

# Protokoll: Kernspinresonanz -Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

3. Dezember 2015

Betreuer: Carsten Killer  
Versuchsdatum: 20.11.2015

Note:

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Kernspin in einem externen Magnetfeld . . . . .	3
2.2	Messmethoden . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>8</b>
4.1	Einzel puls Messungen . . . . .	8
4.2	Bestimmung von $T_1$ mit der Inversion-Recovery-Methode . . . . .	9
4.3	Bestimmung von $T_2$ mit Hilfe der Spin-Echo-Methode . . . . .	10
4.4	Bestimmung von $T_2$ mit Hilfe von multiplen Spin-Echos . . . . .	11
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>15</b>

## 1 Motivation

Die bildgebende Magnetresonanztomografie ist eines der wichtigsten und fortschrittlichsten medizinischen Verfahren zur nicht-invasiven Untersuchung des menschlichen Körpers. Die physikalische Grundlage dahinter geht auf die Entdeckung von Spin-Echos im Antwortspektrum einer Probe in einem externen, modulierten Magnetfeld durch E. L. Hahn [1] zurück. In diesem Versuch sollen einmal die wichtigsten Verfahren zur Kernspin-Resonanz-Spektroskopie nachvollzogen und selbst angewendet werden.

## 2 Physikalische Grundlagen

### 2.1 Kernspin in einem externen Magnetfeld

Der Spin ist eine rein quantenmechanische Größe von Elementarteilchen. Im klassischen Sinne lässt sich dieser als der Eigendrehimpuls um den eigenen Schwerpunkt mit Variabler Drehachse aber fester Frequenz veranschaulichen, wobei dies nicht als Analogon zu den Formulierungen aus der Quantenphysik verstanden werden kann. Ebenso wie der Gesamspin der Elektronenhülle  $\vec{S}$ , mit Quantenzahl  $\hbar s_z = (\vec{S})_z$  und dessen Betragsquadrat (e.g. Energieaufspaltung)  $\vec{S}^2 = \hbar^2 S(S+2)$ , kann eine analoge Größe für das System der Nuklei im Atomkern definiert werden. Dieser Kern-Gesamspin  $\vec{I}$  erfüllt alle Eigenschaften eines Operators, welcher Drehung ausführt/symbolisiert - damit sind die verschiedenen Kommutatoren, Eigenwertgleichungen und quantenmechanischen Regeln gemeint.

Die unterschiedlichen Arten der ug-,gu-,uu-Kerne - Zahl der Neutronen und Protonen - können ganz- oder halbzahlgigen Gesamspin haben. Kerne mit geraden  $n$ - und  $p$ -Zahlen haben auf Grund der anti-parallelen Anordnung  $\vec{I}^2 = 0$ . Die Multiplizität des Spin-Zustandes eines Kerns kann mit Hilfe der  $z$ -Komponente  $I_z = m_I \hbar$  - wegen der nicht gleichzeitig messbaren Komponenten beliebig festgelegt - zu  $2I + 1$  ermittelt werden. Für das in diesem Versuch betrachtete Wasserstoff-Atom kann die magnetischen Spinquantenzahlen  $m_I = \pm 1/2$  haben.

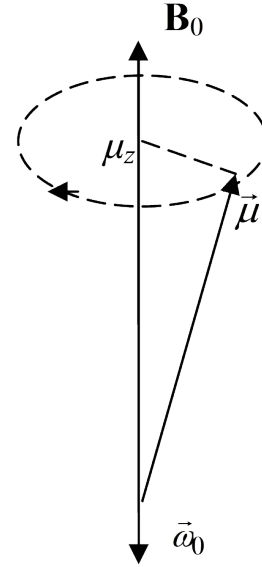
Eine rotierende/gyrierende Ladung besitzt ein magnetisches Moment. Für den Kern gilt Gleichung 1 mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ , dem Kernmagneton  $\mu_K$  und dem Kern-Landé-Faktor  $g_I$ .

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} = g_I \mu_K \vec{I} \quad (1)$$

Ein äußeres Magnetfeld richtet diese magnetische Moment entlang seiner Feldlinien aus. Daraus folgt eine zusätzliche potentielle Energie des Teilchens  $V_{\text{mag}}$  in diesem Feld. Sei o.B.d.A. das homogene, stationäre Magnetfeld in (der)  $z$ -Richtung  $\vec{B}_0$  zusammen mit dem Spin des Kerns, so ergibt sich Gleichung 2. Die resultierende *Zeemanaufspaltung* der Energieniveaus kann bspw. durch ein Photon mit der Frequenz  $\omega_0$  aufgebracht werden. Die Resonanz des Kernspins in externen Feldern liegt demnach genau bei diesem  $\omega_0$ .

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \vec{B}_0 = -g_I \mu_K \hbar m_I B_0 \quad (2)$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3)$$



**Abb. 1:** Präzession eines magnetischen Moments  $\vec{\mu}$  in einem externen Feld  $\vec{B}_0$ . [2]

Da nun bekannt ist, dass die Spin-Niveaus nicht zusammenfallen, sondern aufspalten, kann im thermischen Gleichgewicht eine *boltzmannartige* Verteilung des Besetzungsverhältnisses von *spin-up* und *spin-down* mit Gleichung 4 angeführt werden. Dabei ist die niederenergetische Besetzung immer größer als die des höheren Niveaus.

Die kollektive Ausrichtung der Spins im Magnetfeld erzeugt die Magnetisierung  $M_z$ . Da das „umdrehen“ der einzelnen Spin-Richtungen - explizit die Drehachsen - im Magnetfeld einem statischen Prozess gleicht, gilt Gleichung 5 für die Magnetisierung zum Zeitpunkt  $t$ . Darin steht  $T_1$  für die sog. **Spin-Gitter-Relaxationszeit**: nach dieser Zeit ist die anfänglich beliebige Spin-Anordnung im Magnetfeld auf das  $(1 - 1/e)$ -fache der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  angestiegen.

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \quad (4)$$

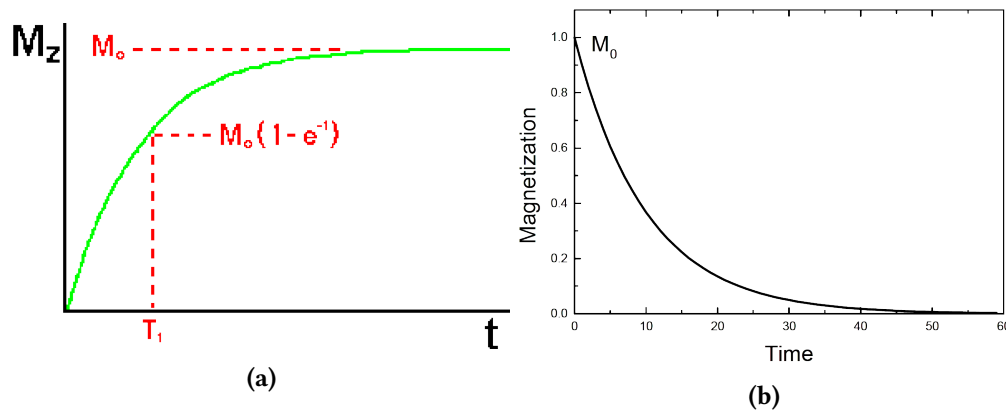
$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} = \frac{(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})\frac{\mu^2 B_0}{k_B T} - (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu}{T_1} \quad (5)$$

Der Differentialgleichung Gleichung 5 genügt die Funktion aus Gleichung 6 der Magnetisierung in einem externen, homogenen und stationären Magnetfeld zu einer Zeit  $t$  nach dem Einschalten. Insbesondere ist zu beachten, dass die rein „thermische“ Magnetisierung in Magnetfeld-Richtung ohne äußeres Feld  $M_0$  entspricht. In x- bzw. y-Richtung verschwindet diese hingegen.

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(t=0) - M_0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (6)$$

Äquivalent kann man ähnlich Überlegungen für die anderen Koordinatenrichtungen anführen: aufgrund des Drehmoments  $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$  auf das magnetische Moment durch das äußere Feld führen die Achsen der Spin-Bewegungen eine Präzession mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  aus. Dies ermöglicht es durch Überlagerung eines zirkular-polarisierten Magnetfeldes mit dem stationären eine, in geeigneter Phasenrelation zueinander stehende kollektive Spin-Präzession in die xy-Ebene hinein zu erwirken. Für eine kurze Zeit nach dem Abschalten dieses 'drehenden' Magnetfeld-Pulses existiert eine nicht-verschwindende x- bzw. y-Magnetisierung, welche unter dem Einfluss des weiterhin vorliegenden stationären  $\vec{B}_0$  wieder relaxiert. Es gilt ein ähnlicher Zusammenhang wie zuvor (Gleichung 5), nur charakterisiert sich dieser Vorgang in Gleichung 7 über die **Spin-Spin-Relaxationszeit**  $T_2$ .

$$M_x(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{und} \quad M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (7)$$



**Abb. 2:** Verlauf der Magnetisierung bei Einschalten in z-Richtung (Abbildung 2a) und nach Ausschalten (Abbildung 2b) eines externen Magnetfeldes; beliebige Probe. [3]

## 2.2 Messmethoden

Im Allgemeinen verwendet man 2 Verfahren, um die materialspezifischen Größen  $T_1$  und  $T_2$  zu bestimmen. Insbesondere sind diese Eigenschaften/daraus folgende Charakteristika zentraler Punkt der vielen Anwendungsbeispiele der Kernspinresonanz.

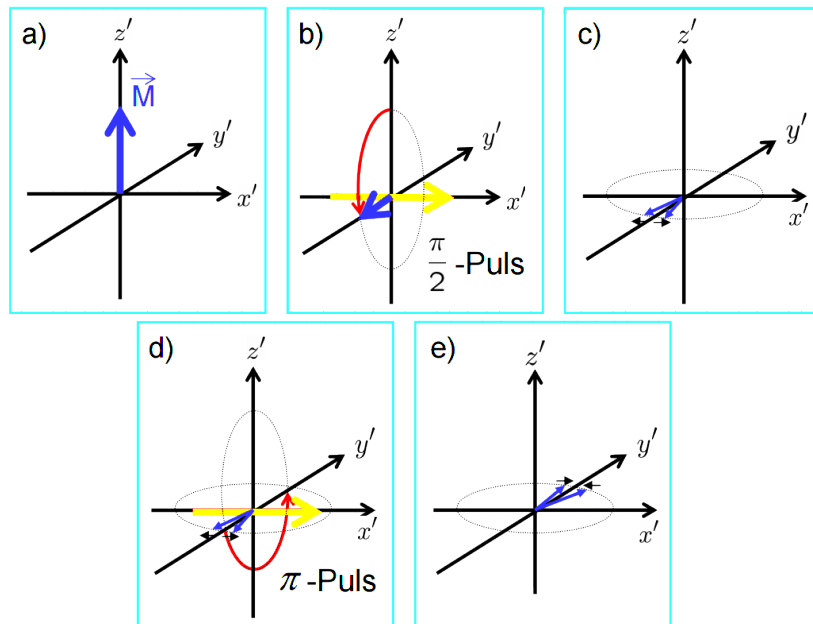
**Inversion-Recovery-Verfahren** Zuerst wird über einen zirkular polarisierten Magnetfeld-Puls der Frequenz  $\omega_0$  die in +z-Richtung orientierte Magnetisierung umgedreht. Am Ende der Puls-Dauer steht diese somit in -z-Richtung; man bezeichnet eine solche Manipulation demnach als  $180^\circ$ -Puls. Nach einer pulsfreien Zeit  $\tau$  gibt man einen  $90^\circ$ -Signal ein. Die Spins, welche sich während der Wartezeit  $\tau$  schon wieder in +z-Richtung umorientiert hatten, erzeugen nun eine endliche Magnetisierung in der xy-Ebene. Man „checkt“ quasi, welche z-Magnetisierung nach  $\tau$  vorliegt. Variiert man diese Wartezeit, so kann man die gesamte Spin-Korrelation und dessen Relaxation vermessen. Zu erwarten ist der Verlauf von Gleichung 5 bzw. Abbildung 2b, wobei man nach der Größe  $T_1$  sucht.

**Spin-Echo-Verfahren** Auf Grund von thermischen Prozessen und Inhomogenitäten in externen Feldern und der Substanz selbst 'klappen' nicht alle Spins gleichermaßen hin und her, weswegen sie nicht als in-Phase während einer Messung angenommen werden können. Die Abbildung 3 macht den Sachverhalt der Spin-Echo-Methode sehr anschaulich.

Nach einem  $90^\circ$ -Puls (oder auch  $\pi/2$ ) liegt der Magnetisierungs-Vektor in der xy-Ebene. Die auseinander gedrifteten Spins werden anschließend nach einer Wartezeit  $\tau$  mit einem  $180^\circ$ -Signal ( $\pi$ ) umgedreht und wieder *fokussiert*. Die Magnetisierung steigt erneut an, wenn sich die gesammelten Spins in Ausgangsrichtung des stationären Magnetfeldes befinden. Dieses *Echo* der Magnetisierung ist nach der Spin-Spin-Relaxationszeit  $2\tau = T_2$  zu beobachten.

Sind die Einflüssen von Störungen groß bzw. schnell gegen die Spin-Spin-Relaxation,

so kommt es zu keinem kollektiven Echo. Die Zeit  $T_2$  kann nicht angemessen bestimmt werden. Die Verfahren nach *Carr-Purcell* und *Meibomm-Gill* umgehen diese Problematik, indem beide eine Sequenz von  $180^\circ$ -Pulsen verwenden (siehe Abschnitt 4).



**Abb. 3:** Verlauf der Spin-Echo-Methode . **a)**: Ausgangssituation. **b)**: ein  $90^\circ$ -Puls bringt die Spins in die  $xy$ -Ebene. Eine Störung (gelb) verursacht das aus-der-Phase-Laufen in **c)**. Die Nettomagnetisierung verschmiert. **d)**: ein  $180^\circ$ -Signal führt die präzidierenden Spin-Anteile zusammen. Nach der Zeit  $2\tau$  beobachtet man das Spin-Spin-Relaxations-Echo.[4]

### 3 Durchführung

Der Versuchsaufbau mit **TeachSpin**-Magnetfeldgenerator, Oszilloskop, Feldgradient-Controller und Steuereinheit des Generators zeigt Abbildung 4. Die Inbetriebnahme und Kalibrierung des Experiments erfolgte nach [2]. Dabei galt es, die Resonanzfrequenz des Wasserstoffatomkerns (Protonen) möglichst genau einzustellen. Die Messmethode selbst geht hauptsächlich auf die Messung eines, durch die veränderliche Magnetisierung der Probe hervorgerufenen Induktionsstromes zurück.

Anschließend wurden mit Hilfe des Oszilloskops für die drei Proben Wasser, Alkohol und Feinmechanik-Öl anhand des *free induction decay* die Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten abgeschätzt. Über die Variation der Puls-Länge wird hierbei ein maximales Signal gesucht. Die ermittelten Größen benutzt man in den Verfahren aus Unterabschnitt 2.2 für alle Substanzen, woraus in Abschnitt 4 die Materialgrößen  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden können.



**Abb. 4:** Versuchsaufbau nach [4] bzw. [2] mit Magnetfeldgenerator, Oszilloskop, Feldgradient-Controller und Steuereinheit.

## 4 Auswertung

### 4.1 Einzelpuls Messungen

In den ersten Messungen werden die Zeiten  $T_1$  für die verschiedenen Proben bestimmt. Dafür wird die Zeit des Einzelpulses so variiert, dass das Signal am Oszilloskop einem Maximum entspricht, da dies eine Maximierung der Magnetisierung in der x-y-Ebene bedeutet und somit einem  $90^\circ$ -Puls entspricht. Die Zeit, die das Signal benötigt um wieder das Grundniveau zu erreichen stellt eine grobe Schätzung für  $T_1$  dar. Die gemessenen Zeiten sind in Tab.1 aufgeführt. Das gleiche Prinzip wird erneut für den  $180^\circ$ -Puls an-

**Tab. 1:** Durch Einzelpuls gemessene Zeiten für  $T_1$  (grob) und  $90^\circ$ -Pulslängen  $T_{90^\circ}$  für die verschiedenen Medien

Material	$T_1 / \text{s}$	$T_{90^\circ} / \mu\text{s}$
Wasser	4	2,60
Alkohol	3	3,46
Öl	0,4	4,10

gewandt, jedoch wird die Zeit für ein Minimum im Signal aufgenommen, da an diesem die Magnetisierung wieder aus der x-y-Ebene verschwunden ist und die Magnetisierung auf  $-M_z$  gekippt ist. Die gemessenen Zeiten für diese Pulse sind in Tab.2 aufgeführt.

**Tab. 2:** Durch Einzelpuls gemessene Zeiten für  $T_1$  (grob) und  $90^\circ$ -Pulslängen  $T_{90^\circ}$  für die verschiedenen Medien

Material	$T_2 / \text{ms}$	$T_{180^\circ} / \mu\text{s}$
Wasser	49,6	7,24
Alkohol	26,8	7,70
Öl	28,8	7,94

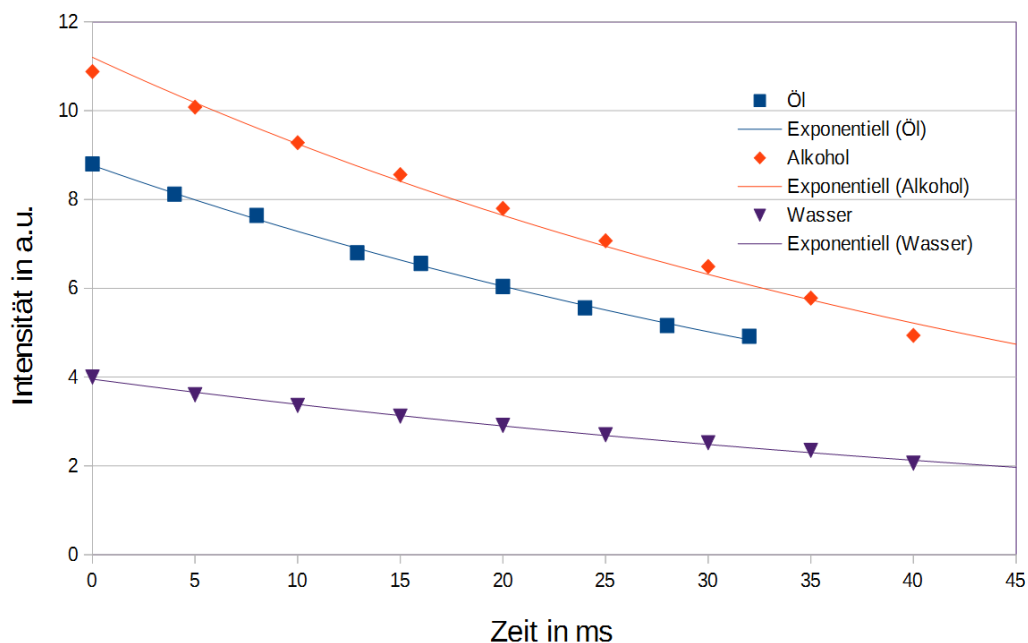


## 4.2 Bestimmung von $T_1$ mit der Inversion-Recovery-Methode

Mit Hilfe der beschriebenen IR-Methode werden für jedes Medium Datenreihen für verschiedene Pulsabstände aufgenommen. Für die Pulsdauern werden jeweils die in Kap.4.1 gemessenen Zeiten verwendet. Dabei wird die Intensität des Signals beim  $180^\circ$ -Puls aufgezeichnet. Zur Auswertung wird das Signal nach (??) wie in Abb.5 gezeigt aufgetragen und es wird ein exponentieller Fit durch die gemessenen Daten gelegt. Aus dem Anstieg der Fitfunktion kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  bestimmt werden. Diese sind in Tab.3 für die verschiedenen Medien angegeben.

**Tab. 3:** Durch IR-Methode gemessene Zeiten für  $T_1$  für die verschiedenen Medien

Material	$T_1$ / ms
Wasser	64,5
Alkohol	52,3
Öl	53,8



**Abb. 5:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $90^\circ$ -Puls und einem  $180^\circ$ -Puls (IR-Methode) für verschiedene Medien abgebildet. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fitfunktionen.

Die ermittelten Zeiten weichen hierbei stark von den geschätzten Werten aus Tab.1 ab. Das lässt sich wahrscheinlich auf eine schlechte Schätzung der Zeiten zurückführen, da die geschätzten Zeiten nicht für den  $1/e$ -ten Teil der Maximalamplitude, sondern für den ungefähren Nullwert des betrachteten Signal, was nicht den Relaxationszeiten ent-

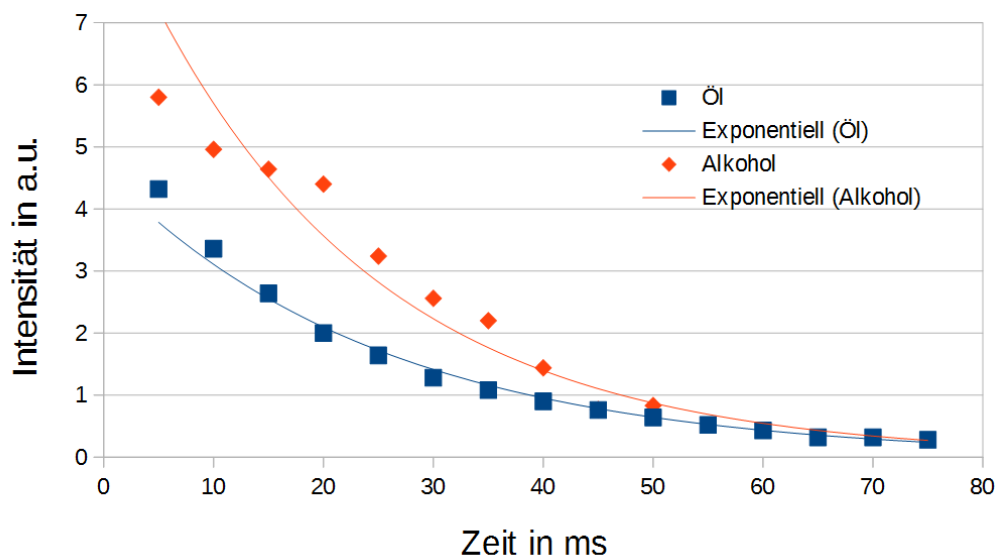
spricht.

### 4.3 Bestimmung von $T_2$ mit Hilfe der Spin-Echo-Methode

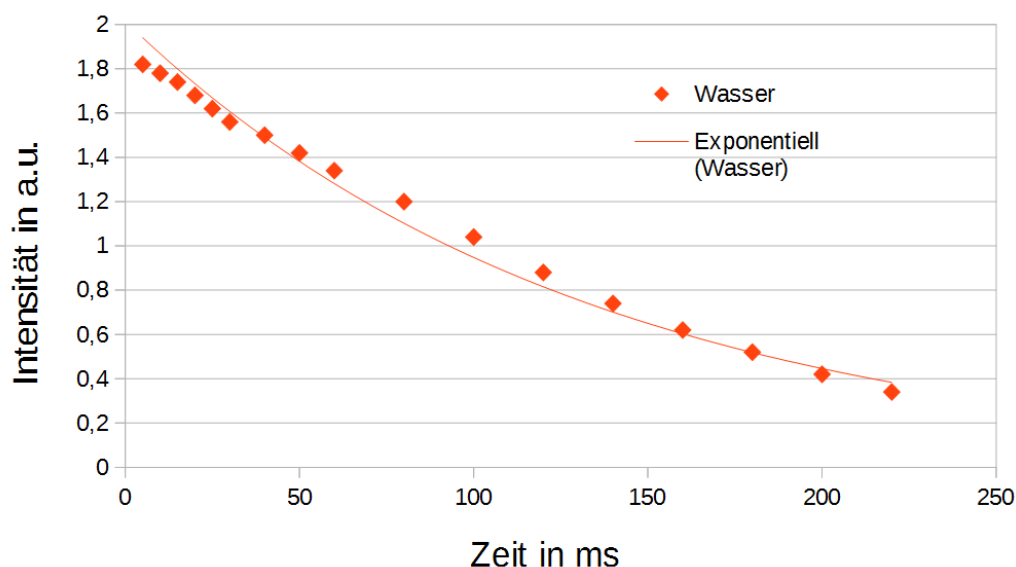
Die mit Hilfe der Spin-Echo-Methode bestimmten Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$  sind in Tab.4 dargestellt. Die angegebenen Zeiten wurden durch Bestimmung des Anstieges einer exponentiellen Fitfunktion ermittelt. Die gemessenen Werte für Wasser weichen hier deutlich von den geschätzten Werten ab. Wie in Abb.7 zu erkennen ist, liegen die gemessenen Werte für Wasser eher auf einer Geraden als auf dem exponentiellen Fit, woraus man folgern kann, dass der angenommene exponentielle Zusammenhang nicht korrekt ist. Die Werte für Öl und Alkohol liegen in einem zu erwartenden Bereich, wobei entgegen der Erwartung die Relaxationszeit für Alkohol kürzer ist als die für Öl. Jedoch liegen, wie in Abb.6 zu erkennen, die Messwerte für Alkohol nicht unbedingt auf einer exponentiellen Linie, was eine hohe Ungenauigkeit für diese Messung nahelegt.

**Tab. 4:** Durch Spin-Echo-Methode gemessene Zeiten für  $T_2$  für die verschiedenen Medien

Material	$T_2$ / ms
Wasser	132,6
Alkohol	21,3
Öl	25,4



**Abb. 6:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $180^\circ$ -Puls und einem  $90^\circ$ -Puls (Spin-Echo) für Öl und Alkohol. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fitfunktionen.



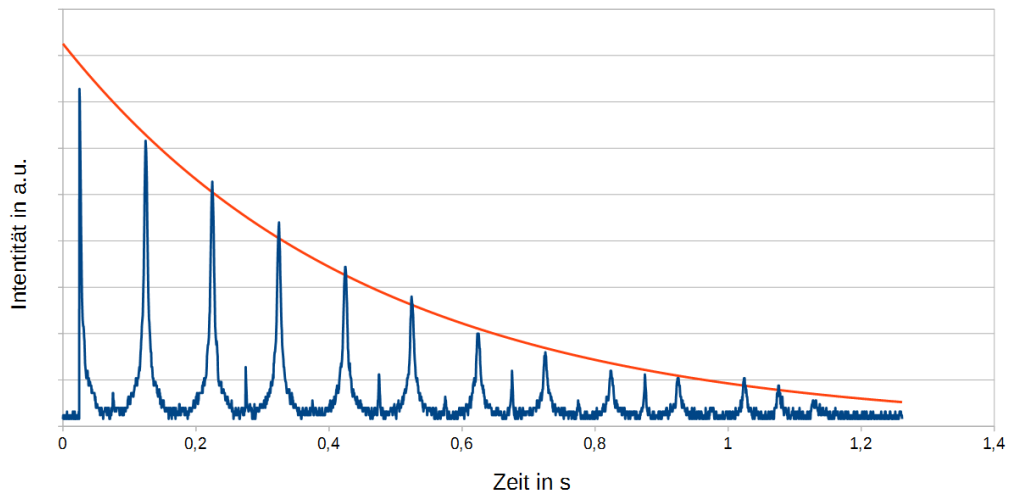
**Abb. 7:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $180^\circ$ -Puls und einem  $90^\circ$ -Puls (Spin-Echo) für Wasser. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fitfunktionen.

#### 4.4 Bestimmung von $T_2$ mit Hilfe von multiplen Spin-Echos

Aus den Messungen für die multiplen Spin-Echo-Pulse konnten für Wasser und Öl die Relaxationszeiten ebenfalls bestimmt werden. Die errechneten Größen sind in Tab.5 und die dazugehörigen Spektren in Abb.8 bis 11 dargestellt. Im Vergleich zu einander und zu den vorherigen Messwerten weichen die Zeiten für Wasser weit von einander ab. Der Grund dafür kann eine Fehleinstellung des Pulsabstandes, welche zu einer Verfälschung des Signals führen würde. Die Werte für Öl liegen alle in der selben Größenordnung jedoch mit einem Faktor 2 in den Werten. Für Alkohol konnten mit dieser Methode keine Zeiten angegeben werden, da das aufgenommene Signal eine oszillierende Einhüllende aufweist und kein exponentieller Fit an die Messdaten angelegt werden konnte. Im Zeitrahmen dieses Versuches ist es nicht gelungen diese Einhüllende zu beseitigen. Der Grund für diese Fehlmessung ist wahrscheinlich eine zu große Abweichung der eingestellten Frequenz  $\omega$  zur eigentlichen Resonanzfrequenz, da vor der ersten Einstellung dieser Frequenz ein ähnliches Phänomen am Oszilloskop beobachtet wurde.

**Tab. 5:** Durch Multi-Spin-Echo-Methode gemessene Zeiten für  $T_2$  ohne MG-Korrektur und  $T_2^{\text{MG}}$  mit MG-Korrektur für die verschiedenen Medien

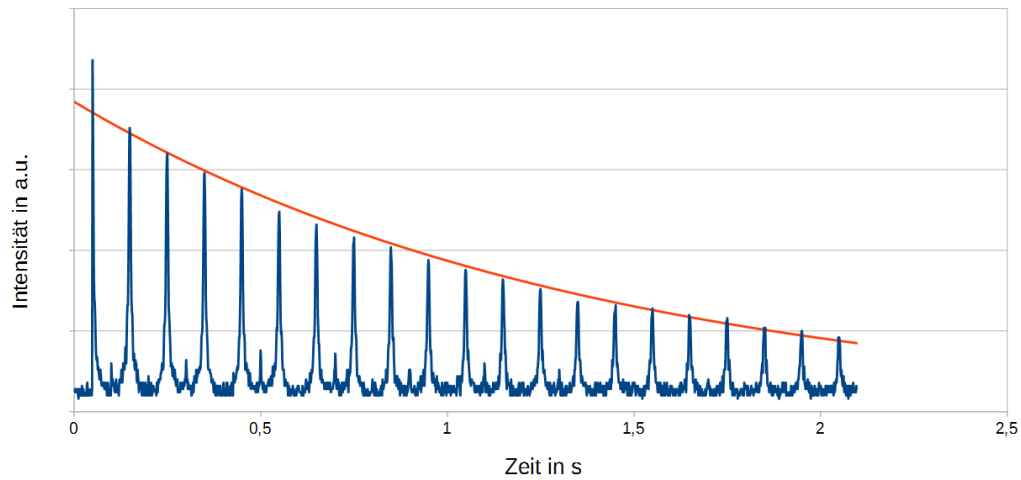
Material	$T_2$ / ms	$T_2^{\text{MG}}$ / ms
Wasser	457	1389
Alkohol	-	-
Öl	32,2	43,5



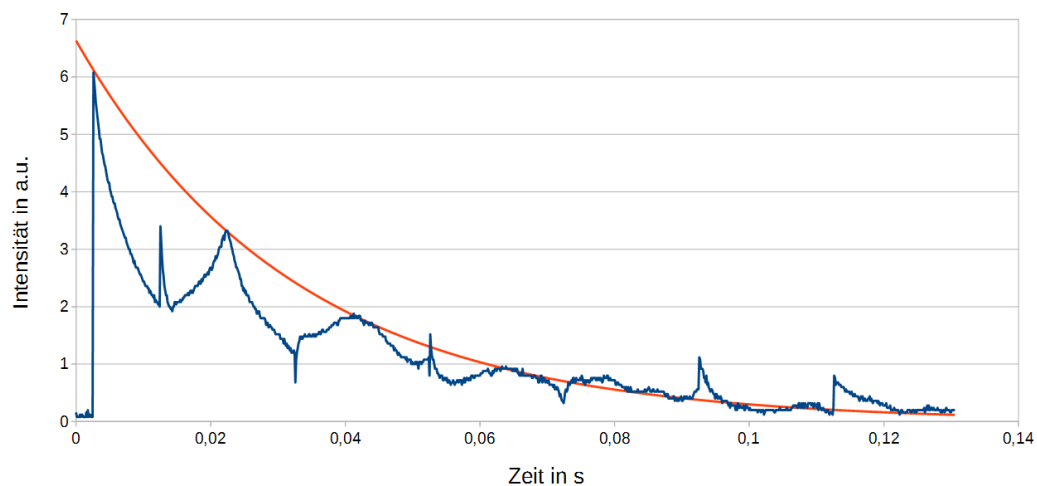
**Abb. 8:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $90^\circ$ -Puls und multiblen  $180^\circ$ -Puls (Spin-Echos) für Wasser ohne Meiboom-Gill-Korrektur. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fitfunktionen.

## 5 Zusammenfassung

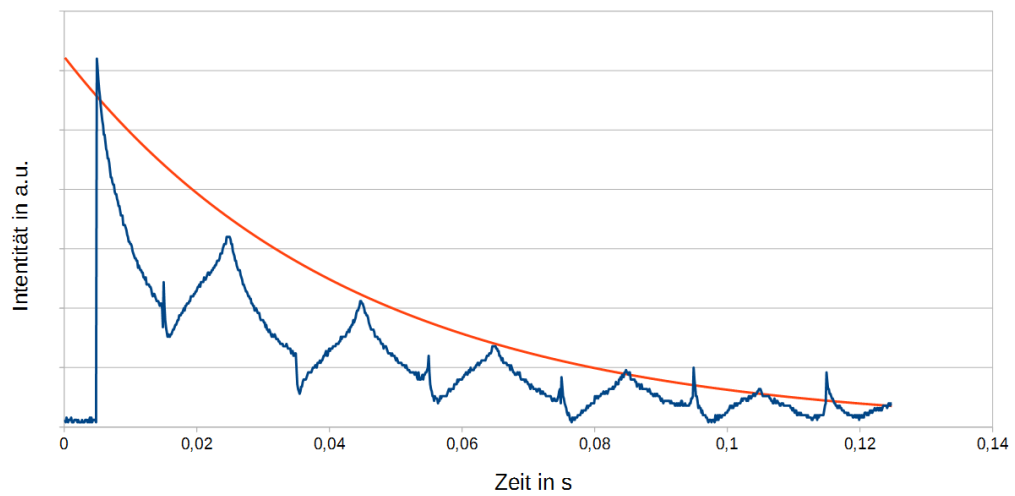
In dem Versuch wurden die Methoden zur Bestimmung von charakteristischen Relaxationszeiten bezüglich der Magnetisierung verschiedener Materialien gut verdeutlicht. Bei der Aufnahme der Messdaten sind jedoch einige Fehler aufgetreten und die Auswertung der Daten liefert in keinem Fall Werte, welche konsistent für die verschiedenen Messmethoden sind. Durch die knappe Zeit ist nur eine oberflächliche Auswertung ohne eine ausführliche Fehlerbetrachtung möglich gewesen. Jedoch konnten qualitative Unterschiede zwischen den Materialien festgestellt werden.



**Abb. 9:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $90^\circ$ -Puls und multiblen  $180^\circ$ -Puls (Spin-Echos) für Wasser mit Meiboom-Gill-Korrektur. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fit-funktionen.



**Abb. 10:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $90^\circ$ -Puls und multiblen  $180^\circ$ -Puls (Spin-Echos) für Öl ohne Meiboom-Gill-Korrektur. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fit-funktionen.



**Abb. 11:** Es sind die gemessenen Magnetisierung in der x-y-Ebene in arbiträren Einheiten über die Zeit zwischen einem  $90^\circ$ -Puls und multiblen  $180^\circ$ -Puls (Spin-Echos) für Öl mit Meiboom-Gill-Korrektur. Die durchgelegten Linien entsprechen exponentiellen Fit-funktionen.

## 6 Anhang

### Literatur

- [1] E. L. Hahn. Spin echoes. *Physical Review, Volume 80 Number 4*. 2
- [2] Praktikumsanleitung Praktikum für Fortgeschrittene. Versuch 05: Kernspinresonanz-spektroskopie. *Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Physik*. 3, 7
- [3] TeachSpin. Geräteanleitung eines teachspin kernspinresonanz-spektroskopie aufbaus. Kapitel I.Introduction, Abschnitt B.2 Theory, Rev.1.1 4/09. 5
- [4] Institut für Physik RWTH Aachen. Versuchsanleitung physikalisches praktikum zu nmr. zu finden unter <http://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/NMRscript.pdf>. 6, 7