

# Kernspinresonanz - NMR

Fortgeschrittenenpraktikum

Rouven Klink & Harald Krüger

21. November 2014

Betreut durch Karsten Killer

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>2</b>
2.1	Spin, Kernspin und magnetisches Moment . . . . .	2
2.2	Kernspinresonanz - Wechselwirkung mit Magnetfeldern . . . . .	3
2.3	Relaxationsprozesse . . . . .	4
2.4	Bestimmung der Relaxationszeiten . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Aufbau</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Durchführung</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>Auswertung</b>	<b>7</b>
5.1	Einzelpuls-Experimente . . . . .	7
5.2	Relaxationszeitbestimmung nach der Inversion-Recovery-Methode . . . . .	8
5.3	Relaxationszeitbestimmung nach der Spin-Echo-Methode . . . . .	9
5.4	Relaxationszeitbestimmung nach der Multi-Spin-Echo-Methode . . . . .	9
5.5	Zusammenfassung . . . . .	10
<b>6</b>	<b>Quellen</b>	<b>11</b>

# 1 Einleitung

Die frühen Anfänge der Kernspinresonanz (engl. auch **nuclear magnetic resonance**; kurz NMR) führen bis ins Jahr 1936 zurück. Zehn Jahre später gelang FELIX BLOCH und EDWARD MILLS PURCELL Kernspinresonanzen auch in Flüssigkeiten und Festkörpern nachzuweisen, wofür sie 1952 den Nobelpreis in Physik bekamen. Heute ist NMR als Standarduntersuchungsmethode aus den Bereichen der Physik, Chemie und Medizin nicht wegzudenken. Bis heute wird daran gearbeitet die räumliche Auflösung dieser Technik zu verbessern. Ziel in diesem Versuch ist es sich mit der Methode der Kernspinresonanz und dessen Theorie auseinanderzusetzen um anschließend die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  und die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  mit verschiedenen Methoden zu bestimmen und am Ende zu vergleichen.

## 2 Theorie

### 2.1 Spin, Kernspin und magnetisches Moment

Der Spin oder Eigendrehimpuls ist eine Eigenschaft von quantenmechanischen Elementarteilchen und besitzt kein Analogon zur klassischen Physik. Halbklassisch lässt sich der Spin eines Teilchens als Drehung um seinen Schwerpunkt mit einer festen Frequenz aber variabler Dreachse erklären. Je nach Spin werden die verschiedenen Teilchen klassifiziert. Während Elektronen, Protonen und Neutronen einen Spin von  $s = 1/2$  besitzen und zu den Fermionen gehören, haben Bosonen einen ganzzahligen Spin  $s = 1, 2, \dots$ . In Analogie zum Drehimpuls, lassen sich nicht alle drei Spinkomponenten gleichzeitig messen. Es lassen sich nur eine Komponente als Betrag und Projektion auf eine Quantisierungsachse bestimmen. Mögliche Beträge für die Gesamtspinquantenzahl  $\vec{S}$  sind

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}. \quad (1)$$

( $\hbar$  bezeichnet wie üblich das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.)

Auf selbe Art und Weise kann ein Ausdruck für den Kernspin gefunden werden mit dem Betrag  $\vec{I}$

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}. \quad (2)$$

Die Kernspinquantenzahl  $I$  kann je nach Kernart (uu-, gu-,ug-Kern) ganz- oder halbzahlig sein. Für gg-Kerne verschwindet der Kernspin. Als Quantisierungsachse kann zum Beispiel die z-Achse genutzt werden mit den Eigenwerten  $I_z = m_I \cdot \hbar$  mit den Werten  $-I_z \leq m_I \leq I_z$ . Damit existieren  $2I + 1$  Einstellmöglichkeiten für den Kernspin. Für Protonen, die in diesem Versuch untersucht werden sollen, ergeben sich damit also die Werte  $m_I = 1/2$  und  $m_I = -1/2$ .

Ein Resultat des Spins  $\vec{I}$  oder Bahndrehimpulses  $\vec{J}$  ist das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  verursacht durch die Ladung des rotierenden Teilchens. Die zugehörige Proportionalitätskonstante die das magnetische Dipolmoment  $\vec{\mu}$  mit Spin oder Bahndrehimpuls verknüpft, wird als gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma$  bezeichnet.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (3)$$

Man kann das gyromagnetische Verhältnis entweder über die Beziehung  $\gamma = g_I \mu_K / \hbar$  (mit  $\mu_K$ : Kernmagneton,  $g_I$ : Kern-g-Faktor) bestimmen oder in der Literatur entnehmen.

## 2.2 Kernspinresonanz - Wechselwirkung mit Magnetfeldern

Wird der Kernspin einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  ausgesetzt, so richtet sich dieser entlang des Feldes aus. Das Magnetfeld gibt den Spin also eine Richtung vor und es wird ein Drehmoment. Dies hat zur Folge, dass ein Spinteilchen im Magnetfeld zusätzlich eine potentielle Energie von  $E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  merkt. Sei das äußere Feld entlang der z-Achse, also  $\vec{B} = B_0 \cdot \vec{e}_z$  so wird der Betrag des magnetischen Moments auf diese projiziert und für seine Energie gilt

$$E = -\vec{\mu} \vec{B} = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0 = -g_I \mu_K \hbar m_I B_0. \quad (4)$$

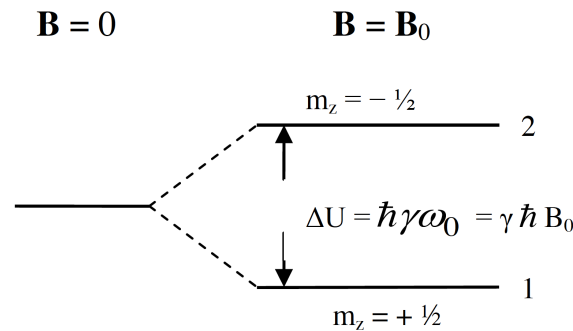
Da  $m_I = \pm 1/2$  annehmen kann, wird die Energie in zwei Niveaus aufgespalten. Diese Aufspaltung im Magnetfeld hebt die m-Entartung auf und wird Zeemanaufspaltung (s. Abb. 1) genannt. Der energetische Abstand der zwei Niveaus beträgt  $\Delta E = g_I \mu_K \hbar B_0$ . D.h. um den Spin von der Paralleleinstellung in die antiparallele Einstellung umzuklappen, muss die Energie  $\Delta E$  aufgebracht werden bzw. wird frei. Diese benötigte Energie kann dem Kernspin bspw. durch ein Photon oder anderes Strahlungsfeld zugeführt werden, sodass daraus eine Resonanzfrequenz

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (5)$$

bestimmt werden kann. Darin enthalten ist das Plancksche Wirkungsquantum  $h$ . Der Umklappprozess an sich führt dazu, dass das Strahlungsfeld an Intensität gewinnt zu oder absorbiert einen Teil davon. Diese Veränderung des elektromagnetischen Feldes kann mit einer Spule, die senkrecht zum äußeren Feld positioniert ist detektiert werden. Die Besetzung der zwei Energieniveaus ist im thermischen Gleichgewicht Boltzmann verteilt und kann daher dargestellt werden als

$$\frac{n_{\text{hoch}}}{n_{\text{tief}}} = \exp \left[ -\frac{E_{\text{hoch}} - E_{\text{tief}}}{k_B T} \right] = \exp \left[ \frac{\Delta E}{k_B T} \right]. \quad (6)$$

Darin soll  $n_{\text{hoch,tief}}$  die Besetzung des energetisch höher, tiefer gelegenen Niveaus angeben.  $E_{\text{hoch,tief}}$  sind dann entsprechend die Energien des höheren bzw. tieferen Zustandes.  $k_B$  bezeichnet die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Aus dieser Beziehung geht hervor, dass stets mehr Spins im tieferen als im höheren Zustand sind.



**Abbildung 1:** Aufspaltung der Energieniveaus durch anlegen eines äußeren Magnetfeldes  $\vec{B}$ . Die Energiedifferenz  $\Delta E$  ist hier mit  $\Delta U$  bezeichnet.[1]

## 2.3 Relaxationsprozesse

**Spin-Gitter-Relaxation** Es wird zwischen zwei verschiedenen Relaxationen unterschieden. Diese resultieren daraus, dass die Magnetisierung  $M$  nicht instantan erfolgt, sondern sich die Spins über eine gewisse Zeit ausrichten. Für die meisten Systeme kann ein exponentielles Verhalten der Magnetisierung festgestellt werden, bis ein Gleichgewichtszustand  $M_0$  erreicht wird. Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung wird in den Blochgleichungen beschrieben. Die z-Komponente der Magnetisierung lautet

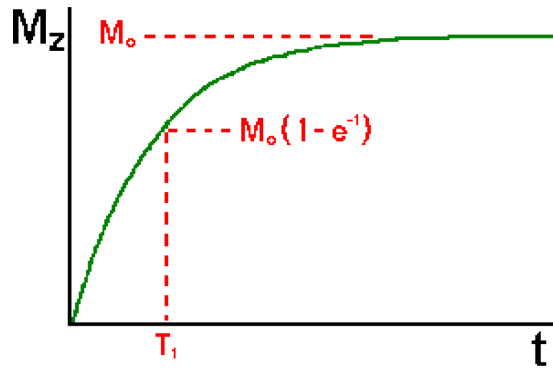
$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}. \quad (7)$$

Die charakteristische Zeitkonstante  $T_1$  wird als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet. Sie gibt an, wie lange es dauert, bis das Besetzungsverhältnis der Zeemanniveaus aus der Boltzmannverteilung wieder hergestellt ist. Die Lösung von (7) ergibt sich zu:

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(t=0) - M_0) \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right] \quad (8)$$

$$= M_0(1 - \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right]) \quad (9)$$

Dabei ist zu beachten, dass  $M_z(t=0) = 0$  ist. Damit vereinfacht sich die Gleichung entsprechend. Der Verlauf der Magnetisierung ist in Abb. 2.



**Abbildung 2:** Zeitlicher Verlauf der Magnetisierung einer Probe im äußeren Magnetfeld. [1]

**Spin-Spin-Relaxation** Der zweite Relaxationsprozess beschreibt den Rückgang in das thermodynamische Gleichgewicht nach dem der Spin um  $90^\circ$  gekippt wurde. Der Spin zeigt dann im mitbewegten Bezugssystem in die xy-Ebene. Im Laborsystem kann dieser Vorgang als eine kleine Auslenkung von der z-Achse angesehen werden. Anschließend präzediert der Vektor des Spins um diese. Ein Maß, wie lange dieser Vorgang dauert, gibt die Zeitkonstante  $T_2$  wieder. Die beschreibende Gleichung lautet

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}. \quad (10)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben durch

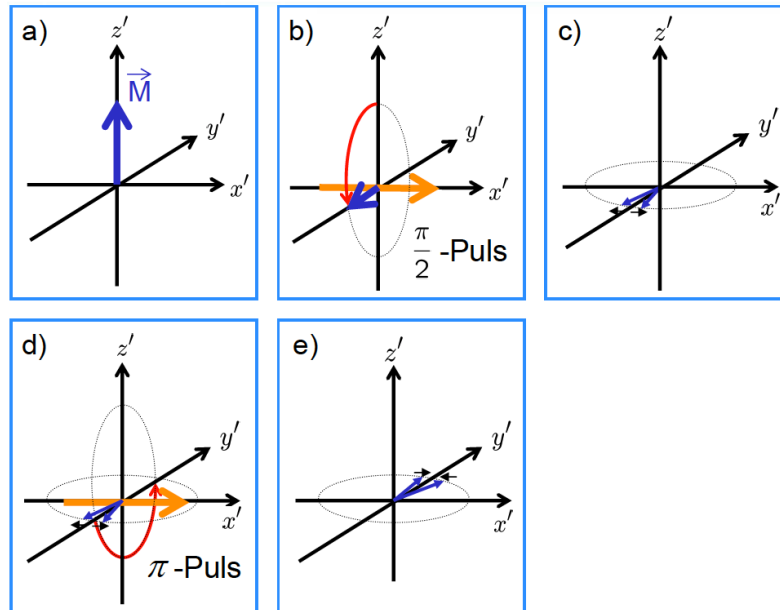
$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot \exp \left[ -\frac{t}{T_2} \right] \quad (11)$$

## 2.4 Bestimmung der Relaxationszeiten

Es gibt im Wesentlichen zwei Grundlegende Methoden um die Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  zu bestimmen.

**Inversion-Recovery-Methode** Diese Methode basiert auf einer Zwei-Puls-Sequenz. Zuerst wird der Vektor der Magnetisierung aus der  $+z$ -Richtung mit einem  $180^\circ$ -Puls in  $-z$ -Richtung umgeklappt. Nach einer bestimmten Wartezeit  $\tau$  wird ein weiterer Puls in das System gegeben. Dieser veranlasst, dass der Magnetisierungsvektor in die  $xy$ -Ebene zeigt. Damit kann die  $z$ -Magnetisierung abgefragt werden. Der Betrag der Magnetisierung vor dem  $90^\circ$  ist proportional zum Betrag nach dem Puls. Die so gewonnenen Daten der Amplitude können über der Wartezeit  $\tau$  aufgetragen werden. Aus dem Verlauf des Graphen sollte der Theorie nach eine exponentielle Regression die charakteristische Zeit  $T_1$  liefern.

**Spin-Echo-Methode** Bei dieser Methode werden kleinste Inhomogenitäten des Magnetfeldes ausgenutzt. Zuerst wird der Vektor der Magnetisierung mit einem  $\pi/2$ -Puls in die  $xy$ -Ebene versetzt. Durch eine Wartezeit  $\tau$  relaxiert der Kernspin ein wenig. Dieser Prozess findet nicht bei allen Kernspins gleich schnell statt, so dass es zur Dephasierung der Spins kommt. Anschaulich ist dieser Effekt in der Abb. 3 dargestellt. Nach der Zeit  $\tau$  wird dem System ein  $\pi$ -Puls zugefügt. Das vorherige Auseinanderdriften der Spins führt nun dazu, dass beide Spins wieder zusammenlaufen und der Betrag der Magnetisierung wieder ansteigt. Ist der Dephasierungsvorgang schnell im Vergleich zur Zeit  $T_2$  kann kein vernünftiges Spin-Echo aufgenommen werden. Um dies zu Umgehen findet in vielen NMR-Untersuchungen die Methode nach Carr-Purcell Anwendung, bei der eine Reihe von  $\pi$ -Pulsen im Abstand  $\tau$  in das System eingekoppelt werden. Die technische Umsetzung von präzisen  $\pi$ -Pulsen gestaltet sich jedoch als schwierig. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wird heute meistens die Spin-Echo-Methode nach Meiboom-Gill angewendet. Sie ist vergleich mit der vorherigen Methode nach Carr-Prucell, sendet aber hochfrequenzte  $\pi$ -Pulse an das System. Die Pulse sind so kozipt, dass das Vorzeichen und damit die Richtung der Umklappvorgänge stetig wechselt. Dadurch werden kleine Abweichungen vom  $180^\circ$ -Puls in der nächsten Sequenz rückgängig gemacht.



**Abbildung 3:** Entwicklung der Magnetisierung bei der Bestimmung von  $T_2$ . a) Startsituation: Die Nettomagnetisierung  $M$  ist entlang der ausgezeichneten  $z$ -Richtung des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet. b) Durch Einstrahlung eines  $\pi/2$ -Pulses lässt sich die Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene klappen. c) Während der Zeit findet eine Dephasierung der Spins statt, es gibt schneller und langsamer präzedierende Anteile, und die Nettomagnetisierung verschmiert. d) Mittels eines  $\pi$ -Pulses lassen sich nun die Anteile von der einen Seite der  $xy$ -Ebene auf die andere klappen. Die unmittelbare Folge ist, dass nach e) die Laufrichtung der präzedierenden Anteile invertiert wird. Die aufgefächerte Magnetisierung wird also wieder zusammengeführt, und es lässt sich ein Spin-Echo nach der Zeit  $2\tau$  beobachten. [2]

### 3 Aufbau

### 4 Durchführung

Der Versuch wurde entsprechend der Anleitung [1] in Betrieb genommen. Der Aufbau ist in Abb. 4 zusehen. Die Resonanzfrequenz des Schwingkreises wurde auf  $f = 21,37371 \text{ MHz}$  eingestellt und an der Feinjustierung des Magneten die Kapazität des Schwingkreises verändert bis auf dem Oszilloskop ein Signal wie es in der Abb. 5 zu sehen ist dargestellt wurde. Dazu wurde eine kleine Sonde in die Halterung gesteckt. Es ist darauf zu achten, dass das Signal einen Spitze-Spitze-Wert vom etwa 40 V besitzt. Anschließend wurden verschiedene Proben (Wasser, Feinmechanikeröl und Alkohol) in die dafür vorgesehene Halterung in das Magnetfeld gestellt. Auf dem Oszilloskop erscheint Signal. Das dargestellte Signal zeigt das *free induction decay* Kurz FID. Mit Variation der Zeit für die Pulsfolge und Pulslänge kann ein Maximum des Signal erzielt werden. Es wurden die Pulsabstände und Pulslängen notiert. Daraus kann schon eine grobe Bestimmung der Relaxationszeiten vorgenommen werden. Anschließend wurde die Inversion-Recovery-Methode für alle drei Proben angewendet. Es folgte die Messung zur Bestimmung der Zeit  $T_2$  mittels der Spin-Echo-Methode. Als letztes wurde die Methode nach Meiboom-Gill angewendet. Aufgabe ist es nun die drei Methoden miteinander zu Vergleichen.



Abbildung 4: Versuchsaufbau. [2]

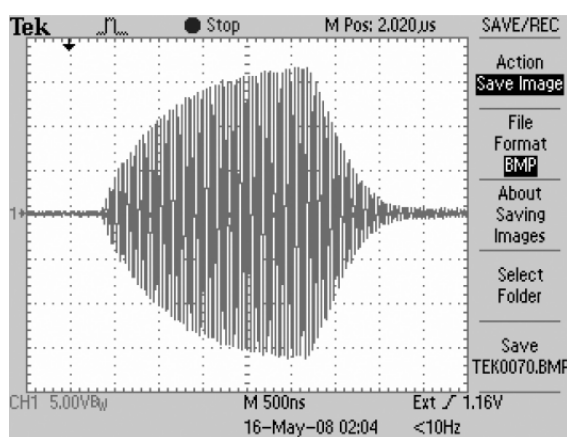


Abbildung 5: Einstellungssignal. [1]

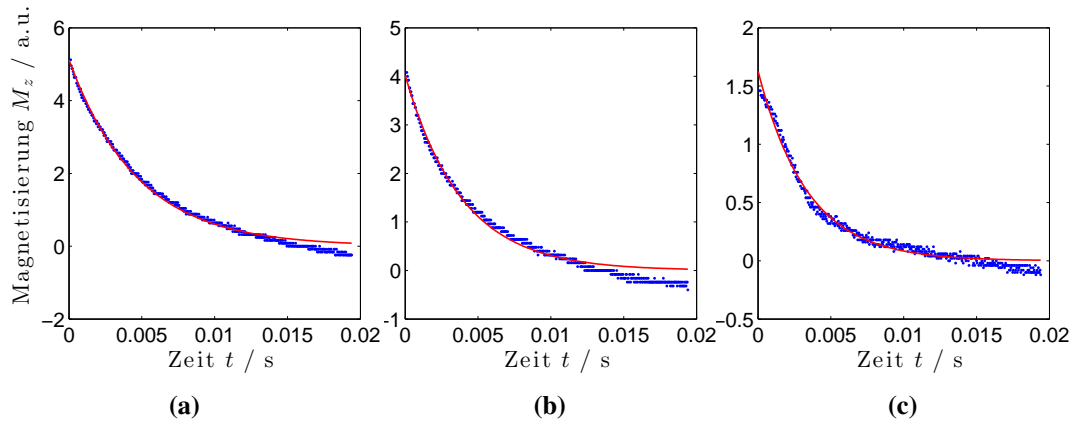
## 5 Auswertung

### 5.1 Einzelpuls-Experimente

Die Messung der Amplitude des FID (free induction decay) in Abhängigkeit der Pulslänge für Öl, Wasser und Alkohol lieferte für die Abklingzeiten  $T_1$  und  $T_2^*$  nach einem Fit die in Tab. 1 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 1: Messung der Relaxationszeiten durch FID

Material	$T_1$ / ms	$T_2^*$ / ms
Öl	70	4,7
Wasser	500	3,9
Alkohol	150	3,4



**Abbildung 6:** Magnetisierung über Zeit  $t$  anhand der Messung des FID für (a) Öl, (b) Wasser und (c) Alkohol.

Die dabei ermittelte Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2^*$  ist nicht die exakte Spin-Spin-Relaxationszeit. Aufgrund des inhomogenen Magnetfeldes kann das eigentliche  $T_2$  mit diesem Versuchsaufbau nur durch ideale Einstellung des Magnetfeldgradienten erreicht werden. Bei der Durchführung wurde daher das durch die Inhomogenitäten veränderte  $T_2^*$  ermittelt. Die Werte der Relaxationszeiten unterscheiden sich für jedes Material voneinander und liegen allesamt im ms-Bereich. Dies ist mit dem in der Bedienungsanleitung S. I-10 in Einklang zu bringen. Die Abb. 6 zeigen die zugehörigen Zeitverläufe der gemessenen Magnetisierung in  $z$ -Richtung mit dem jeweils zusätzlich eingezeichneten Fit an eine Exponentialkurve.

Die Spin-Gitter Relaxationszeiten  $T_1$  weichen für jedes Material deutlicher voneinander ab. Der Wertebereich liegt zwischen einigen zehn und mehreren hundert ms. Auch dies ist mit der Betriebsanleitung S. I-6 in Einklang zu bringen.

## 5.2 Relaxationszeitbestimmung nach der Inversion-Recovery-Methode

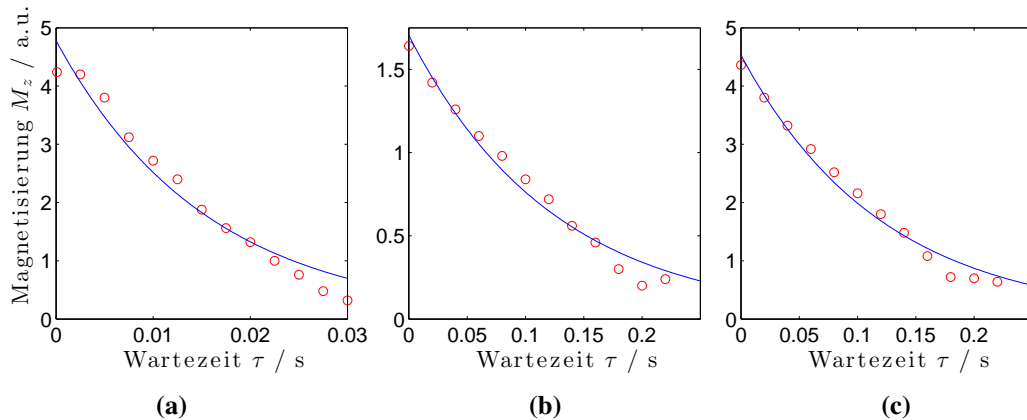
Im nächsten Schritt wurde die Zeit  $T_1$  mittels Inversion-Recovery-methode bestimmt. Die Messung des FID wird dabei in Abhängigkeit der Wartezeit  $\tau$  durchgeführt. Dabei konnten die in Tab. 2 Relaxationszeiten  $T_1$  ermittelt werden.

**Tabelle 2:** Relaxationszeiten  $T_1$  nach der Inversion-Recovery-Methode

Material	$T_1$ / ms
Öl	15,6
Wasser	124,4
Alkohol	121,4

In Abb. 7 sind die zugehörigen Plots zu sehen. Die hier ermittelten Spin-Gitter-Relaxationszeiten weichen deutlich von den zuvor in den Einzelpuls-Experimenten ermittelten Zeiten ab. Die Grö-





**Abbildung 7:** Magnetisierung über Wartezeit  $\tau$  anhand der Messung des FID nach der Inversion-Recovery-Methode für (a) Öl, (b) Wasser und (c) Alkohol.

Benennung wird jedoch beibehalten, genauso, wie die Hierarchie in den Relaxationszeiten der drei Materialien Öl, Wasser und Alkohol.

### 5.3 Relaxationszeitbestimmung nach der Spin-Echo-Methode

Die über die Spin-Echo-Methode ermittelten Spin-Spin-Relaxationszeiten sind in Tab. 3 dargestellt. Auch hier zeigen sich wieder andere Relaxationszeiten als in den vorhergehenden Experimenten.

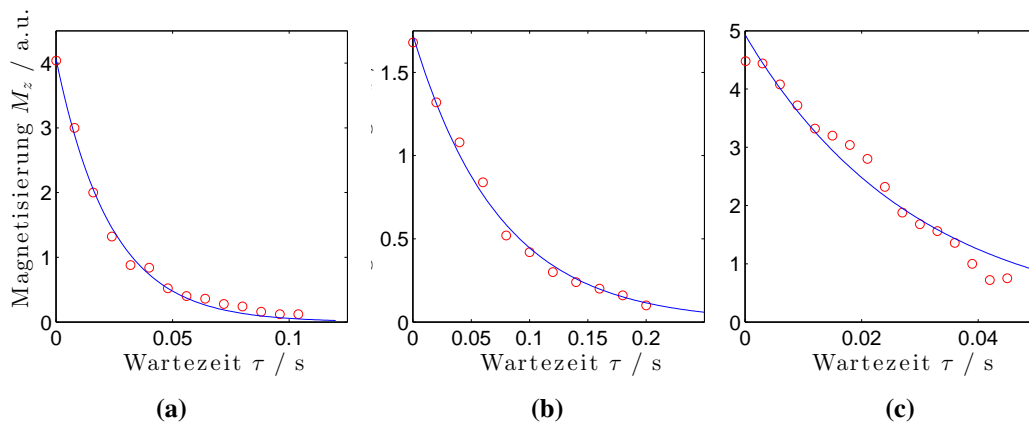
**Tabelle 3:** Relaxationszeiten  $T_2$  nach der Spin-Echo-Methode

Material	$T_2$ / ms
Öl	23,4
Wasser	74,0
Alkohol	29,1

Die zugehörigen Fits sind in Abb. 8 dargestellt.

### 5.4 Relaxationszeitbestimmung nach der Multi-Spin-Echo-Methode

Mithilfe einer MaximaSuchfunktion konnten die (meisten) Maxima in den vom Oszilloskop aufgenommenen Bildern gefunden werden. Ein exponentieller Fit durch diese Hochpunkte in Abb. 9 lieferte für den Aufbau mit und ohne Meiboom-Gill-Korrektur die in Tab. 4 aufgeführten Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$ .



**Abbildung 8:** Magnetisierung über der Wartezeit  $\tau$  anhand der Messung des FID nach der Spin-Echo-Methode für (a) Öl, (b) Wasser und (c) Alkohol.

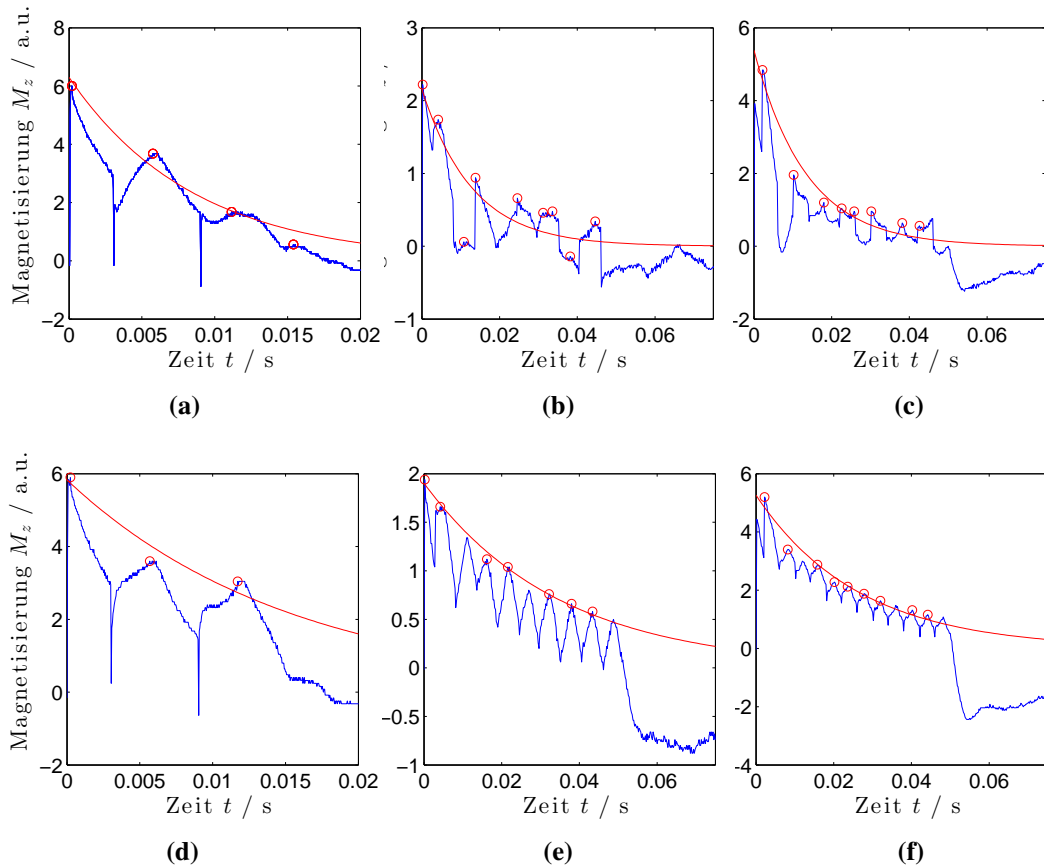
**Tabelle 4:** Messung der Relaxationszeiten durch die Multi-Echo-Methode

Material	$T_2$ / ms	$T_{2\text{MG}}$ / ms
Öl	8,6	15,5
Wasser	13,0	34,9
Alkohol	13,5	26,4

Durch die Meiboom-Gill-Korrektur werden erst die gesuchten Strukturen richtig dargestellt. Die ohne M-G-Korrektur gemessenen Maxima sind zu Auswertungszwecken nicht zu gebrauchen. Der Fehler der Fits ist hier zu groß.

## 5.5 Zusammenfassung

Die in diesem Versuch dargestellten Methoden zur Bestimmung der Relaxationszeiten führen alle auf Werte der gleichen Größenordnung. Jedoch kann keine Methode an die Werte einer anderen Methode annähernd herankommen. So bleibt auch die Frage nach der genauesten Methode offen. Als wichtige Information bleibt jedoch auch, dass mithilfe der Kernspinresonanzspektroskopie unterschiedliche Materialien nach dem hier vorliegenden Aufbau qualitativ, jedoch nicht quantitativ unterschieden werden können.



**Abbildung 9:** Vergleich der Magnetisierung über der Wartezeit  $\tau$  anhand der Messung des FID nach der Multi-Spin-Echo-Methode für (a) Öl, (b) Wasser und (c) Alkohol ohne Meiboom-Gill-Korrektur und (d) Öl, (e) Wasser und (f) Alkohol mit Meiboom-Gill-Korrektur.

## 6 Quellen

- 1) Versuchsanleitung (<http://www.physics.rutgers.edu/ugrad/389/PS2-1%20Manual%201.41.pdf>)
- 2) Versuchsanleitung Physikalisches Praktikum zu NMR, RWTH Aachen, (<http://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/NMRscript.pdf>)
- 3) Versuchsanleitung Fortgeschrittenenpraktikum Kernspinresonanz, Universität Freiburg, (<http://hacol13.physik.uni-freiburg.de/fp/Versuche/FP1/FP1-8-Kernspinresonanz/Anleitung.pdf>)