

# F61: Nuclear Magnetic Resonance

Lange Auswertung im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums\*

Alexander Impertro

Timo Gierlich

17. Januar 2017

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1	Grundlagen der NMR-Spektroskopie . . . . .	3
1.2	Kalibration des Systems . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Durchführung und Auswertung</b>	<b>5</b>
2.1	Teil I: Relaxationszeiten . . . . .	5
2.1.1	Theorie . . . . .	5
2.1.2	Durchführung . . . . .	6
2.1.3	Auswertung . . . . .	8
2.2	Teil II: Chemische Verschiebung . . . . .	9
2.2.1	Theorie . . . . .	9
2.2.2	Durchführung . . . . .	10
2.3	Teil III: Bildgebung mit NMR . . . . .	11
2.3.1	Theorie . . . . .	11
2.3.2	Durchführung . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>13</b>

---

\*Betreuer: Jeremy Wilkinson – testiert am:

Abstract: The abstract should preferentially be in English. Here we explain in a few lines (i) what was done, and (ii) what the results were.

# 1 Einleitung und Theoretische Grundlagen

## 1.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Kerne mit einem Spin  $J$  tragen ein magnetisches Dipolmoment  $\mu$ , welches in einem magnetischen Feld eine potentielle Energie hat.

$$\Delta E = -\vec{\mu} \circ \vec{B}_0 = -\hbar\gamma\vec{J} \quad (1)$$

Die Größe  $\gamma$  ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns. Damit richtet sich das Dipolmoment entweder parallel (bevorzugt), oder antiparallel zu den magnetischen Feldlinien aus. In einem makroskopischen Ensemble aus  $N$  Protonen erhalten wir damit eine messbare Magnetisierung  $\vec{M}$ .

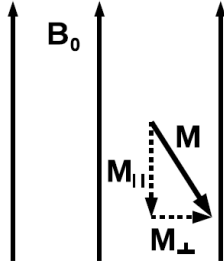


Abbildung 1: Zerlegung der Magnetisierung

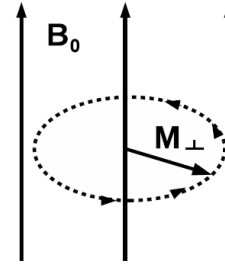


Abbildung 2: Larmor-Präzession von  $M_{\perp}$

Im Grundzustand ist die Magnetisierung parallel zu den Feldlinien, in angeregten Zuständen können wir diese in einen Anteil  $M_{\perp}$  senkrecht und  $M_{\parallel}$  parallel zu den Feldlinien aufspalten (s. Abb. 1). Angeregte Zustände zerfallen dabei auf einer charakteristischen Zeitskala in den Grundzustand.

Die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld  $\vec{B}_0$  und der Magnetisierung  $\vec{M}$  führt zu einem Drehmoment  $\vec{\tau}$ , wodurch  $M_{\perp}$  mit einer Winkelfrequenz  $\omega_L$  um  $\vec{B}_0$  präzediert (s. Abb. 2). Diese sogenannte Larmorfrequenz ist gegeben durch:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2)$$

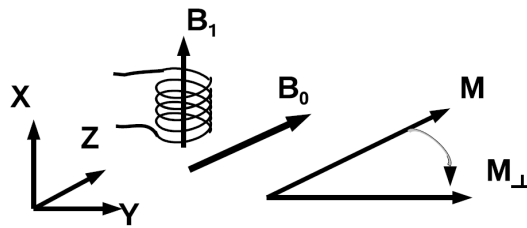


Abbildung 3: Hochfrequenzpuls zur Rotation der Magnetisierung

Eine bestimmte Magnetisierung kann durch Anlegen eines HF-Pulses an die Magnetisierung im Grundzustand erzeugt werden. Das zusätzliche Magnetfeld  $\vec{B}_1$  dreht die Grundzustandsmagnetisierung während eines Zeitintervalls  $\Delta t$  um einen Winkel

$$\alpha = \gamma B_1 \Delta t \quad (3)$$

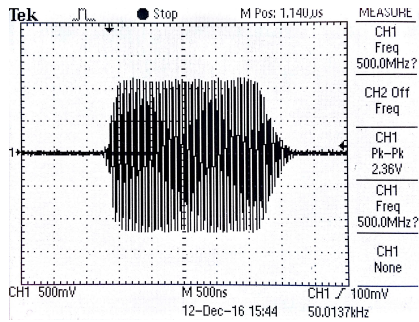
Ist die Zeitdauer so gewählt, dass  $\alpha = 90^\circ$ , wird  $\vec{M}$  in eine senkrechte Komponente  $M_\perp$  überführt (90°-Puls). Ebenfalls kann durch  $\alpha = 180^\circ$  eine Magnetisierung antiparallel zu dem statischen Feld  $\vec{B}_0$  erzeugt werden (180°-Puls).

## 1.2 Kalibration des Systems

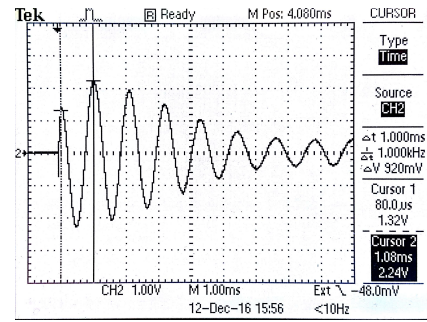
An der Spule, auf die der HF-Puls gegeben wird, kann ebenfalls eine durch die präzedierende Magnetisierung hervorgerufene Induktionsspannung gemessen werden. Da dieses Signal mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  moduliert ist, liefert eine Fouriertransformation Aufschluss über die Frequenzverteilung der Probe.

Zunächst müssen die im Gerät als PULS I und PULS II ausgezeichneten Signalformen über die Pulsdauer als 90°- bzw 180°-Puls definiert werden. In Abbildung 4 ist die Form eines solchen Pulses direkt nach dem Signalgenerator zu erkennen. Über die Potentiometer S6 und S7 ist die zeitliche Länge variierbar.

Um nun die Pulse zu kalibrieren, wird das in der Spule induzierte Signal auf dem Oszilloskop beobachtet (s. Abb. 5). PULS I entspricht genau dann einer Drehung um 90°, wenn die Anstiegsflanke des Pulses maximal steil ist, PULS II einer Drehung um 180°, wenn die Flanke möglichst flach ist.



**Abbildung 4:** Pulsform direkt nach dem Signalgenerator.



**Abbildung 5:** Induziertes Signal in der Spule zur Pulskalibration.

Für die Kalibration wird Probe I (Gd 1:500 in Wasser) verwendet. Die HF-Pulse sind jeweils mit einer Frequenz von  $\omega_{HF} = (19.9 \pm 0.2) MHz$  moduliert. Die Arbeitsfrequenz wird nun durch Drehen der Schraube W1 auf  $1 kHz$  eingestellt. PULS I hat dann 90°-Verhalten, wenn  $S6 \approx 2.0$  (Amplitude ca. 6V), PULS II 180°-Verhalten, wenn  $S7 \approx 2.1$  (Amplitude ca. 7V). Über die FWHM des Pulses bestimmen wir die Pulsbreite zu:

$$\text{PULS I: } t_1 = (1,41 \pm 0,10) \mu s$$

$$\text{PULS II: } t_2 = (2,48 \pm 0,20) \mu s$$

## 2 Durchführung und Auswertung

### 2.1 Teil I: Relaxationszeiten

#### 2.1.1 Theorie

Relaxiert eine angeregte Magnetisierung zurück in den Grundzustand, so kann deren zeitliche Entwicklung durch die Bloch-Gleichungen beschrieben werden. In einem mitbewegten Bezugssystem sind diese gegeben durch:

$$\frac{dM_{\perp}(t)}{dt} = -\frac{M_{\perp}(t)}{T_2} \quad (4)$$

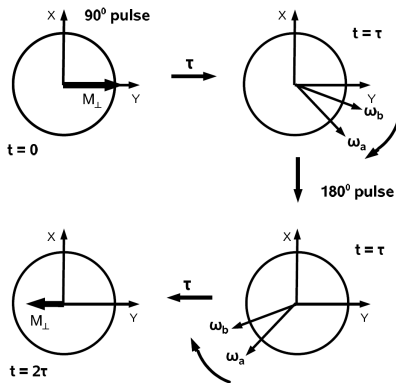
$$\frac{dM_{\parallel}(t)}{dt} = -\frac{M_{\parallel}(t) - M_0}{T_1} \quad (5)$$

Zu der Energie eines angeregten Zustands tragen maßgeblich zwei verschiedene Wechselwirkungen bei. Der erste Anteil ist gegeben durch die Wechselwirkung der magnetischen Dipole mit dem externen Feld (Spin-Gitter Wechselwirkung). Zweitens interagieren auch die einzelnen Dipolmomente untereinander, wobei eine antiparallele Orientierung energetisch günstiger ist (Spin-Spin Wechselwirkung).

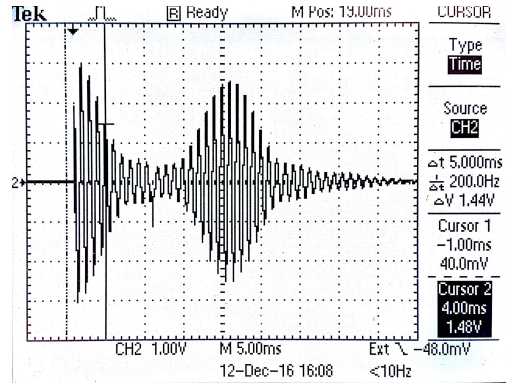
Die zeitliche Entwicklung einer transversalen Magnetisierung ergibt sich aus der Lösung von Gl. (4) zu:

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (6)$$

Die Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  kann durch die sogenannte Spin-Echo Methode bestimmt werden (s. Abb. 6).



**Abbildung 6:** Prinzip der Spin-Echo Methode



**Abbildung 7:** Spin-Echo Messung mit  $\tau = 10ms$

Hierbei wird zunächst mit einem  $90^\circ$ -Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt. Aufgrund des Magnetfelds  $\vec{B}_0$  präzediert die Magnetisierung dann, wobei Protonen an unterschiedlichen aufgrund von Inhomogenitäten des Magnetfelds unterschiedliche Larmorfrequenzen haben. Zwei unterschiedliche Protonen haben dann zum Zeitpunkt  $t = \tau$  eine Phasendifferenz aufgebaut, die durch Gabe eines  $180^\circ$ -Pulses umgekehrt werden kann. Nach der Zeit  $t = 2\tau$  sind die Magnetisierungen wieder in Phase, und das so erzeugte 'Spin-Echo' kann auf dem Oszilloskop beobachtet werden (s. Abb. 7).

Durch Messung des Maximums der Einhüllenden zu verschiedenen Zeiten  $\tau$  können also Punkte des Zerfallsgesetztes in Gl. (6) aufgenommen werden. Die Spin-Echo Methode wird für lange Zeiten zunehmend ungenau, da die Protonen vor Anlegen des  $180^\circ$ -Pulses an andere Positionen diffundieren können. Hierdurch kann nur teilweise Kohärenz erreicht werden; das Signal wird kleiner und wir messen zu niedrige Werte für  $T_2$ .

Diese Limitation kann durch Verwendung einer sogenannten Carr-Purcell Sequenz minimiert werden. Hierbei wird wie gehabt mit einem  $90^\circ$ -Puls gestartet, und nach allen ungeraden Vielfachen einer kurzen Zeit  $\tau$  wird ein  $180^\circ$ -Puls angelegt. Zu allen geraden Vielfachen von  $\tau$  ist das System phasenkohärent, und wir können die Relaxation der Magnetisierung mit einer höheren Genauigkeit messen.

Die zeitliche Entwicklung einer antiparallelen Magnetisierung ergibt sich aus der Lösung von Gl. (5) zu:

$$M_{\parallel}(t) = M_{\parallel}^0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (7)$$

Die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  kann bestimmt werden, in dem zunächst mit einer  $180^\circ$ -Puls gestartet wird. Diese Magnetisierung produziert kein Signal, weshalb nach einer Zeit  $t = \tau$  ein  $90^\circ$ -Puls zur Messung angelegt werden muss. Ähnlich der Spin-Echo Methode können nun unterschiedliche Punkte der Zerfallskurve durch Messung bei variablen Werten von  $\tau$  bestimmt werden.

### 2.1.2 Durchführung

Zunächst wird mithilfe der Spin-Echo Methode die Relaxationszeit  $T_2$  bestimmt. Als Pulssequenz wählen wir die I-II-Folge mit  $\tau = 10ms$  und einer Wiederholrate von  $1/3Hz$ . Mittels LabView-Programm wird in einer Messreihe mit zehn Punkten die Amplitude der Spin-Echo-Einhüllenden als Funktion von  $\tau$  gemessen. Das Programm ermittelt die Amplitude durch Transformation des Signals in den Frequenzraum, wobei für ein lineares Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) jeweils automatisch über zehn Messungen gemittelt wird. Weil die Trial-to-trial variability zum Teil deutlich größer als die angegebene Standardabweichung war, haben wir jeden Datenpunkt mehrmals gemessen.

Für Probe 1 (Gd 1:500) ergibt sich durch exponentiellen Fit (s. Abb. 8):

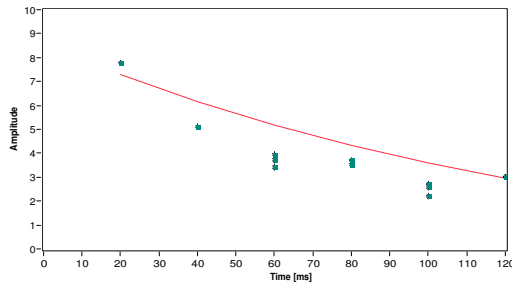
$$T_2 = (119,5 \pm 0,5) ms$$

$$A = (8,6 \pm 0,0) \text{ b.E.}$$

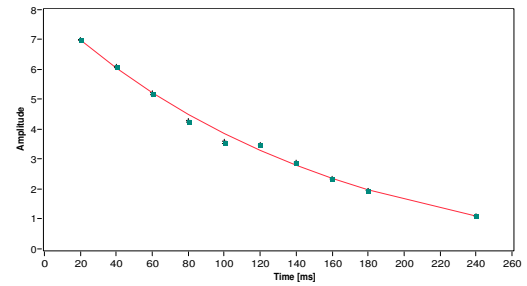
Analog dazu ergibt sich für Probe 3 (Gd 1:600) (s. Abb. 9):

$$T_2 = (139,3 \pm 0,8) ms$$

$$A = (8,1 \pm 0,0) \text{ b.E.}$$



**Abbildung 8:** T2-Messung Probe 1 mit Fit.



**Abbildung 9:** T2-Messung Probe 3 mit Fit.

Zum Vergleich wird die Relaxationszeit  $T_2$  mittels einer Carr-Purcell-Sequenz gemessen. Im LabView-Programm wird über 10 Messungen gemittelt, die Zeitdifferenz zwischen den Pulsen beträgt  $\tau = 20\text{ms}$ .

Für Probe 1 (Gd 1:500) ergibt sich durch exponentiellen Fit (s. Abb. 10):

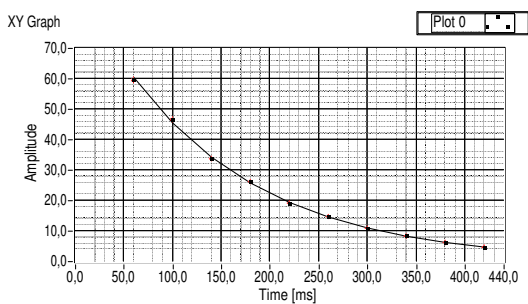
$$T_2 = (140,1 \pm 0,4) \text{ ms}$$

$$A = (92,8 \pm 0,4) \text{ b.E.}$$

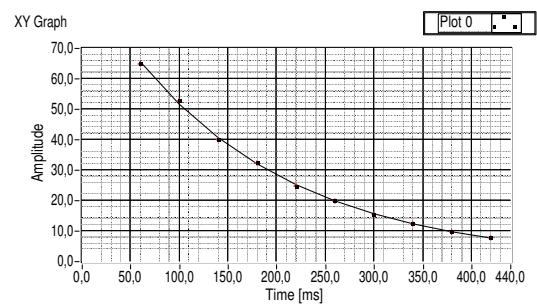
Analog dazu ergibt sich für Probe 3 (Gd 1:600) (s. Abb. 11):

$$T_2 = (166,9 \pm 0,4) \text{ ms}$$

$$A = (93,9 \pm 0,2) \text{ b.E.}$$



**Abbildung 10:** T2-Messung über Carr-Purcell Probe 1 mit Fit.



**Abbildung 11:** T2-Messung über Carr-Purcell Probe 3 mit Fit.

Anschließend wird die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  bestimmt, wobei das Messprinzip identisch zur ersten Messung von  $T_2$  ist. Die Parameter bleiben unverändert.

Für Probe 1 (Gd 1:500) ergibt sich durch exponentiellen Fit (s. Abb. 12):

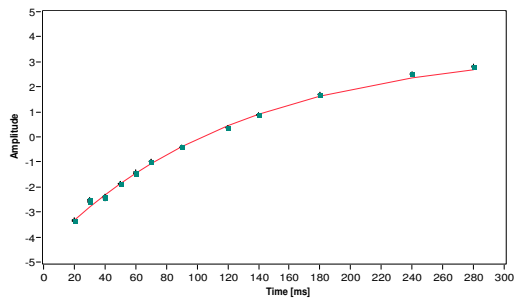
$$T_1 = (125,5 \pm 0,6) \text{ ms}$$

$$A = (3,79 \pm 0,02) \text{ b.E.}$$

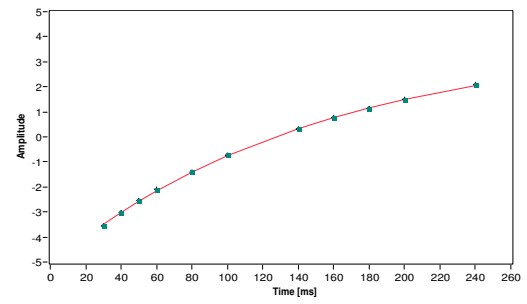
Analog dazu ergibt sich für Probe 3 (Gd 1:600) (s. Abb. 13):

$$T_1 = (150,5 \pm 1,2) \text{ ms}$$

$$A = (4,17 \pm 0,03) \text{ b.E.}$$



**Abbildung 12:** T1-Messung Probe 1 mit Fit.



**Abbildung 13:** T1-Messung Probe 3 mit Fit.

### 2.1.3 Auswertung

In Tabelle 1 sind unsere Messungen für die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  zusammengefasst.

<b>Tabelle 1:</b> Strukturparameter der Kalibrationsgitter			
Zeit Methode	T1 [ms] Spin-Echo	T2 [ms] Spin-Echo	T2 [ms] Carr-Purcell
Probe 1 (Gd 1:500)	$(125,5 \pm 0,6)$	$(119,5 \pm 0,5)$	$(140,1 \pm 0,4)$
Probe 3 (Gd 1:600)	$(150,5 \pm 1,2)$	$(139,3 \pm 0,8)$	$(166,9 \pm 0,4)$

Es fällt auf, dass ...



## 2.2 Teil II: Chemische Verschiebung

### 2.2.1 Theorie

### 2.2.2 Durchführung

## 2.3 Teil III: Bildgebung mit NMR

### 2.3.1 Theorie

### 2.3.2 Durchführung

### 3 Zusammenfassung und Fazit