vec{B}_1$ -Feldes in den metallischen Aluminium- und Kupferkugeln für die jeweiligen Nutationsspektren

<b>Programmaufbau zur Berechnung des <math>\vec{B}_1</math>-Feldes der Kugeln</b>
<b>1. Verwendung folgender Konstanten</b>
<i>Frequenz der elektromagnetischen Welle [Hz]</i>
$\nu_{27Al} = 1,04262 \cdot 10^8$
$\nu_{63Cu} = 1,06020 \cdot 10^8$
<i>Magnetische Feldkonstante des Metalls (relative Permeabilität)</i>
$\mu_{Al} = 1,000001650$
$\mu_{Cu} = 0,999999238$
<i>Spezifische Leitfähigkeit des Metalls [<math>1/\Omega m</math>]</i>
$\sigma_{Al} = 4,000 \cdot 10^7$
$\sigma_{Cu} = 6,451 \cdot 10^7$
<i>Kugelradius [m]</i>
$r_K(\text{Al}) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ bis $100,0 \cdot 10^{-6}$
$r_K(\text{Cu}) = 5,0 \cdot 10^{-6}$ bis $100,0 \cdot 10^{-6}$
<i>Magnetische Feldkonstante des Vakuums [Vs/Am]</i>
$\mu_0 = 0,0000012566$
<i>Magnetische Induktion [Hz]</i>
$B_{10} = 100000$

<b>2. Bestimmung der für das Programm notwendigen Hilfsvariablen</b>		
<b>3. Berechnung der Skintiefe <math>\delta = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \sigma \pi \nu}}</math> (Gleichung 2.24)</b>		
$\delta_{27Al} = 7,794 \cdot 10^{-6} [m]$		
$\delta_{63Cu} = 6,085 \cdot 10^{-6} [m]$		
<b>4. Berechnung der Wirbelstromkonstanten <math>k = \frac{1+i}{\delta}</math> (Gleichung 3.15)</b>		
$k_{27Al} = 1,283 \cdot 10^5 + 1,283 \cdot 10^5 i [1/m]$		
$k_{63Cu} = 1,643 \cdot 10^5 + 1,643 \cdot 10^5 i [1/m]$		
<b>5. Berechnung von <math>h(kr)</math></b>		
kleine Kugeln	mittlere Kugeln	große Kugeln
$\delta \geq r_K$	$\delta \approx r_K$	$\delta \ll r_K$
mit Gleichung B.2	mit Gleichung B.1	hier keine Berechnung (siehe 7b.)
<b>6. Berechnung von <math>h'(kr)</math>, der Ableitung von <math>h(kr)</math></b>		
kleine Kugeln	mittlere Kugeln	große Kugeln
$\delta \geq r_K$	$\delta \approx r_K$	$\delta \ll r_K$
mit Gleichung B.4	mit Gleichung B.3	hier keine Berechnung (siehe 7b.)
<b>Beginn der Berechnungsschleife für die Parameter <math>r, \theta, \varphi</math></b>		
$r$ in Schritten von 1 bis $rSchrift$ ( $rSchrift = 1000$ )		
mit der Schrittweite $r_K - fastnull/rSchrift - 1$		
$\theta$ in Schritten von 1 bis $Schritt$ ( $Schritt = 100$ )		
mit der Schrittweite $2\pi/Schritt - 1$		
$\varphi$ in Schritten von 1 bis $Schritt$ ( $Schritt = 100$ )		
mit der Schrittweite $\pi/Schritt - 1$		
<b>7a. Berechnung der dimensionslosen Konstante <math>C</math></b>		
kleine Kugeln	mittlere Kugeln	
$\delta \geq r_K$	$\delta \approx r_K$	
mit Gleichung B.5	mit Gleichung B.5	
<b>7b. Berechnung der Faktoren <math>C_V</math> und <math>C'_V</math></b>		
		große Kugeln
		$\delta \ll r_K$
		mit den Gleichungen B.8 und B.9
<b>8. Berechnung von <math>B_r \cos \theta</math></b>		
$B_r \cos \theta = -2 r_K^2 C B_{10} h(kr) \frac{\cos^2 \theta}{r^2}$		

**9. Berechnung von  $-B_\theta \sin \theta$**

$$-B_\theta \sin \theta = -k r_K^2 C B_{10} h'(k r) \frac{\sin^2 \theta}{r}$$

**10. Berechnung von  $B_{1,eff}$ . (Gleichung 3.158)**

**11. Berechnung der Intensität  $I = \vec{B}_{1,eff} \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$**

**Ende der Schleife für den Parameter  $r, \theta, \varphi$**

**12. Erstellung der Tabelle für das Nutationsspektrum**

**13. Faltung der Daten des Nutationsspektrums**

mit einer 10 kHz Lorentz-Linie

## B.5. Feldinhomogenität der NMR-Spule

### Berechnung des Magnetfeldes eines Solenoids nach dem Biot-Savart-Gesetz

Das Biot-Savart-Gesetz [Kne82]

$$\vec{H} = -\frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\vec{r} \times d\vec{j}}{r^3} \quad (\text{B.10})$$

dient zur Berechnung der magnetischen Felder von dünnen Strom durchflossenen Drähten ( $S$ ). Die Kombination der Gleichung B.10 mit

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (\text{B.11})$$

führt zu

$$\vec{B} = -\frac{\mu_r \mu_0 J}{4\pi} \int_S \frac{\vec{r} \times d\vec{\rho}}{r^3} \quad (\text{B.12})$$

wenn der Draht als unendlich dünn angenommen wird und zeigt, dass der Betrag und die Richtung der magnetischen Induktion  $\vec{B}$  in einem beliebigen Punkt ( $\vec{r}$  ist der Ortsvektor von diesem Leiterelement  $\vec{\rho}$  zum betrachteten Feldpunkt  $\vec{P}$ ) eines Magnetfeldes, das von der Summe aller Leiterelemente  $d\vec{\rho}$  mit der Stromstärke  $J$  erzeugt wird, bestimmt werden kann. Zur Berechnung des Feldverlaufes der Spule wird diese als spiralförmig aufgebaut betrachtet und die Dicke des Spulendrahtes wird vernachlässigt. Das Koordinatensystem ist so ausgerichtet, dass die  $z$ -Achse parallel zur Spulenachse verläuft und die  $y$ -Achse in Richtung des Spulenquerschnitts zeigt.

Die Darstellung der Ortsvektoren  $\vec{\rho}$  und  $\vec{P}$  in kartesischen Koordinaten mit dem Radius der Spule  $\rho$ , dem Winkel  $\varphi$  dem Abstand der Windungen  $2\pi z_0$  und den Ortskomponenten  $x, y, z$  des beliebigen Punktes  $\vec{P}$  lautet wie folgt

$$\vec{\rho} = \begin{pmatrix} \rho \cos \varphi \\ \rho \sin \varphi \\ z_0 \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (\text{B.14})$$

Mit der Berechnung

$$\vec{r} = \vec{P} - \vec{\rho} \quad (\text{B.15})$$

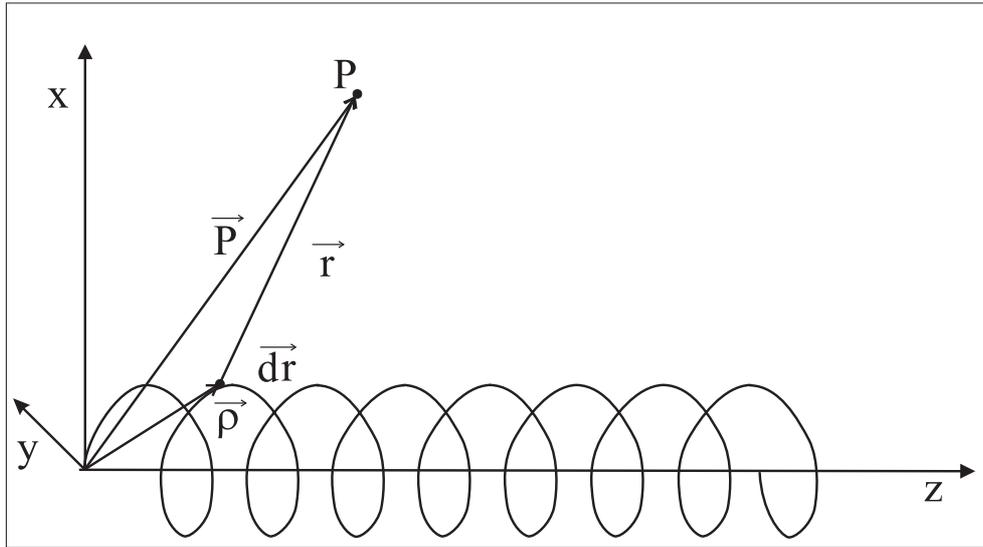


Abbildung B.1.: Skizze zum Gesetz von Biot-Savart

ergibt sich für den Ortsvektor  $\vec{r}$

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho \cos \varphi \\ \rho \sin \varphi \\ z_0 \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x - \rho \cos \varphi \\ y - \rho \sin \varphi \\ z - z_0 \varphi \end{pmatrix}. \quad (\text{B.16})$$

Weiterhin sind noch die Ableitung  $d\vec{r}$

$$d\vec{r} = \begin{pmatrix} \rho \sin \varphi \\ -\rho \cos \varphi \\ -z_0 \end{pmatrix} d\varphi \quad (\text{B.17})$$

und das Kreuzprodukt  $\vec{r} \times d\vec{r}$  wie folgt

$$\begin{aligned} \vec{r} \times d\vec{r} &= \begin{pmatrix} x - \rho \cos \varphi \\ y - \rho \sin \varphi \\ z - z_0 \varphi \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \rho \sin \varphi \\ -\rho \cos \varphi \\ -z_0 \end{pmatrix} d\varphi \\ &= \begin{pmatrix} -y z_0 + \rho z_0 \sin \varphi + (\rho z - \rho \varphi z_0) \cos \varphi \\ x z_0 + \rho z_0 \cos \varphi + (\rho z - \rho \varphi z_0) \sin \varphi \\ -y \rho \sin \varphi + \rho^2 \sin^2 \varphi - x \rho \cos \varphi + \rho^2 \cos^2 \varphi \end{pmatrix} d\varphi \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

zu berechnen. Es gilt ebenso

$$\begin{aligned} r^{-3} &= (\vec{r} \cdot \vec{r})^{-3/2} \\ &= ((x - \rho \cos \varphi)^2 + (y - \rho \sin \varphi)^2 + (z - z_0 \varphi)^2)^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Das Magnetfeld lässt sich dann wie folgt

$$\vec{B}_1 = -\frac{\mu\mu_0 J}{4\pi} \int_0^{2n\pi} \frac{Z}{N} d\varphi \quad (\text{B.20})$$

$$Z = \begin{pmatrix} -y z_0 + \rho z_0 \sin \varphi + (\rho z - \rho \varphi z_0) \cos \varphi \\ x z_0 + \rho z_0 \cos \varphi + (\rho z - \rho \varphi z_0) \sin \varphi \\ -y \rho \sin \varphi + \rho^2 \sin^2 \varphi - x \rho \cos \varphi + \rho^2 \cos^2 \varphi \end{pmatrix}$$

$$N = ((x - \rho \cos \varphi)^2 + (y - \rho \sin \varphi)^2 + (z - z_0 \varphi)^2)^{3/2}$$

nach Biot-Savart berechnen.



# Lebenslauf

**Name:** Kathrin Hesse

**Geburtsdatum:** 24. Februar 1967

**Geburtsort:** Dortmund

**Familienstand:** Ledig

**Staatsangehörigkeit:** Deutsch

## Schulbildung

**1973** - **1977** Liebig Grundschule, Dortmund

**1977** - **1983** Hauptschule Schüren, Dortmund

**1983** - **1986** Einstein-Gymnasium, Dortmund

## Ausbildung

**10/1986** - **06/1994** Studium der Chemie an der Universität Dortmund, Thema der Diplomarbeit: „Untersuchungen zur Optimierung von NMR-Imaging-Verfahren zur orts aufgelösten Mikroanalytik an Festkörpern“

**10/1994** - **12/2001** Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II an der Universität Dortmund

## Abschlüsse

**1986** Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

**1994** Diplom-Chemikerin

## **Berufserfahrung**

- 10/1994 - 12/1999** Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Förder- und Lagerwesen (FLW) der Universität Dortmund, u.a. Dozentin des Seminars: „Grundlagen der Werkstoffkunde für Studenten des ZSL“
- 01/1995 - 12/2001** Doktorandin am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund, Thema der Projektes: „Ultra hoch auflösende SEEING-NMR-Mikroskopie an Metallen und Legierungen“
- 01/1997 - 03/1997** Dozentin im BildungsCentrum der Wirtschaft e.V. Essen, Thema des Seminars: „Chemisch-Physikalische Prozesse und Methoden der Abfallbehandlung“
- 02/1999 - 12/1999** Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Firma Künstler Bergbautechnik GmbH in Holzwickede, Thema des Projektes: „Überarbeitung des bestehenden betriebseigenen QMS-Systems nach DIN ISO 9001ff“
- 01/2000 - 10/2001** Wissenschaftliche Mitarbeiterin am INFU in Dortmund, Themen der Projekte: „Biozide-ESD“, „Wiederverwendung von Möbeln als Beispiel der regionalen Kreislaufwirtschaft, Kreislaufwirtschaft - aufgemöbelt“
- seit 11/2001** Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut für Materialfluss und Logistik (IML) in Dortmund, Themen der Projekte: „Supply, Production and Recycling Chain Management, Technologiewechsel zu bleifreien Aufbau- und Verbindungstechniken“

## **Praktische Tätigkeiten**

- 11/1990 - 07/1993** Labortätigkeit im Institut Fresenius, Dortmund
- 08/1993 - 09/1994** Student. Hilfskraft am Lehrstuhl FLW, Dortmund
- 10/1994 - 12/1994** Student. Hilfskraft am Lehrstuhl PCII, Dortmund