

# F62: Kernspinresonanzspektroskopie - Lange Auswertung

Florian Theuss, Marco Hoffmann

2. April 2017

## Abstract

In this experiment we started by studying the basics of magnetic excitation. In particular, we wanted to understand how exactly nuclear spins are excited to perform Larmor precession. We then measured the relaxation times in the first part of this experiment. In the second part, we identified different substances by comparing the measured shifts of the Larmor frequency caused by different molecular structures. Lastly, we used nuclear magnetic resonance and different imaging methods to take pictures of several objects, analogously to the medical MRI treatment.

## 1 Theoretische Grundlagen

### 1.1 Grundlagen und Relaxationszeiten

In einem angelegten externen Magnetfeld richten sich vorhandene magnetische Momente der Atomkerne in einem Material entlang des externen Magnetfeldes aus, parallel oder antiparallel. Die entsprechende Energieaufspaltung ist durch das Skalarprodukt aus magnetischem Moment und externem Magnetfeld gegeben:

$$\Delta E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 . \quad (1)$$

Dabei ist die parallele Ausrichtung energetisch niedriger. Die korrekt durch die Fermi-Dirac-Statistik beschriebenen Besetzungszahlen der Protonen können klassisch durch die Boltzmann Verteilung genähert werden. Das Verhältnis der beiden Besetzungszahlen mit paralleler und antiparalleler Ausrichtung ist dann gegeben durch

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{2\Delta E}{kT}} . \quad (2)$$

Eine Schätzung, bei der das magnetische Moment rund ein Bohrsches Magneton ist und das Magnetfeld etwa 1 T, ergibt sich bei Raumtemperatur ein Unterschied zwischen beiden Besetzungszahlen von ca. einem Promill. Die Gesamtmagnetisierung ergibt sich

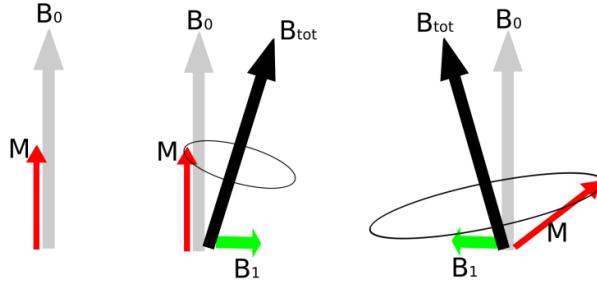


Abbildung 1: Hochfrequentes zusätzliches Magnetfeld sorgt für Auslenkung der Magnetisierung.

so aus der Summe diesen tausendsten Teils über die gesamte Substanz. Generell gilt aus der Elektrodynamik für das resultierende Drehmoment aus einem Magnetfeld und einer Magnetisierung:

$$\vec{\tau} = \vec{M} \times \vec{B}_0 . \quad (3)$$

Für eine (anti-)parallele Ausrichtung ist das Drehmoment also Null. Sobald  $\vec{B}_0$  und  $\vec{M}$  eine Ebene aufspannen sorgt das resultierende Drehmoment für eine Rotation der Magnetisierung um die Achse des Magnetfeldes mit der Larmorfrequenz, welche sich zu

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (4)$$

ergibt. Nun legen wir orthogonal zu einem relativ starken externen Magnetfeld  $B_0$  ein zweites Magnetfeld  $B_1$  an. Bevor sich die Magnetisierung entlang des neuen Gesamt magnetfeldes  $B_{\text{tot}}$  ausrichten kann, beginnt die Larmorpräzession um eben dieses. Wenn das Magnetfeld  $B_1$  mit der Larmorfrequenz der Atomkerne oszilliert, kann die Magnetisierung ausgelenkt werden, wie schematisch in Abbildung 1 dargestellt ist. Mit der Dauer des angelegten hochfrequenten Magnetfeldes  $B_1$  können wir den Winkel bestimmen, um den die Magnetisierung verglichen zu dem externen Magnetfeld  $B_0$  ausgelenkt wird. Insbesondere können sogenannte  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Pulse generiert werden, die aus einer parallelen Magnetisierung eine orthogonal oder antiparallel zu  $B_0$  ausgerichtete Magnetisierung erzeugen.

Aus den Bloch-Gleichungen (Differentialgleichungen für Zweiniveausysteme, näheres siehe [2]) ergibt sich für diese angeregten Zustände der Magnetisierung ein asymptotischer Abfall auf jeweils charakteristischen Zeitskalen für antiparallele bzw. orthogonale Magnetisierungen  $T_1$  bzw.  $T_2$ :

$$M_{\parallel}(t) = M_0 \left( 1 - 2e^{\frac{-t}{T_1}} \right) , \quad (5)$$

$$M_{\perp}(t) = M_0 e^{\frac{-t}{T_2}} . \quad (6)$$

Der Zerfall der antiparallelen Magnetisierung wird verursacht durch die Wechselwirkung der Spins mit dem externen Magnetfeld  $B_0$  (Spin-Gitter Wechselwirkung), wohingegen Interaktionen zwischen den einzelnen Spins (Spin-Spin Wechselwirkung) zum Zerfall der

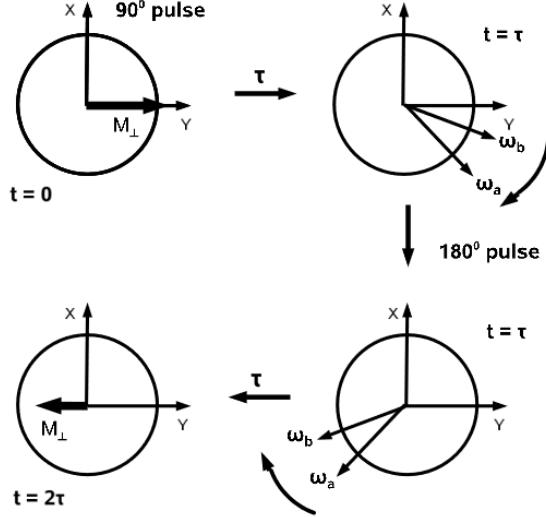


Abbildung 2: Schema zur Messung von  $T_2$  [1].

parallelen Magnetisierung ( $T_2$ ) führen. Da die Spin-Spin Wechselwirkung stärker als die Spin-Gitter Wechselwirkung ist, ist  $T_2 < T_1$  zu erwarten.

Messungen der orthogonalen Magnetisierung werden in der  $B_1$  erzeugenden Spule durch Induktion durchgeführt. Nach Abschaltung des  $B_1$ -Feldes induziert die Präzession der Magnetisierung um das externe Magnetfeld  $B_0$  einen Wechselstrom in der  $B_1$ -Spule. Dieser kann an einem angeschlossenen Oszilloskop gemessen werden. In unserem Aufbau führt das Ausgangssignal der Induktionsspule nochmal zurück in den Signalgenerator, der das hochfrequente Wechselfeld  $B_1$  erzeugt, und dann erst in die Auslesegeräte (Oszilloskop und Computer). Dadurch sehen wir das endgültige Signal als Superposition der Signalfrequenz und der Larmorfrequenz, welches die Summe und die Differenz der beiden Frequenzen zeigt. Die Differenz nennen wir auch die Arbeitsfrequenz, die hier bei einigen hundert Hertz liegt; diese Differenz liegt relativ zur Larmorfrequenz von Wasserstoffkernen (etwa 20 MHz) also im Promille Bereich.

Die Relaxationszeit  $T_1$  kann gemessen werden, indem zunächst durch einen  $180^\circ$  Puls eine antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung hervorgerufen und anschließend nach verschiedenen großen Zeitintervallen ein  $90^\circ$  Puls ein Signal in der Induktionsspule erzeugt, dessen Amplitude proportional zu der Magnitude der antiparallelen Magnetisierung von vor dem  $90^\circ$  Puls ist. Durch die Aufnahme dieser Amplituden nach verschiedenen Zeiten kann der exponentielle Abfall der antiparallelen Magnetisierung untersucht und  $T_1$  bestimmt werden.

Die Relaxationszeit  $T_2$  wird über eine andere Kombination von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Pulsen gemessen: Zuerst produziert ein  $90^\circ$  Puls eine zum  $B_0$  Feld senkrecht ausgerichtete Magnetisierung, die wegen gerade dieses Feldes beginnt um diese Achse mit der Larmorfrequenz zu präzidieren. Das externe Magnetfeld ist allerdings so gestaltet, dass die Magnetfeldstärke in Richtung des Magnetfeldvektors variiert. Da die Larmorfrequenz nach Gleichung (4) ge-

rade davon abhängt, ist die Frequenz an verschiedenen Koordinaten auch unterschiedlich, woraus sich nach einer gewissen Zeit eine Phasendifferenz an den verschiedenen Koordinaten ergibt. Durch diese Inkohärenz nimmt die Amplitude des induzierten Feldes in der Spule ab. Nach einer gewissen Zeitspanne  $\tau$  wird ein  $180^\circ$  Puls gesendet, der eine Spiegelung um  $180^\circ$  an einer Achse verursacht, die senkrecht zu der Achse des  $B_0$  Feldes ist, um die die Magnetisierung rotiert (Abb. 2). Diese Spiegelung hat nun zur Folge, dass die Kerne, die vorher hinterher den anderen Kernen in der Phase waren, nun um den gleichen Phasenwinkel vor diesen sind. Die vorherige Phasendifferenz war aufgrund der Präzession während einer Zeit  $\tau$  entstanden war. Durch die Spiegelung durch den  $180^\circ$  Puls sind die Kerne nun nach einer weiteren Präzessionsdauer von  $\tau$  alle wieder in Phase und zeigen dadurch einen maximalen Induktionsstrom. Das ermöglicht das Vermessen der Abnahme der Magnitude in einer Zeitdauer  $2\tau$ . Nun kann man immer verschiedene Werte für  $\tau$  nutzen und die Abnahme der Amplitude nach der doppelten Zeit vermessen, um daraus die exponentielle Abnahme und so  $T_2$  zu rekonstruieren. Diese Messmethode nennt man Spin-Echo Methode.

Alternativ kann zu allen ungeraden Vielfachen der Zeit  $\tau$  ein weiterer  $180^\circ$  Puls gesendet werden, sodass zu allen geraden Vielfachen von  $\tau$  ein maximaler Induktionsstrom gemessen wird und hieraus die Relaxationszeit bestimmt werden kann. Diese Folge von einem  $90^\circ$  und mehreren  $180^\circ$  Pulsen heißt Carr-Purcell Sequenz. Die prinzipielle Vorgehensweise des hier beschriebenen Prozesses wird in Abbildung 2 veranschaulicht.

## 1.2 Chemische Verschiebung

In der Betrachtung der Anregung von Kernspins lassen sich natürlich nur solche Atome anregen, die auch tatsächlich über einen Kernspin verfügen; d.h.  $S \neq 0$ . Natürlich verfügt ein einzelnes Proton als Fermion in dem Kern eines Wasserstoffatoms über einen Spin von  $S = \frac{1}{2}$ . Dagegen ist z.B. für ein Kohlenstoffatom  $S = 0$ , sodass es gar kein magnetisches Moment gibt, welches zu einer Magnetisierung beitragen könnte. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Pulse immer auf eine Larmorfrequenz angepasst sind. Um also eine effektive Anregung von Kernspins verschiedener Atome zu erreichen, muss also auch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  gleich sein. Wenn wir - wie in unserem Experiment - eine Probe organischen Materials nur einer Frequenz aussetzen, die Wasserstoffkerne anregen, so werden nur die Wasserstoffatome eines organischen Materials zur gemessenen Larmorfrequenz beitragen. In unterschiedlichen Molekülen liegen die Wasserstoffmoleküle in unterschiedlichen Bindungen mit verschiedener Elektronegativitätsdifferenz vor, was bedeutet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen um das Proton herum nicht immer gleich ist. Durch diesen Unterschied wird auch das extern angelegte Magnetfeld  $B_0$  verschieden stark durch das Elektron abgeschirmt, was als Folge eine leicht andere Larmorfrequenz nach sich zieht.

$$\delta \vec{B} = -\sigma \vec{B}_0 \quad (7)$$

gibt dabei den Teil des abgeschirmten Magnetfeldes an und  $\sigma$  ist der Proportionalitätsfaktor. Für ein gewisses Material ergibt sich dann die abgeänderte Larmorfrequenz entsprechend

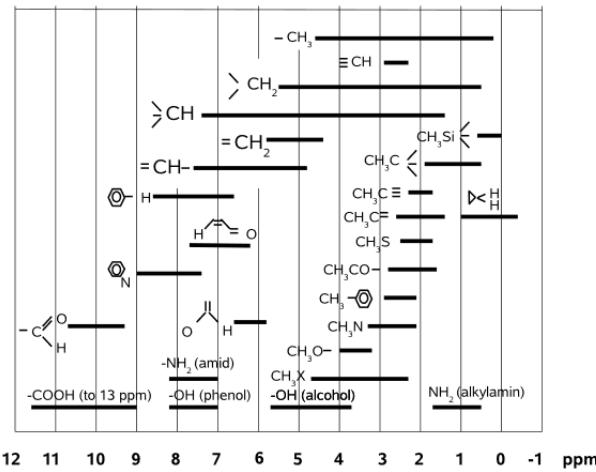


Abbildung 3: Chemische Verschiebungen verschiedener Moleküle relativ zu TMS [1].

durch die Superposition beider Magnetfelder zu

$$\omega_i = \omega_L(1 - \sigma_i). \quad (8)$$

Um nun eine Probe anhand dieser Verschiebung der Larmorfrequenz zu identifizieren, werden die Abschirmungsfaktoren relativ zu einer Referenzprobe (hier Tetra-Methyl-Silan, kurz TMS) gemessen, indem der Abstand der entsprechenden Resonanzpeaks vermessen wird. Dieser Abstand entspricht dann

$$\delta_i \cdot \omega_L = \omega_{\text{TMS}} - \omega_i. \quad (9)$$

Die Differenzen der Abschirmungsfaktoren  $\delta_i = \sigma_i - \sigma_{\text{TMS}}$  lassen sich dann in einer Tabelle wie in Abbildung 3 gezeigt nachschlagen.

Die Positionen der Moleküle in dieser Auflistung lassen sich exemplarisch an dem Beispiel einer COOH Gruppe erklären: Hier ist das Wasserstoffatom direkt an ein Sauerstoffatom mit einer relativ hohen Elektronegativität gebunden, während sich ein zweites Sauerstoffatom noch in der unmittelbaren Nähe befindet. Das Wasserstoffatom selber liegt dadurch quasi "nackt" vor und wird kaum von seinem Elektron abgeschirmt, was im Vergleich zu C-H Bindungen zu einem stärkeren effektiven Magnetfeld und dadurch zu einer erhöhten Larmorfrequenz führt.

### 1.3 Bildgebende Verfahren

Durch Anregung von Kernspins und anschließende Messung der Magnetisierung können unter bestimmten Bedingungen die Verteilung der angeregten Spins rekonstruiert und so ein-, zwei- oder dreidimensionale Bilder der Kernspinverteilung erzeugt werden. Zur Einteilung des Materials in auslesbare Pixel in den verschiedenen Dimensionen nutzen wir zusätzlich zu einem externen  $B_0$  Feld entlang der Richtung, die wir nun als z-Richtung

definieren, Magnetfelder, die zwar auch in z-Richtung zeigen, sich aber räumlich mit der x, y oder z Koordinate ändern. In x-Richtung also beispielsweise:

$$\vec{B}_x = (0, 0, G_x x). \quad (10)$$

### 1.3.1 Eindimensionale Bilder durch Frequenzkodierung

Nach (4) ergibt sich die Larmorfrequenz in einem Magnetfeld, das sich aus  $B_0$  und einem in z-Richtung variierenden Feld überlagert, zu:

$$\omega_L(z) = \gamma(B_0 + G_z z) = \omega_L^0 + \omega_z. \quad (11)$$

Sobald durch einen  $90^\circ$  Puls eine in der x-y-Ebene liegende Magnetisierung hervorgerufen wurde, präzidiert diese abhängig von der z-Position mit unterschiedlicher Larmorfrequenz um die Achse des Magnetfeldes. Das dadurch in einer anliegenden Induktionsspule, deren Achse senkrecht zur z-Richtung liegen muss, erzeugte Signal ist dann proportional zu der Summe aller Magnetisierungen multipliziert mit der aus der Hochfrequenz des  $90^\circ$  Pulses resultierenden Phase:

$$S(t) \propto \int_V M_{\perp}(z, t) e^{-i\omega_{HF}t} dV, \quad (12)$$

$$\Rightarrow S(t) \propto \int_V M_{\perp}^{\text{rot}}(z, t) e^{i(\omega_L^0 + \omega_z - \omega_{HF})t} dV, \quad (13)$$

$$\Rightarrow S(t) \propto e^{i\Omega t} \int_Z \left( \int_X \int_Y M_{\perp}^{\text{rot}}(z, t) dy dx \right) e^{i\omega_z t} dz. \quad (14)$$

Hierbei ist implizit  $\Omega = \omega_L^0 - \omega_{HF}$  angenommen worden; die e-Funktion vor dem Integral trägt aber lediglich eine Phase bei. Nach Integration über die Fläche der Induktionsspule ist das gemessene Signal also proportional zu der Fouriertransformierten der Magnetisierung. Durch Vermessung des Signals zu verschiedenen Zeiten  $t_i$  kann durch diskrete Fouriertransformation die Verteilung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Position z berechnet werden. Wie üblich für Funktionen, die über Fouriertransformation miteinander verknüpft sind, ist das Produkt aus charakteristischen Breiten der Funktionen konstant. Daher gilt:

$$\Delta z \propto \frac{1}{\Delta t}. \quad (15)$$

Die Kernspins entlang der z-Koordinate haben wegen des inhomogenen Magnetfeldes unterschiedliche Larmorfrequenzen und die Information der Position wird durch diese Frequenzen "kodiert". Daher nennen wir diese Methode auch Frequenzkodierung.

Zur Auflösung eines zweidimensionalen Bildes können wir nicht einfach gleichzeitig ein inhomogenes Magnetfeld in eine zusätzliche Richtung anlegen, da die beiden Felder sich überlagern würden und die Magnetisierung sich entlang der entsprechenden Diagonalen ausrichten würde. Vielmehr brauchen wir eine zweite Art der Kodierung, die wir in der sogenannten "Phasenkodierung" finden.

### 1.3.2 Phasenkodierung

Durch das Anlegen eines inhomogenen Magnetfeldes und die unterschiedliche Larmorfrequenz entsteht entlang der Koordinate der Inhomogenität eine Phasendifferenz zwischen den Kernspins:

$$\Delta\Phi(z) = \Phi(z) - \Phi(0) = \gamma G^z z t = w_z t. \quad (16)$$

Legen wir ein derartiges Feld für eine fest gesetzte Zeit  $T_{\text{Ph}}$  an, so ist die Phase abhängig von der z-Koordinate:

$$\Phi(z) = \gamma G^z T_{\text{Ph}} z = k_z z. \quad (17)$$

Ähnlich wie in den Schritten oben sind Signal und Magnetisierung wieder über Fouriertransformation verknüpft. Anstatt über die Zeit mehrere Messpunkte zu erstellen variieren wir in der Phasenkodierung das oben impliziert definierte  $k_z$  durch Variation des Magnetfeldgradienten und/oder der Einwirkungszeit und erhalten dadurch eine Sammlung an Messpunkten, die zurücktransformiert werden kann.

### 1.3.3 Zweidimensionale Bilder

Wie bereits angedeutet nutzen wir nun beide erwähnten Kodierungsmöglichkeiten, um zweidimensionale Bilder zu erzeugen. In einer dreidimensionalen Probe müssen wir zunächst eine dünne Schicht „auswählen“, von der wir das zweidimensionale Bild erzeugen wollen. Diese Auswahl geschieht durch selektive Anregung der Kernspins in der zu untersuchenden Schicht. In einem Magnetfeldgradienten gilt für eine Schicht deren (z.B.) z-Koordinate zwischen  $z_1$  und  $z_2$  liegt, dass auch die Larmorfrequenzen zwischen entsprechenden Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  liegen. Das Senden eines Rechtecksignals im Frequenzraum zwischen eben diesen Frequenzen erlaubt die selektive Anregung der gewünschten Schicht.

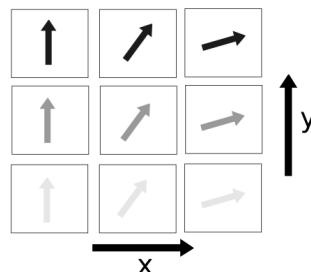


Abbildung 4: Spins für zweidimensionale Bilder: Richtung der Pfeile symbolisiert die Phase, die Farbe die Frequenz.

Anschließend können die Kernspins nacheinander in den zwei Dimensionen kodiert werden, wie es in obenstehender Abbildung veranschaulicht wird. In einem ersten Schritt können den Spins in x-Richtung durch Anlegen eines inhomogenen Magnetfeldes in x-Richtung unterschiedliche Phasen zugewiesen werden, die nach Abschalten des zusätzlichen inhomogenen Feldes erhalten bleiben, da dann alle Spins wieder mit der gleichen Larmorfrequenz weiter präzidieren. Im letzten Schritt wird in y-Richtung ein inhomogenes Feld

angelegt und die y-Richtung in unterschiedlichen Frequenzen kodiert. Hier werden direkt in einem gewissen Zeitintervall ein Datenset aufgenommen. Zum Durchlaufen der „Pixel“ in x-Richtung müssen die  $k_z$  wieder geändert werden. So erhält man ein zweidimensionales Datenset, das erneut durch zweidimensionale inverse Fouriertransformation in ein Bild der Magnetisierung übersetzt werden kann. Der Ablauf der Datenakquise ist im folgenden Diagramm dargestellt:

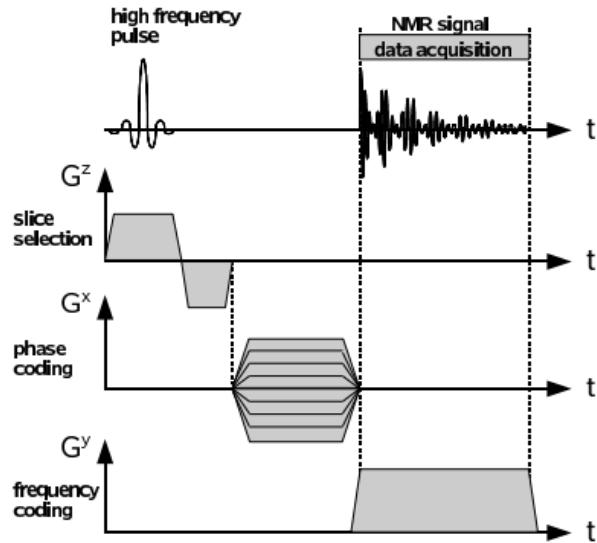


Abbildung 5: Ablauf der Datenaufnahme für zweidimensionale Bilder [1].

Es ist offensichtlich, dass man durch Anregung einzelner Schichten und Erstellen der jeweiligen Bilder nacheinander auch dreidimensionale Objekte untersuchen kann.

## 2 Durchführung und Ergebnisse

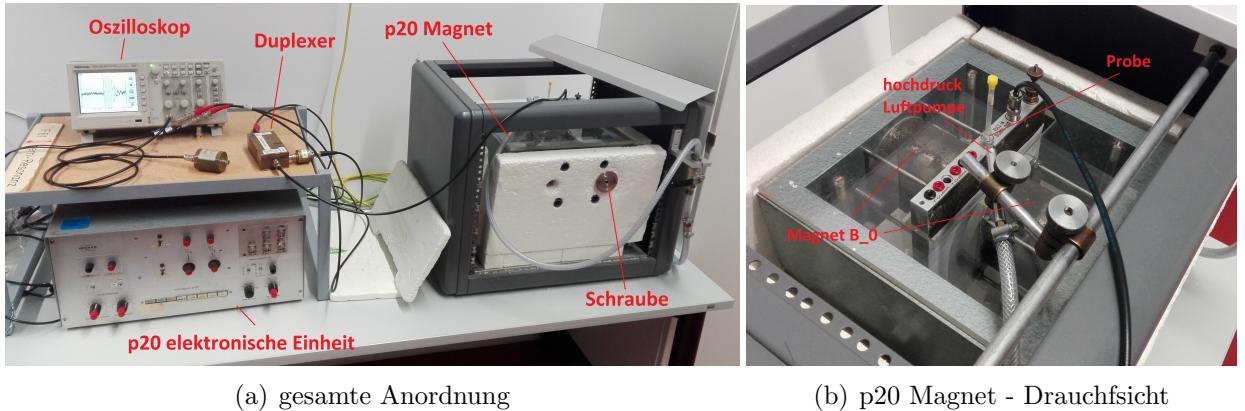
### 2.1 Kalibrierung

#### 2.1.1 Versuchsaufbau

Die Messung der Relaxationszeiten und der chemischen Verschiebung erfolgte mit einem Bruker minispec p20 (Abb. 6). Die Anordnung teilt sich in die p20 elektrische Einheit und den p20 Magneten.

Die elektrische Einheit kann zwei verschiedene Pulse (im Folgenden Puls I und Puls II genannt), sowie I-I, I-II und II-I Sequenzen und eine Carr-Purcell Sequenz (Bedeutung siehe oben) erzeugen.

Bei den Sequenzen kann die Dauer zwischen den einzelnen Pulsen und bei den einzelnen Pulsen kann die Pulsdauer eingestellt werden. Letztere wurde später so justiert dass die beiden Pulse einem  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  Puls entsprechen. Das von der elektrischen Einheit erzeugte Signal wird in den Magneten geleitet und erzeugt dort ein Magnetfeld, welches die



(a) gesamte Anordnung

(b) p20 Magnet - Drauchfsicht

Abbildung 6: Versuchsanordnung.

magnetischen Momente der Atomkerne in der Probe auslenkt. Diese rotieren wie im vorigen Abschnitt beschrieben nun mit der Larmorfrequenz. Dadurch wird in einer Induktionsspule im Inneren des Aufbaus ein Signal mit Larmorfrequenz erzeugt, welches über den Duplexer wieder in die elektronische Einheit geleitet wird, wo es mit der hochfrequenten Anregungsfrequenz moduliert wird. Das so entstehende Signal mit Arbeitsfrequenz (Differenz zwischen Anregungs- und Larmorfrequenz, oft "working frequency" genannt) wird dann am Oszilloskop dargestellt und am PC mit LabView ausgelesen und ausgewertet.

### 2.1.2 Kalibrierung

Bevor wir eine Probe in den Magneten gaben, haben wir den Ausgang der elektronischen Einheit direkt an das Oszilloskop angeschlossen und die Frequenz der Pulse I und II zu  $f = (19.84 \pm 0.50)$  MHz bestimmt, was zeigt, dass der Aufbau gut zur Anregung von Wasserstoffkernen geeignet ist.

Zusätzlich haben wir die Pulsdauer der Pulse bei einer Schalterstellung von etwa 2.1 als  $\Delta T_I = (1.47 \pm 0.02)$   $\mu$ s und  $\Delta T_{II} = (2.76 \pm 0.06)$   $\mu$ s gemessen. Wir sehen, dass Puls I etwa halb so lang ist wie Puls II, weshalb sich erster als 90° und zweiter als 180° Puls empfiehlt. Zur genaueren Kalibrierung haben wir jedoch eine verdünnte Gadolinium (Gd)-500 Probe (Verhältnis 1:500) in den Magneten gegeben und an der Schraube (Abb. 6 (a)) gedreht, was das Magnetfeld  $B_0$  und somit die Larmorfrequenz verändert hat, bis sich eine working frequency von etwa 1 kHz einstellte. Nun kalibrierten wir die Pulse I bzw. II indem wir ihre Dauer so veränderten, dass die Amplitude des generierten Signals maximal bzw. minimal wurde.

Da die Amplitude dieses Signals direkt proportional zur senkrecht auf  $B_0$  stehenden Komponente der Magnetisierung ist, haben wir dadurch Puls I als 90° und Puls II als 180° Puls kalibriert.

Vor allem die Einstellung der working frequency war nicht leicht, da die Larmorfrequenz sehr stark auf nur kleine Veränderungen der Schraube reagierte. Außerdem zeigten sich schon früh Temperaturabhängigkeiten des Magnetfeldes  $B_0$ . Aus diesem Grund wurde die

gerade beschriebene Kalibrierung während des Versuchs in regelmäßigen Abständen wiederholt.

## 2.2 Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$ mit Hilfe der Spin-Echo Methode

Wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben, wurden verschiedene Zeitspannen  $\tau$  als Intervalldauer zwischen dem  $90^\circ$  Puls und dem  $180^\circ$  Puls eingestellt und jeweils nach einer Zeitdauer von  $2\tau$  die Intensität des beobachteten Echos gemessen, als alle Spins wieder in Phase zu einem maximalen Induktionsstrom beitrugen. Die nachfolgende Grafik zeigt ein derartiges Echosignal exemplarisch.

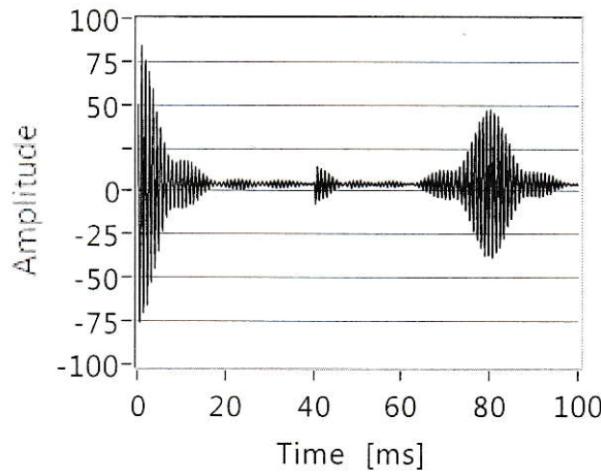


Abbildung 7: Pulssequenz  $90^\circ - 180^\circ$ , mit  $\tau = 40$  ms.

Bei der Vermessung der Gd-500 Probe haben wir regelmäßig die Werte der Arbeitsfrequenz überprüft und dabei festgestellt, dass dieser Wert von anfänglich  $\omega_{wf} = (900 \pm 40)$  Hz auf zwischenzeitig  $\omega_{wf} = (1150 \pm 20)$  Hz auf letztendlich  $\omega_{wf} = (1170 \pm 20)$  Hz angestiegen ist. Der Grund hierfür liegt in einer Änderung der Larmorfrequenz der Wasserstoffatome aufgrund einer Änderung des externen Magnetfeldes  $B_0$ , welche wohl durch Temperaturschwankungen im Labor zustande kam.

Obwohl nach dieser Erkenntnis versucht wurde, die Arbeitsfrequenz regelmäßig zu kontrollieren und bei Abweichung mit der oben gezeigten Schraube zu korrigieren, hat diese Nichtkonstanz der Arbeitsfrequenz noch zu diskutierende Auswirkungen auf unsere Messergebnisse.

Mit dem Computer wurden die Peakhöhen der Echosignale automatisch vermessen. Hierbei konnte unter anderem auch die Zeit  $\Delta T$  eingestellt werden, die vor und nach dem Peak zur Identifizierung der Frequenz und Berechnung der Peakintensität herangezogen wird. Kurzes Experimentieren zeigte, dass eine Abnahme von dem empfohlenen Wert von 6ms auch eine deutliche Abnahme in der vermessenen Intensität nach sich zog, sodass wir dann 6ms für alle weiteren Messungen verwendeten.

Die „Quick-Fit“ Funktion des Computerprogramms ergab mit der Spin-Echo Methode für die Gd-500 Probe  $T'_{2, \text{Gd-500, SE Quickfit}} = (112,3 \pm 0,3)$  ms (Abb. 8a). Dieser Wert und Fehler ist vorerst mit Vorsicht zu genießen: Der Fehler resultiert lediglich aus der statistischen Fehlerabschätzung aus dem Fit und muss später realistischer, d.h. größer abgeschätzt werden. Zudem wurden die vordersten Messpunkte zuletzt vermessen, als die Arbeitsfrequenz deutlich angestiegen war.

Eine „Kontrollpunktmessung“ (wiederholte Messung des ersten Punktes) zeigt eine deutliche Änderung dieses Wertes, vermutlich verursacht durch die erhöhte Arbeitsfrequenz. Bei dieser erneuten Messung ergab sich eine Reaxationszeit von  $T_{2, \text{Gd-500, SE Quickfit}} = (121,9 \pm 0,4)$  ms (Abb. 8b).

Bei den Messungen mit kurzem  $\tau$  muss außerdem berücksichtigt werden, dass sich die

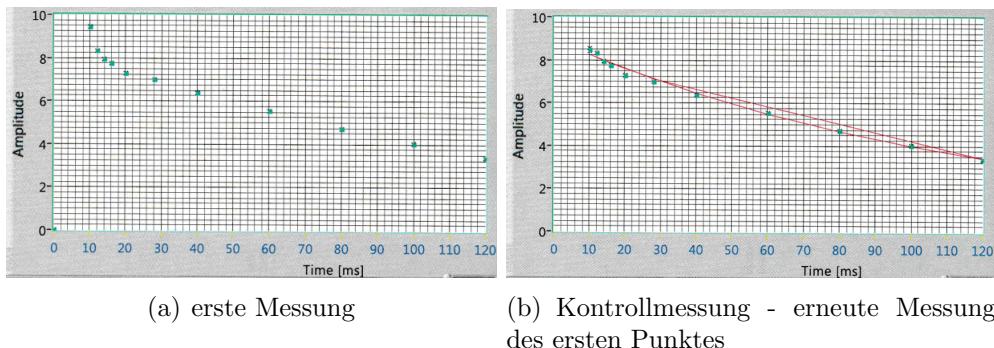


Abbildung 8: Ergebnis einer Kontrollmessung bei der Spin-Echo Methode für Gd-500. Die roten Linien in Abb. 8 (b) verbinden nur die Messpunkte in der Reihenfolge in der sie gemessen wurden und stellen keine Fit-Kurve dar.

Signale der  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Pulse überlagern (Abb. 9), was eine weitere systematische Fehlerquelle darstellt. Neben der Unsicherheit der vorderen Werte durch sich verändernde

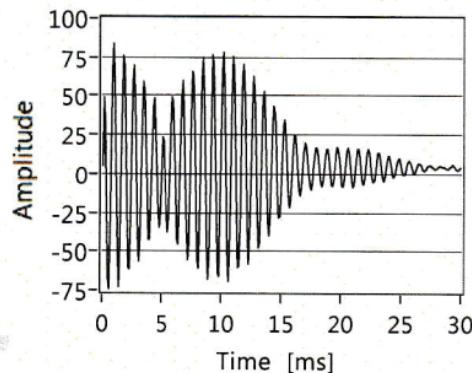


Abbildung 9: Überlagerung der  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Pulse durch eine kurze Echozeit ( $\tau = 5$  ms).

experimentelle Bedingungen sollte noch angemerkt werden, dass auch die hinteren Werte,

also mit großen Echozeiten, womöglich fehlerbehaftet sein können: Werden die Echozeiten zu groß, kann die Diffusion in der Probe einen Beitrag dazu leisten, dass die Atome nicht mehr zur entsprechenden Echozeit wieder alle in Phase sind, sondern durch die selbständige Wanderung und Änderung des gespürten Magnetfeldes (und dadurch der Larmorfrequenz) die Intensität des Echosignals verringern.

Die äquivalente Messung für die Gd - 600 Probe (Verhältnis 1:600) zeigte bei einer Kontrollpunktmessung einen Anstieg der Werte mit der Zeit und ergab nach der Quick-Fit Funktion einen Wert von  $T_{2, \text{Gd-600, SE Quickfit}} = (166,6 \pm 2,0) \text{ ms}$ . Aus oben bereits genannten Gründen ist auch dieser Wert mit Vorsicht zu genießen.

Die aufgenommenen Messpunkte, Echozeiten und zugehörige Peakamplituden, wurden mit Python erneut geplottet und eine abfallende e-Funktion gefittet, wie im Abbildung 10 ersichtlich ist.

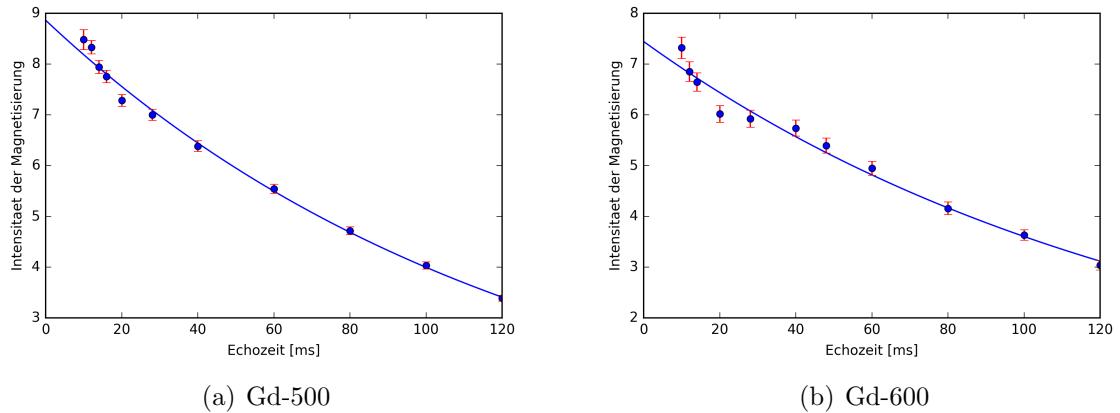


Abbildung 10: Ergebnisse der Spin-Echo Messungen.

Hierbei konnte nun der Fehler der Peakamplituden jeweils so abgeschätzt werden, dass der Chi-Quadrat-reduziert Wert der Fits bei etwa 1 liegt. Zusätzlich zu den bereits zugeordneten Fehlern in den Messdaten wurde hierzu ein prozentualer Fehler von 1,5 % bzw. 2,5 % der Intensität linear addiert, sodass sich Chi-Quadrat-reduziert Werte von 1,3 bzw. 1,4 ergeben. Durch die prozentualen Fehler wird sichergestellt, dass die größeren Intensitäten für kleinere Echozeiten mit größeren absoluten Fehlern behaftet sind. Die auf diese Weise erhaltenen Relaxationszeiten mit den diesmal deutlich realistischeren Fehlern sind:

$$T_{2, \text{Gd-500, SE Pythonfit}} = (125,5 \pm 2,7) \text{ ms},$$

$$T_{2, \text{Gd-600, SE Pythonfit}} = (137,8 \pm 6,0) \text{ ms}.$$

## 2.3 Bestimmung der Relaxationszeit $T_2$ mit Hilfe der Carr-Purcell Sequenz

Der einzige Unterschied bei dieser Messmethode liegt - wie in den Grundlagen beschrieben - in dem wiederkehrenden  $180^\circ$  Puls, sodass in Abständen von  $2\tau$  immer wieder Echosignale

aufzutreten und der exponentielle Abfall der Amplitude bereits an einem solchen Signal angesehen werden kann (Abb. 11).

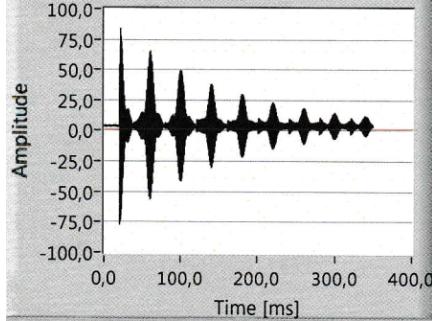


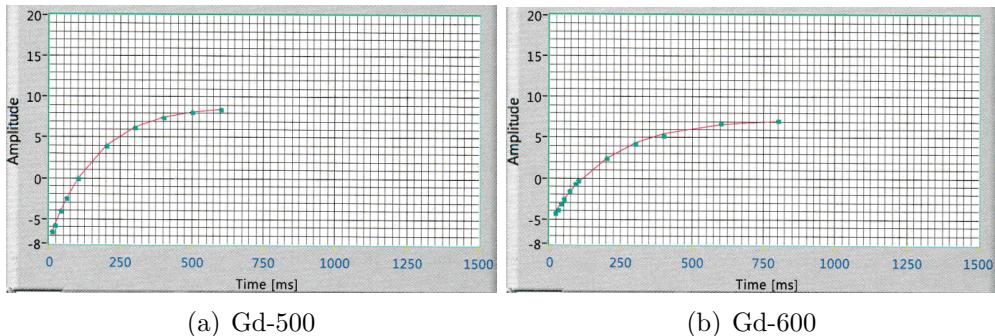
Abbildung 11: CP-Signal von Gd-500 bei  $\tau = 20$  ms.

Die Nutzung einer Echozeit  $2\tau = 40$  ms ergab mit der Quick-Fit Methode des Computerprogramms die Werte  $T_{2,\text{Gd-500}, \text{CP Quickfit}} = (142,7 \pm 0,2)$  ms sowie  $T_{2,\text{Gd-600}, \text{CP Quickfit}} = (152,6 \pm 0,7)$  ms.

Da die Werte hier direkt nacheinander aufgenommen werden und eventuelle Inkonsistenzen im Magnetfeld oder anderen Teilen des Versuchsaufbaus keinen so großen Einfluss haben, erscheinen die Ergebnisse der Carr-Purcell Messreihe glaubwürdiger.

## 2.4 Bestimmung der Relaxationszeit $T_1$

Mit der in den Grundlagen beschriebenen Folge von  $180^\circ$  und  $90^\circ$  Pulsen nach verschiedenen langen Zeiten und jeweiliger Intensitätsvermessung des Signals nach dieser Zeit, kann der Anstieg der Magnetisierung in Richtung des Magnetfeldes vermessen werden. Die zugehörigen Plots für beide Gd Proben sind in Abbildung 12 abgebildet.



(a) Gd-500

(b) Gd-600

Abbildung 12: Ergebnisse der  $T_1$ -Messungen.

Da die Magnetisierungswerte für relativ kurze Intervalle zwischen den beiden Pulsen noch „negativ“ ist, d.h. entgegen der Richtung des externen Magnetfeldes zeigt, musste manuell in den Daten bei den entsprechenden Messpunkten ein Minus ergänzt werden.

Diese Messpunkte konnten dadurch identifiziert werden, dass der erste Ausschlag nach dem  $90^\circ$  Puls nach unten verläuft und bei den größeren Zeiten nach oben. Bei der zweiten Probe stießen wir bei der Benutzung von  $1\text{s}$  als Intervall auf seltsame Signale, die sich durch Nutzung einer Einstellung von  $2 \times 500\text{ ms}$  statt  $1\text{ ms}$  (natürlich das gleiche Intervall, nur andere Einstellung) vermeiden ließ. Die entsprechende Einstellung in der elektronischen Einheit ist somit allen Vermutungen nach nicht mehr funktionstüchtig. Nach Beseitigung dieser Probleme ergaben sich folgende Relaxationszeiten:

$$T_{1,\text{Gd-500}} = (163,6 \pm 0,5)\text{ ms}$$

$$T_{1,\text{Gd-600}} = (208,6 \pm 0,7)\text{ ms}$$

In Tabelle 1 sind alle drei gemessenen Relaxationszeitwerte für beide Proben übersichtlich zusammengestellt. Hinter den statistischen Fehlern der „Quick-Fit“ Funktion wurden für die Carr-Purcell und die  $T_1$  Messreihe bei den jeweiligen Proben die prozentualen Fehler ergänzt, die wir in dem Python Fit für die Spin-Echo Messreihe ermittelt hatten, um den endgültigen Werten realistische Fehlerschätzungen zu verleihen. Diese Fehler sind tendenziell nun sogar zu groß, da die Spin-Echo Methode die ungenauen Ergebnisse liefert.

Wir sehen, dass alle Relaxationszeiten für die stärker verdünnte Probe Gd-600 länger sind,

|        | $T_{2,\text{Spin-Echo}}$ [ms] | $T_{2,\text{Carr-Purcell}}$ [ms] | $T_1$ [ms]                |
|--------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Gd-500 | $125,5 \pm 2,7$               | $142,7 \pm 0,2 (\pm 3,1)$        | $163,6 \pm 0,5 (\pm 3,5)$ |
| Gd-600 | $137,8 \pm 6,0$               | $152,6 \pm 0,7 (\pm 6,6)$        | $208,6 \pm 0,7 (\pm 9,1)$ |

Tabelle 1: Gemessene Relaxationszeiten.

als bei Gd-500, was direkt aus dem höheren Wasseranteil (und somit der höheren Dichte an Wasserstoffkernen) folgt.

Innerhalb der Messungen einer Probe sehen wir, dass die Spin-Echo Methode kleinere Zeiten liefert, als die Carr-Purcell Methode. Wir vermuten, dass gestiegene Temperaturen während der Durchführungen der Spin-Echo Methode und die Instabilität der Schraube, mit der wir  $B_0$  einstellen konnten, zu diesen Abweichungen geführt haben. Um jedoch eine Systematik dieser Fehler zu erkennen wären weitere Messungen notwendig gewesen.

Zusätzlich wird deutlich, dass  $T_1 > T_2$  gilt, was mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmt.

## 2.5 Chemische Verschiebung

In diesem Versuchsteil haben wir die Larmorfrequenzen (bzw. die working frequencies) unbekannter Substanzen mit und ohne der Referenzsubstanz TMS gemessen. Dies geschah über die Vermessung der Resonanzpeaks der Fouriertransformierten des registrierten Signals. Aus der so gemessenen Frequenzverschiebung lässt sich über Gleichung (9) die chemische Verschiebung berechnen.

### 2.5.1 Frequenzauflösung

Ausgehend von Abb. 3 wollten wir die chemische Verschiebung mit einer Genauigkeit von mindestens 1 ppm bestimmen. Da mit dem verwendeten Spektrometer Wasserstoffkerne mit einer Larmorfrequenz von etwa  $\omega_L = 20 \text{ MHz}$  angeregt wurden, entspricht diese Auflösung einer Halbwertsbreite des Resonanzpeaks von

$$\frac{\Delta\omega_{\text{FWHM}}}{20 \text{ MHz}} \stackrel{!}{\approx} 1 \text{ ppm}, \quad (18)$$

$$\Rightarrow \omega_{\text{FWHM}} \approx 20 \text{ Hz}. \quad (19)$$

Bei einer Kontrollmessung mit der Probe Gd-600 (Abb. 12 (a)) erreichten wir jedoch nur eine Auflösung von  $\omega_{\text{FWHM}}^{\text{Gd-600}} = 70 \text{ Hz}$ . Diese konnten wir jedoch auf  $\omega_{\text{FWHM}}^{\text{Gd-600}} = 20 \text{ Hz}$  verbessern (Abb. 12 (b)), indem wir die in Abb. 6 (b) gekennzeichnete Luftpumpe benutzten. Dadurch versetzten wir die Probe in Rotation, wodurch wir Inhomogenitäten des Magnetfeldes  $B_0$  ausgleichen konnten, was zu kleineren Abweichungen der Larmorfrequenz innerhalb einer Probe führte.

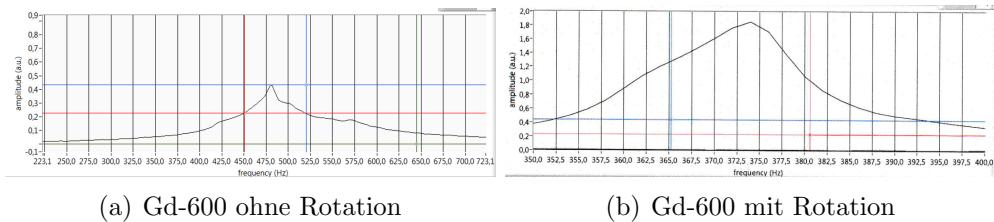


Abbildung 13: Änderung der Energieauflösung durch Rotation der Probe. Die Änderung der Larmorfrequenzen mit und ohne Rotation ist nicht auf die Rotation, sondern auf Temperaturänderungen zurückzuführen. Sie ist hier aber auch unerheblich, da wir nur an der Auflösung interessiert sind

### 2.5.2 Messungen und Zuordnung der einzelnen Elemente

In Tabelle 2 sind die gemessenen working frequencies und die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Proben, sowie deren Zuordnung zu den entsprechenden chemischen Elementen aufgelistet. Dabei befinden sich in der Tabelle nur die bei den mit TMS versetzten Proben gemessenen Werte sowie die chemischen Verschiebungen. Bei diesen Proben wurde jedes mal ein zusätzlicher Peak um 400 Hz gemessen, welcher der Referenzsubstanz TMS zuzuordnen ist. Wegen fehlender Proben D und D+ konnten die Shifts so leider nur von früheren Versuchsteilnehmern eingesehen werden und auf deren Richtigkeit gehofft werden.

Wir wussten, dass sich die Elemente Toluol ( $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$ ), P-Xylol ( $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$ ), Essigsäure ( $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ), Fluoraceton ( $\text{FCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ) und Fluoracetonitril ( $\text{FCH}_2 - \text{CN}$ ) unter den Proben befanden. Die Zuordnung erfolgte folgendermaßen:

Die beiden Shifts der Proben B und E sind faktisch gleich. Die gleichen funktionellen

|                            | Probe A*    | Probe B   | Probe C    | Probe D**        | Probe E   |
|----------------------------|-------------|-----------|------------|------------------|-----------|
| $\omega_1$ [Hz]            | 450 ± 8     | 470 ± 5   | 449 ± 5    | 689 ± 10         | 434 ± 9   |
| $\omega_2$ [Hz]            | 485 ± 7     | 567 ± 3   | 626 ± 6    | 737 ± 10         | 532 ± 10  |
| $\omega_3$ [Hz]            | 533 ± 8     |           |            |                  |           |
| $\omega_{\text{TMS}}$ [Hz] | 407 ± 10    | 426 ± 4   | 406 ± 4    | 612 ± 4          | 389 ± 8   |
| Shift 1 [ppm]              | 2,2 ± 0,6   | 2,2 ± 0,3 | 2,2 ± 0,3  | 3,9 ± 0,7        | 2,3 ± 0,6 |
| Shift 2 [ppm]              | 3,9 ± 0,6   | 7,1 ± 0,3 | 11,0 ± 0,4 | 6,3 ± 0,7        | 7,2 ± 0,6 |
| Shift 3 [ppm]              | 6,3 ± 0,6   |           |            |                  |           |
| Substanz                   | Fluoraceton | Toluol    | Essigsäure | Fluoracetonitril | P-Xylol   |

Tabelle 2: Vermessene Resonanzpeaks und daraus resultierende chemische Verschiebungen (Shifts).

(\*nur A+ vermessen, da A nicht vorhanden)

\*\* Ergebnisse von Probe D von früheren Versuchsteilnehmern übernommen)

Gruppen, einen Kohlenstoffring und ein bzw. zwei Methylgruppen bei Toluol und P-Xylol, verursachen die gleichen Shifts. Da P-Xylol die doppelte Menge an Methylgruppen beinhaltet, sollte sich für diese Substanz eine größere Differenz in den Peakhöhen zeigen. Probe E zeigt einen derartigen Unterschied in den Peakhöhen und ist demnach P-Xylol zuzuordnen, während Probe B dann Toluol ist. Probe C zeigt den relativ großen Shift von 11 ppm und ist demzufolge der bereits oben erläuterten COOH Gruppe der Essigsäure zuzuordnen.

Wegen fehlender Probe A konnten wir nur die Peaks von A+ vermessen und wussten nicht mit Gewissheit, welcher Peak von dem beigefügten TMS verursacht wird. Wie in allen anderen Proben war aber davon auszugehen, dass der Peak mit der niedrigsten Frequenz zu TMS gehört und es ergab sich mit dieser Annahme auch logische Konsequenzen: Sowohl Fluoraceton und Fluoracetonitril haben eine Fluormethyl-Gruppe und zeigen zwei gleiche Shifts; ersteres hat noch einen dritten Shift genau mit der Größe, die bei Toluol und P-Xylol der einfachen Methylgruppe zugeordnet wurde. Daher entspricht Probe A mit dem zusätzlichen Peak und Shift dem Fluoraceton und Probe D Fluoracetonitril.

### 3 Bildgebende Verfahren

Dieser Versuchsteil wurde mit einem Bruker NMR analyzer mq7.5 durchgeführt und mit einer von dem Unternehmen Bruker bereitgestellten Software ausgewertet.

#### 3.0.1 Eindimensionale Bilder

Wir haben Reagenzgläser mit 3 cm Wasser, 15 mm Öl und ein Reagenzglas mit einer in Öl getauchten ringförmigen Teflonstruktur (Abb. 14(e)) in das NMR Analysegerät gegeben und jeweils in y-Richtung gescannt (Abb. 14).

Da das verwendete Analysegerät auf Wasserstoff geeicht ist, erwarten wir Signale proportional zur Wasserstoffdichte.

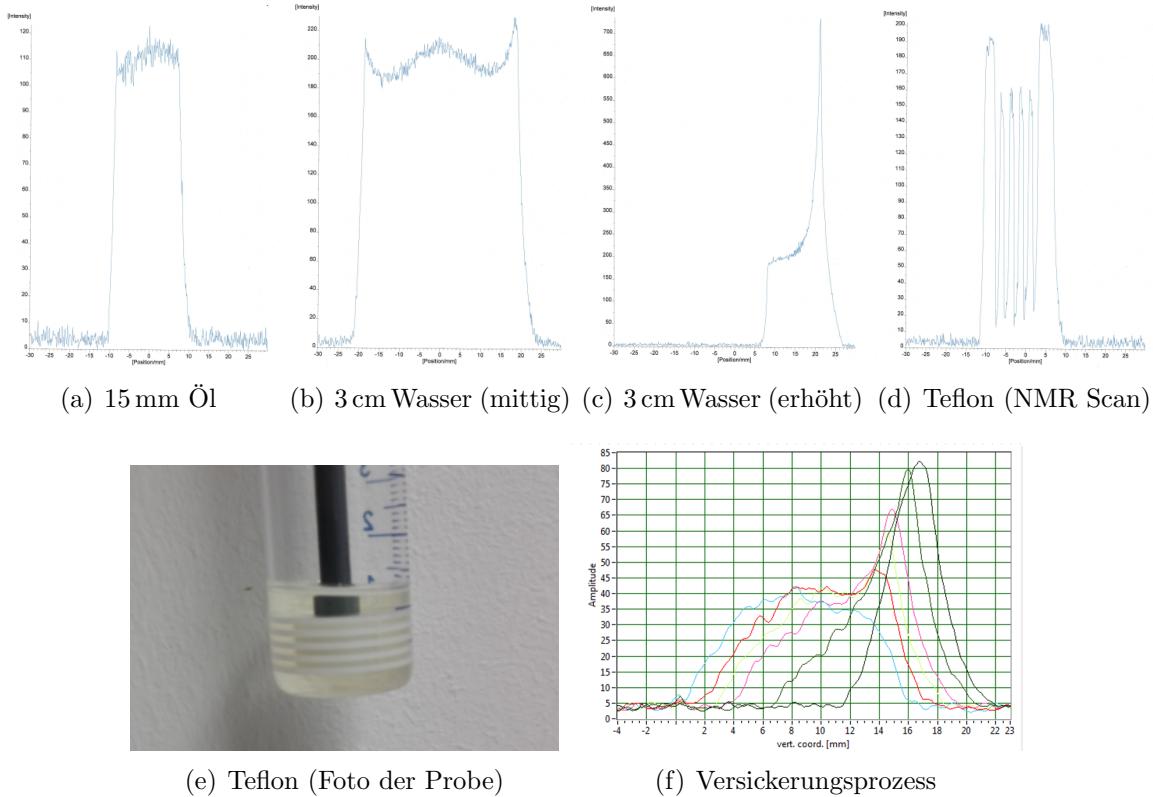


Abbildung 14: Eindimensionale NMR Scans.

Bei Wasser und Öl entspricht dies somit einem Rechtecksignal. Teflon dagegen besteht aus  $C_2F_4$  Einheiten. Aus diesem Grund erwarten wir, dass Teflon mit dem verwendeten Gerät nicht angeregt wird, und im Signal Vertiefungen an den entsprechenden Stellen zu sehen sind.

Diese Erwartungen stimmen gut mit den gemessenen Signalen in Abb. 14 überein, jedoch lassen sich in den Diagrammen noch weitere Eigenschaften erkennen:

- In Abb. 14 (a) ist der Anstieg des Signals an der linken Seite (Reagenzglasboden) steiler als am oberen Ende des Öls. Der Grund ist möglicherweise die Oberflächenspannung von Öl, welche zu einer langsameren Dichteabnahme und damit zu einem flacheren Abfallen des Signals an der Öloberfläche sorgt.
- In Abb. 14 (b) ist ein Anstieg des Signals an beiden Enden des „Rechteckes“ zu sehen. Dies liegt daran, dass bei der Auswertung ein konstanter Magnetfeldgradient angenommen wurde, wir jedoch bei einem Wasserfüllstand von 3 cm in den nichtlinearen Teil des Magnetfeldes eingetaucht sind. Diese Annahme konnten wir bestätigen, indem wir das Reagenzglas etwas erhöht in das Analysegerät gegeben haben (Abb. 14 (c)), wodurch dieser Effekt verstärkt wurde.
- Im Allgemeinen sind die auftretenden Rundungen in den Signalen dadurch zu er-

klären, dass eine diskrete Fouriertransformation mit endlichen Zeitintervallen durchgeführt wurde.

Des weiteren haben wir ein Reagenzglas bis ca. 2 cm mit Papageiensand gefüllt und mit Öl begossen. Nun haben wir in regelmäßigen Abständen Scans durchgeführt (Abb. 14 (f)), um den Versickerungsprozess zu untersuchen.

Die Frage, ob es sich dabei um Diffusion handelt, lässt sich mit Hilfe des Fickschen Gesetzes,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (20)$$

beantworten. Betrachten wir einen Punkt im Sand, an dem sich noch kein Öl befindet, so gilt  $\frac{\partial c}{\partial t} \geq 0$ . Da zusätzlich auch  $D \geq 0$  gilt, so muss auch  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \geq 0$  erfüllt sein, was wie in Abb. 14 (f) deutlich wird, nicht der Fall ist. Es handelt sich somit nicht um einen Diffusionsprozess. Das ist auch leicht einzusehen, da neben der Brown'schen Molekularbewegung auch die Schwerkraft als treibende Kraft wirkt.

### 3.0.2 Zweidimensionale Bilder

In diesem Versuchsteil wurden wieder einige Proben im Reagenzglas in das Analysegerät gegeben, jedoch haben wir dieses mal zweidimensionale Querschnitte aufgenommen (Abb. 15).

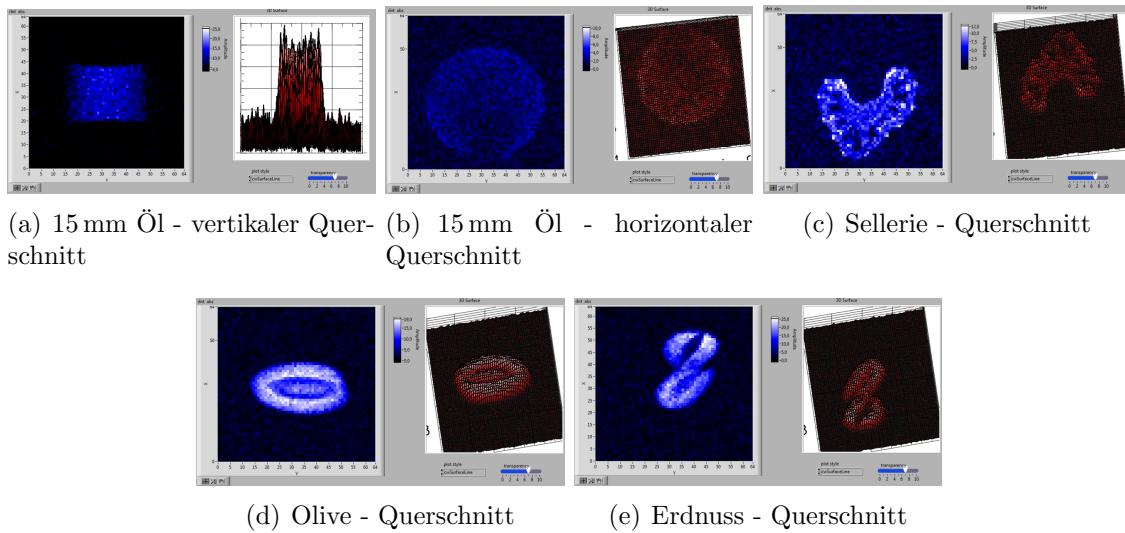


Abbildung 15: Zweidimensionale NMR Scans.

Abb. 15 (a) und (b) zeigen die selbe Ölprobe wie im vorherigen Abschnitt. Der horizontale Querschnitt zeigt, wie zu erwarten, einen Kreis, während der vertikale Querschnitt annähernd ein Rechteck darstellt. In letzterem sind jedoch Kapillareffekte zu sehen, was, wie schon vermutet, den etwas flacheren Abfall des Signals in Abb. 14 (a) erklärt.

Alle weiteren Proben sind organische Substanzen in denen Bereiche die Öl oder Wasser enthalten ein stärkeres Signal erzeugen. So erkennen wir u.a. dass sich Öl im Zentrum des Olivenkerns befindet. Außerdem sind die Lufteinschlüsse in der Sellerie oder der Erdnuss gut zu erkennen.

## 4 Zusammenfassung und Fazit

Dieser Versuch gliederte sich in die Arbeit mit einem etwas älteren Bruker minispec p20 Spektrometer und mit einem Bruker NMR analyzer mq7.5. Das ältere Modell reagierte zwar u.a. sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen, weshalb wir in regelmäßigen Abständen die working frequency sowie die  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Pulse neu kalibrieren mussten, jedoch war es von außen sehr gut zugänglich und deshalb gut geeignet die Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie zu lernen.

So konnten wir im ersten Versuchsteil wir die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  zweier unterschiedlich stark verdünnter Gd-Proben messen (Ergebnisse siehe Tabelle 1) und dadurch die theoretisch erwarteten Unterschiede zwischen den Zeiten einer Probe, aber auch zwischen beiden Proben überprüfen.

Im zweiten Abschnitt haben wir dann die chemischen Verschiebungen verschiedener Proben gemessen. Dadurch konnten wir jeder Probe funktionelle Gruppen und somit eine chemische Substanz zuordnen. In diesem Versuchsteil wurden die Proben in Rotation versetzt, um Inhomogenitäten des externen Magnetfeldes auszugleichen. Damit haben wir bei einem FWHM von etwa 20 Hz eine Energieauflösung von ca.  $8 \cdot 10^{-14}$  eV erreicht!

Abschließend haben wir mit Hilfe des neueren NMR analyzers die Methode der Kernresonanzspektroskopie zur Bildgebung verwendet, wobei die Intensität einzelner Pixel proportional zum Wassergehalt war. Dabei wurden von einigen organischen und anorganischen Substanzen ein- und zweidimensionale Messungen gemacht und so ihre Zusammensetzung untersucht. Hierbei war die korrekte Platzierung der Probe im analyzer essentiell, was schnell zeitaufwändig wurde. Außerdem mussten für genauere Ergebnisse einige Messungen zur Mittelwertbildung durchgeführt werden, was auch, da das Gerät vor jeder Messung automatisch neu kalibriert wurde, ein großer Zeitfaktor war. Nichtsdestotrotz sind auf den gemachten Bildern deutliche Strukturen zu erkennen, wie z.B. die Lufteinschlüsse in einer Erdnuss oder Kanäle in der Sellerie.

## Literatur

- [1] R. Schicker. *Nuclear Magnetic Resonance F61/F62*. Stand 2010. <http://www.phys.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/FP/anleitungen/F61.pdf>
- [2] <https://de.wikipedia.org/wiki/Bloch-Gleichungen>. Stand 02.04.2017