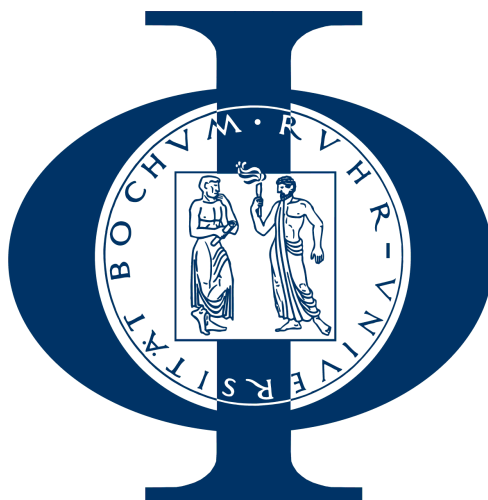


RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
FAKULTÄT FÜR PHYSIK UND ASTRONOMIE

F-Praktikums-Protokoll
306 – Gepulste Nukleonen-Resonanz-
Spektroskopie pNMR



Praktikanten:

-/-

Betreuer: Dr. Gerhard Reicherz

Versuchsdatum: 14. Oktober 2020

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Physikalische Grundlagen	4
2.1. Spin, Kernspin und magnetisches Moment	4
2.2. Kerne und Magnetfelder	5
2.3. Magnetisierung	7
2.4. Gepulste NMR	10
3. Versuchsaufbau	14
3.1. Kammer mit Magnet und Spule	14
3.2. Receiver	15
3.3. Synthesizer und Pulse Programmer	16
3.4. Proben und Probenbehälter	16
4. Versuchsdurchführung	17
4.1. Kalibration	17
4.2. Relaxationszeiten	18
4.3. Chemische Verschiebung	18
4.4. Eindimensionale Bildgebung	19
5. Auswertung	20
5.1. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1	20
5.2. Spin-Spin-Relaxationszeit T_2	20
5.3. Chemische Verschiebung	22
5.4. Geschichtete Probe	23
6. Fazit	28
A. Anhang	30
Literaturverzeichnis	31

1. Einleitung

In diesem Versuch soll die Methode der gepulsten Nukleonen-Resonanz-Spektroskopie (pulsed NMR) betrachtet werden. Bei dieser Methode wird eine Probe in einem starken magnetischen Feld mittels einer Spule Radiofrequenz-Pulsen ausgesetzt.

Die ins System eingebrachten Pulse erzwingen jeweils eine Neuausrichtung der Kernspins der Probe, was eine Änderung der Magnetisierung des Systems zur Folge hat. Im Anschluss an den Puls relaxieren die Kernspins ins thermische Gleichgewicht mit für die jeweiligen Materialien charakteristischen Relaxationszeiten; dabei beobachtet man die Relaxation des Magnetfeldes (man unterscheidet hier zwischen longitudinaler, T_1 , und transversaler Relaxationszeit, T_2) entsprechend der sogenannten Bloch-Gleichungen.

Bestimmt werden die Relaxationszeiten T_1 und T_2 von Vaseline, schwerem Mineralöl, EPDM und Silikon - teils mittels unterschiedlicher Methoden - sowie die chemische Verschiebung von fluorhaltigen Proben, jeweils in einem homogenen äußeren Magnetfeld. Schließlich wird ein eindimensionaler, linearer Magnetfeldgradient eingestellt und eine geschichtete Probe spektroskopiert. Die Resultate der unterschiedlichen Methoden werden miteinander verglichen.

2. Physikalische Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die notwendigen Grundlagen des Kernspins, der Kernspinresonanz und der Magnetisierung in Verbindung mit den Bloch-Gleichungen kurz zusammengefasst werden. Schließlich wird anhand dieser Grundlagen die Methode der gepulsten NMR erläutert.

Sofern in diesem Abschnitt nicht explizit anders angegeben dient die Versuchsanleitung gegeben durch Referenz [8] als Quelle für alle Informationen.

2.1. Spin, Kernspin und magnetisches Moment

Der Spin - auch Eigendrehimpuls genannt - ist eine fundamentale quantenmechanische Eigenschaft von (Elementar-)Teilchen. In seinem Verhalten gleicht er dem Drehimpuls, sodass auch seine Beschreibung oft analog zu selbigem stattfindet. Im Gegensatz zum Drehimpuls, welcher räumlich orientiert ist, beschreibt der Spin jedoch lediglich den Quantenzustand des untersuchten Teilchens und besitzt keine tatsächliche räumliche Orientierung [2]. Wir möchten uns im Folgenden auf die Betrachtung des Kernspins beschränken.

Jeder Atomkern besitzt einen Kernspin \vec{I} . Als erste Quantenzahl identifiziert man die für den Kern spezifische Spinquantenzahl I , welche entweder ganzzahlig oder halbzahlig ist. Führt man zudem künstlich - analog zum Drehimpulsbild - eine „Orientierung“ des Systems in Relation zu einer gewählten Achse ein, welche wir im Folgenden als z -Achse bezeichnen, so kann man eine zweite wichtige Quantenzahl als die Projektion auf diese Achse identifizieren, welche als magnetische Quantenzahl, m_I , bezeichnet wird (vgl. Abbildung 1). Wir definieren zu einem gegebenen Zustand $|I m_I\rangle$ die Operatoren \hat{I}^2 bzw. \hat{I}_z ein, welche das Betragsquadrat bzw. die Projektion auf die z -Achse ausgeben, und erhalten:

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

$$\hat{I}_z |I m_I\rangle = \hbar m_I |I m_I\rangle. \quad (2)$$

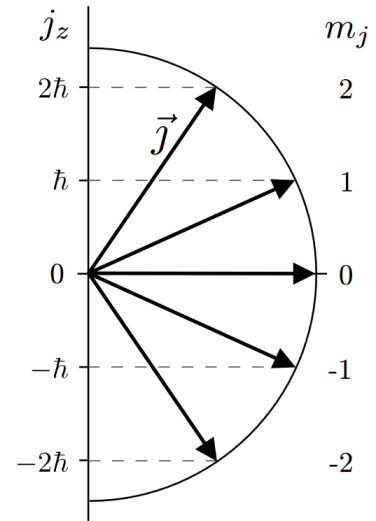


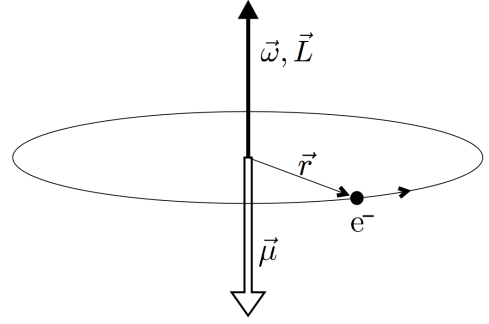
Abb. 1: Orientierung des Spins \vec{j} für eine Spinquantenzahl $j = 2$ [5].

Dementsprechend ist der Betrag des Kernspins gegeben durch $|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$ mit der Komponente in z -Richtung $I_z = \hbar m_I$, wobei m_I einer Quantisierungsbedingung genügt:

$$-I \leq m_I \leq I \quad \text{mit} \quad \Delta m_I = 1. \quad (3)$$

Da das Energieniveau des Kerns in Abwesenheit äußerer Felder nur von I abhängt sind die zugehörigen Niveaus damit $2I + 1$ -fach entartet [1].

Mit dem Spin assoziiert ist stets auch ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$. Zur Veranschaulichung bedienen wir uns des klassischen Drehimpulsbildes und des Bohrschen Atommodells. Dazu betrachte man ein Teilchen der Ladung q und Masse m mit Drehimpuls \vec{L} , welches mit einer Frequenz ω um ein Zentrum gyriert (vgl. Abbildung 3):



$$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = m\omega r^2. \quad (4)$$

Abb. 2: Veranschaulichung der Analogie zur Leiterschleife [5].

Diese Gyration kann auch als Kreisstrom I aufgefasst werden, welcher eine Spule mit Querschnittsfläche A durchläuft. Damit ergibt sich klassisch für das magnetische Moment:

$$\vec{\mu} = I\vec{A} = \frac{q}{2m}\vec{L} \quad (5)$$

$$\text{mit } I = \frac{q\omega}{2\pi} \quad \text{und} \quad A = \pi r^2 = \frac{\pi L}{m\omega} \quad (6)$$

Dabei ergibt sich die Orientierung des magnetischen Moments aus der Orientierung der Fläche $\vec{\nu}_A$ nach dem Satz von Stokes zu $\vec{\nu}_A = \vec{L}/L$. Obgleich dieses Bild nicht problemlos auf den Spin anwendbar ist, wollen wir ganz analog ein magnetisches Moment einführen:

$$\vec{\mu}_I = -g_I \frac{\mu_I}{\hbar} \vec{I} \quad (7)$$

für das Kernmagneton $\mu_I \simeq 5,050 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ und den Landé-Faktor g_I , welcher das Verhältnis von magnetischem Moment und klassischem Drehimpuls angibt. An dieser Stelle sei noch das sogenannte gyromagnetische Verhältnis γ eingeführt, welches als Verhältnis zwischen magnetischen Moment und Spin definiert ist und in den nachfolgenden Berechnungen relevant werden wird:

$$\gamma = \frac{|\vec{\mu}_I|}{|\vec{I}|} = g_I \frac{\mu_I}{\hbar}. \quad (8)$$

2.2. Kerne und Magnetfelder

Ausgehend von den im vorangegangenen Abschnitt eingeführten Größen, möchten wir uns nun mit der Wechselwirkung des Kernspins mit einem extern angelegten Magnetfeld befassen. Dabei sei bemerkt, dass wir davon ausgehen, dass dieses externe Magnetfeld hinreichend stark ist, um interne Kopplungen von Bahndrehimpuls und Kernspin zu brechen (Paschen-Back-Effekt [1]), welche daher im Folgenden nicht berücksichtigt werden.

Präzession

Auch hier bedienen wir uns des Drehimpulsbildes. Man betrachte einen magnetischen Dipol mit magnetischem Moment $\vec{\mu}$ und einem Drehimpuls \vec{L} in einem externen magnetischen Feld \vec{B} , welches gegenüber dem magnetischen Moment um einen Winkel $\vartheta = \angle(\vec{\mu}, \vec{B})$ verkippt ist. Analog zu einem Kreisel ergibt sich dann ein Drehmoment \vec{T} zu

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (9)$$

$$\text{mit } \left| \frac{d\vec{L}}{dt} \right| = L \sin(\vartheta) \frac{d\varphi}{dt} \quad (10)$$

$$\text{und } \left| \vec{\mu} \times \vec{B} \right| = \mu B \sin(\vartheta). \quad (11)$$

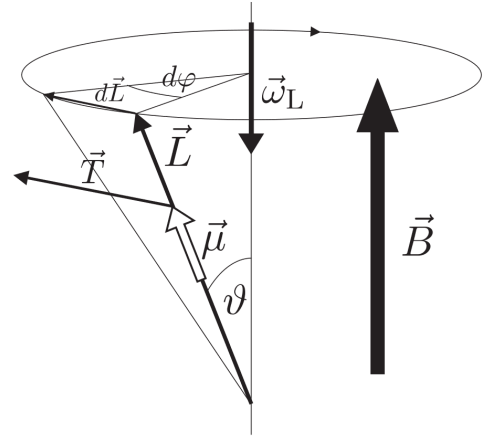


Abb. 3: Präzessionsbewegung des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ entlang der Magnetfeldachse \vec{B} [5].

Dies entspricht einer gleichförmigen Präzessionsbewegung mit der sogenannten Larmorfrequenz $\omega_L = d\varphi/dt$, welche durch Gleichung (9) auch geschrieben werden kann als

$$\omega_L = \frac{\mu B}{L} = \gamma B \quad \text{für} \quad \gamma = \frac{\mu}{L} \quad (12)$$

- das gyromagnetische Verhältnis, welches wir in Gleichung (8) bereits analog für den Kernspin eingeführt hatten. In diesem Versuch werden Materialien untersucht, welche Wasserstoff und Fluor enthalten. Die entsprechenden gyromagnetischen Verhältnisse sind gegeben durch

$$\gamma_{\text{Proton}} = 2,675 \cdot 10^8 \frac{\text{rad}}{\text{Ts}} \quad \text{und} \quad \gamma_{\text{Fluor}} = 2,517 \cdot 10^8 \frac{\text{rad}}{\text{Ts}}. \quad (13)$$

(Normaler) Zeeman-Effekt

Das starke äußere Magnetfeld \vec{B}_0 verursacht neben der Präzessionsbewegung auch eine Aufhebung der Entartung (vgl. Abschnitt 2.1), indem es die Energieniveaus entsprechend ihrer magnetischen Quantenzahl m_I aufspaltet (vgl. Abbildung 4). Diese Energieänderung δE kann in Analogie zu klassischen Überlegungen berechnet werden zu [1]:

$$\delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \gamma \vec{L} \cdot \vec{B}_0 = \gamma \hbar m_I B_0 \quad (14)$$

An dieser Stelle nimmt man an, dass sich die Spins entsprechend dem Magnetfeld ausrichten und das Skalarprodukt somit der Projektion auf die gewählte Achse entspricht. Bei Fluor- und Wasserstoffkernen handelt es sich um Kerne mit einem Kernspin von $I = 1/2$, sodass die jeweiligen magnetischen Quantenzahlen jeweils die Werte $m_I = \pm 1/2$ annehmen

können. Die Energieaufspaltung der Niveaus ΔE entspricht damit genau der Differenz dieser Änderungen:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_L. \quad (15)$$

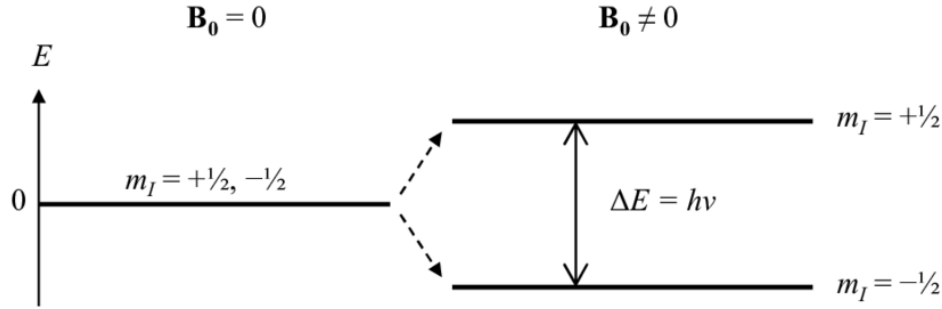


Abb. 4: (Normaler) Zeeman-Effekt für Kernspin $I = 1/2$ für eine Energieaufspaltung von $\Delta E = h\nu = \hbar\omega_L$ [6].

2.3. Magnetisierung

Die Magnetisierung eines Materials \vec{M} ist die Folge der internen Ausrichtung der magnetischen Momente des Materials entlang einer Vorzugsrichtung [5]. Dies steht im Gegensatz zur statistischen Gleichverteilung. Es gilt

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (16)$$

als Summe über alle internen magnetischen Momente der Teilchen $\vec{\mu}_i$ durch das Volumen V [5]. Im vorliegenden Fall, also unter Einwirkung eines (hinreichend starken, vgl. Abschnitt 2.2) externen magnetischen Feldes, welches o.E. in z -Richtung weist ($\vec{B} = B\hat{z}$), für (Kern-)Spin-1/2-Teilchen, lässt sich die Magnetisierung durch die Besetzung der unterschiedlichen Energieniveaus im Material beschreiben. Wir bezeichnen dazu mit N_\uparrow bzw. N_\downarrow die Besetzungszahl des Energieniveaus mit (Kern-)Spin Up (\uparrow) bzw. (Kern-)Spin Down (\downarrow) und verwenden die Boltzmann-Statistik zur Beschreibung des Besetzungsverhältnisses im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\frac{N_\uparrow}{N_\downarrow} = \exp\left\{\frac{\Delta E}{k_B T}\right\} = \exp\left\{\frac{\hbar\omega_L}{k_B T}\right\}. \quad (17)$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur und für die Energiedifferenz der Niveaus $\Delta E = \hbar\omega_L = \mu B$ wurde die Energieaufspaltung durch den

Zeeman-Effekt aus Abschnitt 2.2 verwendet. Die Magnetisierung des Materials ist dann vollständig in z -Richtung orientiert und es gilt [5]:

$$M_0 \equiv |\vec{M}| = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = \mu N \tanh\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_L}{k_B T}\right) \simeq \frac{1}{2} N \frac{\mu^2 B}{k_B T} \quad (18)$$

für eine Gesamtteilchenzahl von $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ und den Betrag des magnetischen Moments μ in der Näherung $\mu B \ll k_B T$. Diese Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht tritt jedoch selbstverständlich nicht instantan auf; das Verhalten der Magnetisierung soll im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden.

Bloch-Gleichungen

Wie bereits angedeutet, wollen wir uns in diesem Abschnitt mit der realen zeitlichen Veränderung der Magnetisierung \vec{M} befassen. Dazu müssen wir zunächst die Relaxationszeiten T_1 und T_2 definieren, welche materialspezifische Konstanten sind; sie charakterisieren die Zeit, die notwendig ist, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

Die SPIN-GITTER-RELAXATIONSZEIT T_1 , auch als LONGITUDINALE RELAXATIONSZEIT bezeichnet, charakterisiert die Relaxationszeit der Magnetisierung entlang der Magnetfeldachse und wird maßgeblich durch den möglichen Energiefluss zwischen Kernen und dem umgebenden Medium - dem „Gitter“ - bestimmt, welches die Energie der notwendigen Spin-Flips aufnehmen muss [5].

Die SPIN-SPIN-RELAXATIONSZEIT T_2 , auch als TRANSVERSALE RELAXATIONSZEIT bezeichnet, charakterisiert die Relaxationszeit der Magnetisierung orthogonal zur Magnetfeldachse, sie wird von verschiedenen Effekten beeinflusst, wie Inhomogenitäten im Material; für weitere Informationen wird auf die Referenzen [5] und [8] verwiesen.

Aus einfachen Proportionalitätsüberlegungen erhalten wir folgende Differentialgleichungen für $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (19)$$

$$\text{und} \quad \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (20)$$

wobei M_0 der Magnetisierung im Gleichgewicht aus Gleichung (18) entspricht. Diese Gleichungen lassen sich zu den Anfangsbedingungen $\vec{M}(t=0) = (M_{x,0}, M_{y,0}, M_{z,0})$ sehr leicht mittels Separation der Variablen lösen, sodass:

$$M_x(t) = M_{x,0} \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\}, \quad M_y(t) = M_{y,0} \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (21)$$

$$\text{und} \quad M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left\{-\frac{t}{T_1}\right\}\right) + M_{z,0} \exp\left\{-\frac{t}{T_1}\right\}. \quad (22)$$

Sie sind jedoch nicht ausreichend, um das von uns betrachtete System zu beschreiben. Dazu stellen wir ausgehend von der Definition der Magnetisierung folgende Überlegungen an: Wir kombinieren - erneut in Analogie zum Drehimpuls - die Gleichungen (7) und (9), sodass

$$\dot{\vec{\mu}} = \gamma \vec{I} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}) \quad (23)$$

Damit ergibt sich für die Magnetisierung mittels der Definition der Magnetisierung in Gleichung (16):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{1}{V} \sum_i \dot{\vec{\mu}}_i = \frac{1}{V} \sum_i \gamma(\vec{\mu}_i \times \vec{B}) = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \quad (24)$$

Wir führen nun zusätzlich zum Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ auch ein Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} der Frequenz ω orthogonal zu diesem Feld ein, welches o.E. in x -Richtung weist:

$$\vec{B}_{\text{HF}} = 2B_1 \cos(\omega t) \hat{x}. \quad (25)$$

Dieses Feld lässt sich auch als zwei entgegengesetzt rotierende Felder in der xy -Ebene der Frequenzen ω und $-\omega$ beschreiben, sodass¹

$$\vec{B}_{\text{HF}} = \underbrace{(B_1 \cos(\omega t) \hat{x} - B_1 \sin(\omega t) \hat{y})}_{\vec{B}_+} + \underbrace{(B_1 \cos(-\omega t) \hat{x} - B_1 \sin(-\omega t) \hat{y})}_{\vec{B}_-}. \quad (26)$$

Vorausgesetzt die Frequenz ω ist nahe der Resonanzfrequenz gewählt, können wir den Effekt des Feldes \vec{B}_- gegenüber dem Feld \vec{B}_+ vernachlässigen und wir erhalten schließlich ein „relevantes“ Gesamtmagnetfeld \vec{B} durch

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_+ = B_1 \cos(\omega t) \hat{x} - B_1 \sin(\omega t) \hat{y} + B_0 \hat{z} \quad (27)$$

Dieses Feld setzen wir nun in Gleichung (24) ein, zudem addieren wir die Terme der Differentialgleichungen (20), um die Relaxation einzubeziehen und erhalten schließlich die Bloch-Gleichungen

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \begin{pmatrix} \gamma(M_y B_0 + M_z B_1) & -M_x/T_2 \\ -\gamma(M_x B_0 - M_z B_1) & -M_y/T_2 \\ -\gamma(M_x B_1 + M_y B_0) & +(M_0 - M_z)/T_1 \end{pmatrix} \quad (28)$$

Es ist für das Verständnis dieser Gleichungen sinnvoll in ein mitrotiertes Bezugssystem (Frequenz ω) zu wechseln, in welchem das HF-Feld ausschließlich in x -Richtung weist. Ohne weitere Rechnungen wollen wir hier lediglich das Ergebnis zeigen, für die Berechnungen

¹Zur Vorzeichenwahl siehe [5].

wird auf Referenz [5] verwiesen. In diesem Bezugssystem haben die Bloch-Gleichungen die folgende Gestalt:

$$\frac{d\vec{M}'}{dt} = \begin{pmatrix} (\gamma B_0 - \omega)M'_y & -M'_x/T_2 & \\ -(\gamma B_0 - \omega)M'_x & +\gamma B_1 M'_z & -M'_y/T_2 \\ \underbrace{}_{\text{I}} & \underbrace{-\gamma B_1 M'_y}_{\text{II}} & \underbrace{+(M_0 - M'_z)/T_1}_{\text{III}} \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Dabei markiert der Strich das mitrotierte Bezugssystem. Während der Relaxationsprozess (III) grundsätzlich unverändert abläuft, beobachtet man hier die Präzessionsbewegung des Magnetfeldes um die z -Achse² (I) und die Rotation um die x' -Achse (II) [5], [8].

Chemische Verschiebung

Bei einigen Materialien kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz durch die unterschiedlichen Positionen der Kerne im Medium, wie bspw. bei der komplexe Struktur der untersuchten Fluor-Moleküle. Ursächlich dafür ist die unterschiedliche Abschirmung des externen Magnetfeldes durch die umgebenden Elektronen [3]. Für eine Frequenz ν_{Referenz} nahe der Resonanzfrequenz ist die chemischen Verschiebung ∂ definiert durch den folgenden Zusammenhang mit der gemessenen Frequenz ν_{Probe} :

$$\frac{\partial}{\text{ppm}} = \frac{(\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}})/\text{Hz}}{\nu_{\text{Referenz}}/\text{MHz}} \quad (30)$$

Die chemische Verschiebung ist eine charakteristische Eigenschaft eines Stoffes, sodass man umgekehrt auch aus ihr heraus auf die enthaltenen Stoffe schließen kann.

2.4. Gepulste NMR

Nachdem wir nun sehr viele Grundlagen erarbeitet haben, können wir uns nun mit der Methode der gepulsten Nukleonen-Resonanz-Spektroskopie³ befassen. In diesem Versuch beschränken wir uns dabei auf das Verfahren der gepulsten NMR bei welcher kurzzeitig Hochfrequenzfelder erzeugt werden. Es sei dabei erwähnt, dass es auch andere NMR-Verfahren gibt, wie insbesondere die cw-NMR⁴, bei der statt kurzer Pulse ein kontinuierliches, variables Hochfrequenzfeld erzeugt wird.

²Beim Wechsel des Bezugssystem wurde ausschließlich in der xy -Ebene rotiert, daher stimmen die z - und die z' -Achse überein

³deutsch für „pulsed nuclear magnetic resonance“ (pNMR)

⁴engl., continuous wave

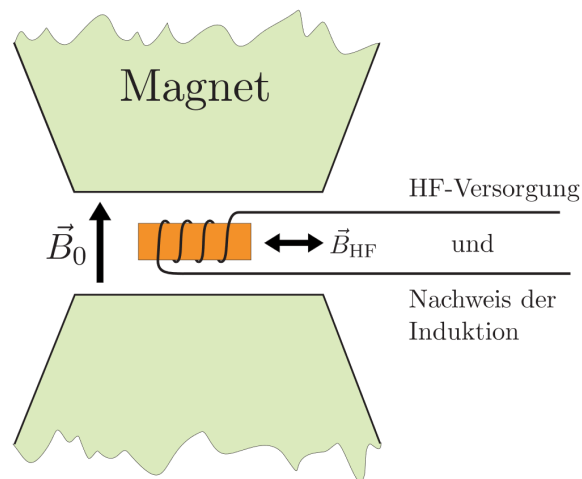
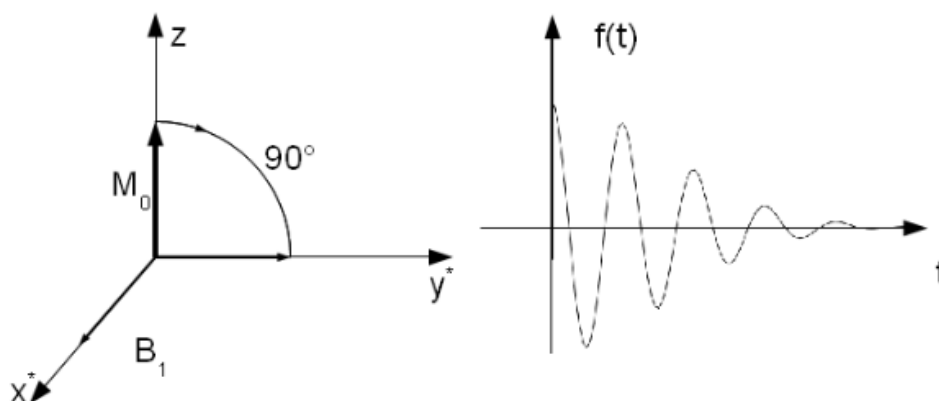


Abb. 5: Schematische Skizze eines Aufbaus zur NMR-Spektroskopie [5].

Methode

Der grundsätzliche Aufbau eines NMR-Experiments ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Dabei wird eine von einer Spule umwickelte Probe in ein zeitlich konstantes Magnetfeld \vec{B}_0 (Haltefeld) eingebracht, wobei die Spulenachse senkrecht zum Magnetfeld gelagert ist. Wenn die Spule nun von einem hochfrequenten Wechselstrom (HF-Puls) durchflossen wird, so erzeugt sie ein hochfrequentes Magnetfeld \vec{B}_{HF} (HF-Feld) entlang der Spulenachse. Dies entspricht somit genau dem Fall, welchen wir in Abschnitt 2.2 untersucht haben.

Während die Kerne in Abwesenheit des HF-Feldes um die Feldlinien des Haltefeldes präzedieren, werden sie durch die Einstrahlung des HF-Pulses gegenüber dieser Gleichgewichtslage ausgelenkt. Damit verändert sich jedoch auch die Magnetisierung des Materials, sodass die Kernspins sich nach Abschalten des HF-Pulses neu ausrichten müssen. Bei dieser Neuausrichtung kommt es zur Induktion eines Wechselstroms in der Spule, welcher dann detektiert werden kann; die entstehenden Diagramme werden als FID (engl., free induction decay) bezeichnet. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 6 beispielhaft gegeben.

Abb. 6: Beispiel eines FID bei Einstrahlung eines 90° -Pulses (vgl. Seite 12) [8].

Spezielle Pulse

Um aus den erhaltenen Diagrammen möglichst viel Informationen gewinnen zu können, ist es sinnvoll die Pulsdauer T und Pulsfrequenz ω geschickt zu wählen, denn über diese kann die Auslenkung der Kernspins kontrolliert werden. Vorausgesetzt es gilt $\omega \simeq \omega_L = \gamma B_0$, so lässt sich an Gleichung (29) erkennen, dass die Kernspins ausschließlich um die x' -Achse rotiert werden.⁵ Der Drehwinkel φ ist dabei dann

$$\varphi \simeq \omega_L T = \gamma B_0 T, \quad (31)$$

wobei wir φ als hinreichend klein voraussetzen; dies ist für $\varphi \leq 2\pi$ stets erfüllt. Durch Variation der Pulsdauer können auf diese Art insbesondere die sogenannten 90° - bzw. 180° -Pulse erzeugt werden für die φ gerade $\pi/2$ bzw. π entspricht. Die Auswirkung eines 90° -Pulses ist in Abbildung 7 veranschaulicht. Ein 90° -Puls verkippt die Kernspins in die xy -Ebene, während ein 180° -Puls die Kernspins antiparallel zur z -Achse ausrichtet.

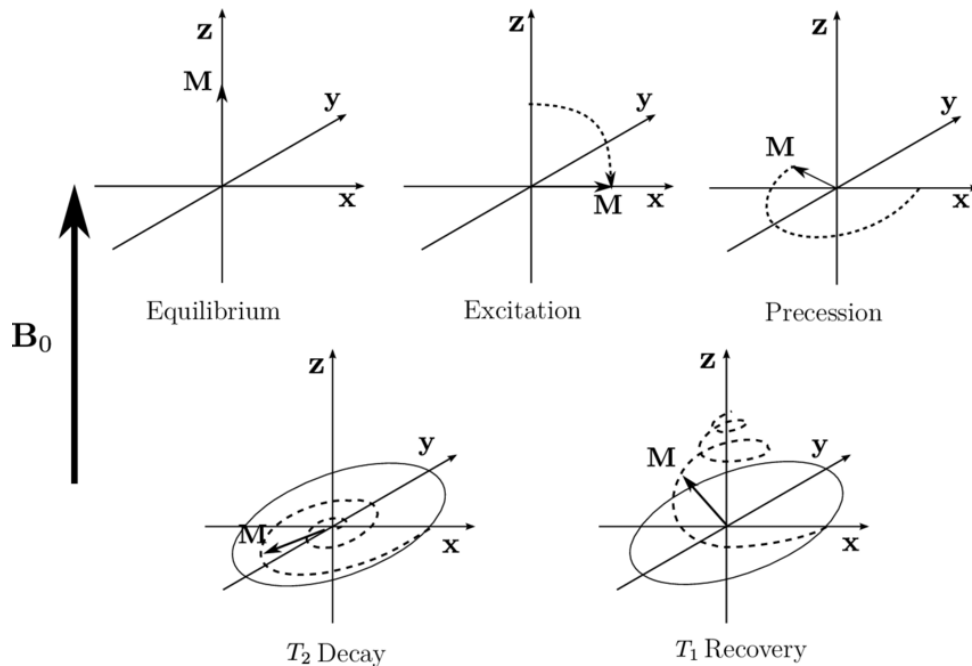


Abb. 7: Schematische Skizze der Entwicklung bei einem 90° -Puls im starren Bezugssystem. Obere Zeile von links nach rechts: Gleichgewichtslage, Einstrahlung eines 90° -Pulses, Präzession der Magnetisierung. Untere Zeile: Präzession nach Komponenten [4].

Durch diese Pulse und ihre geschickten Kombinationen ist es dann möglich sehr genaue Messungen durchzuführen. Eine einfache Möglichkeit dazu sei hier noch kurz erläutert: Die Spin-Echo-Methode.

Bei der SPIN-ECHO-METHODE wird zunächst eine 90° -Puls eingestrahlt und nach einer Zeit τ folgt ein 180° -Puls. Der Ablauf ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Zunächst

⁵Das Bezugssystem wurde dabei wie in Abschnitt 2.2 gewählt.

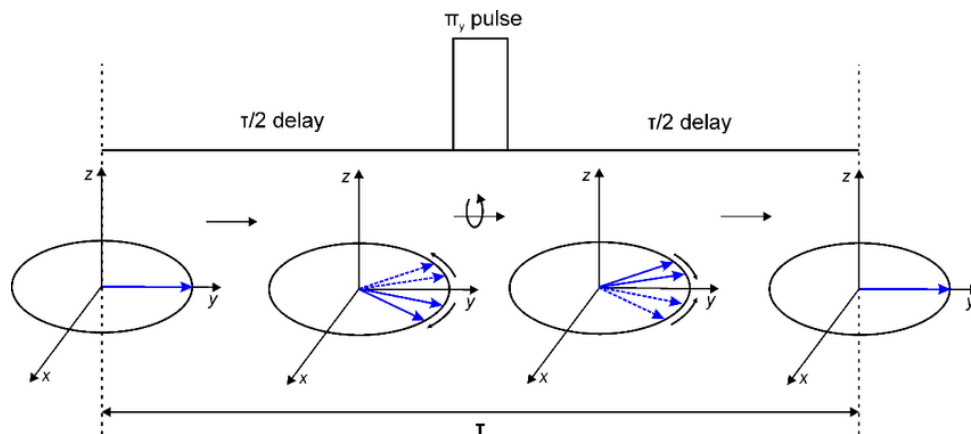


Abb. 8: Schematische Skizze der Entwicklung bei einer Spin-Echo-Puls-Sequenz im mitrotierten Bezugssystem [4].

verkippt der 90° -Puls die Magnetisierung in die Ebene. Anschließend präzediert die Magnetisierung in der xy -Ebene und läuft dabei außer Phase. Nach einer Zeit $\tau/2$ wird ein 180° -Puls eingestrahlt. Dadurch kehren sich alle Drehrichtungen um und die Magnetisierung läuft wieder in Phase, sodass nach einer weiteren Zeit $\tau/2$ das ursprüngliche Signal wiederhergestellt wird, jedoch mit einer Amplitude, welche durch das Abklingen der Transversalmagnetisierung um einen Faktor $\exp\{-\tau/T_2\}$ reduziert wurde.

Spektroskopie

Stellt man bei dem Magnetfeld \vec{B}_0 einen (linearen) Magnetfeldgradienten ein, so führt dies wegen Gleichung (12) zu einer sich (linear) ändernden Larmorfrequenz entlang des Gradienten. Dadurch wird es möglich Aufnahmen einer vielschichtigen Probe zu machen und - vorausgesetzt die Magnetfeldkonfiguration ist bekannt - den gemessenen Signalfrequenzen Positionen in der Probe zuzuweisen. Dies ist die Grundlage der eigentlichen NMR-Spektroskopie, welche wir in einem speziellen Fall durchführen werden.

3. Versuchsaufbau

Dieser Abschnitt soll eine Übersicht über die wesentlichen Komponenten des Versuchsaufbaus verschaffen. Wesentliche Komponenten sind insbesondere der Magnet mit der integrierten Spule und der Pulse Programmer, der die Einstellung der Pulse erlaubt. Abbildung 9 zeigt ein Foto des verwendeten Aufbaus.

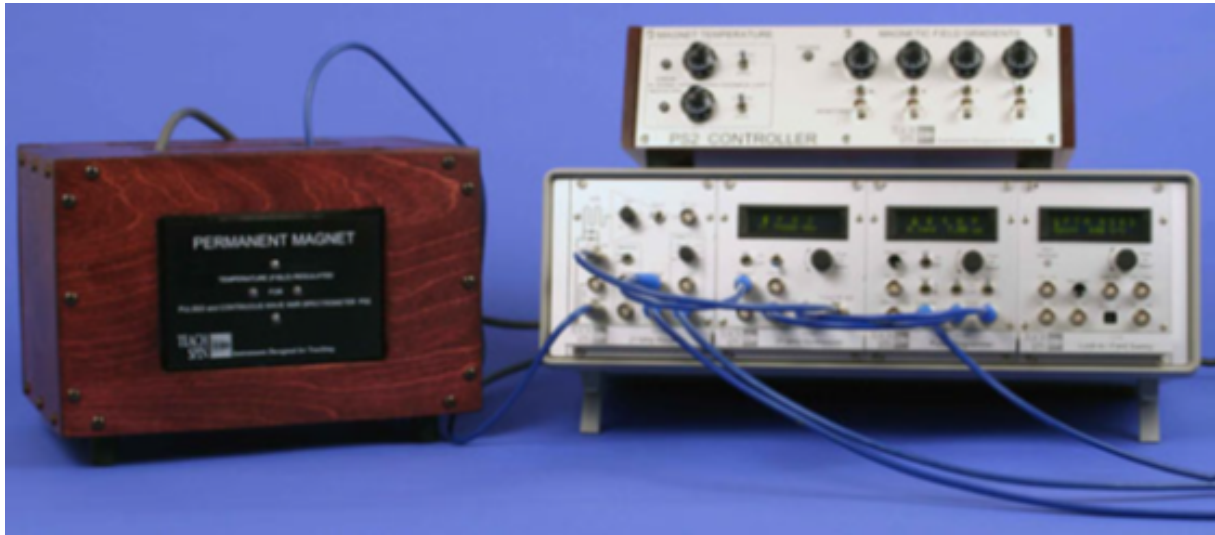


Abb. 9: Foto des Versuchsaufbaus aus der Anleitung [8].

3.1. Kammer mit Magnet und Spule

Der innere Aufbau der Kammer (in Abb. 9 links) entspricht grundsätzlich dem in Abbildung 5 und ist in Abbildung 10 noch einmal konkret dargestellt. Der Permanentmagnet erzeugt ein Magnetfeld von ca. 0,5T. Um ein möglichst homogenes Magnetfeld zu erzeugen, ist es möglich das Magnetfeld im Inneren einzustellen. Dazu verwendet man lineare Gradienten in x - oder y -Richtung sowie lineare oder quadratische Gradienten in der z -Richtung; dafür sind im Aufbau Spulen verbaut, welche in Abbildung 9 jedoch nicht dargestellt sind. Zudem werden die Magneten durch die Kammer bei gleichbleibender Temperatur gehalten.

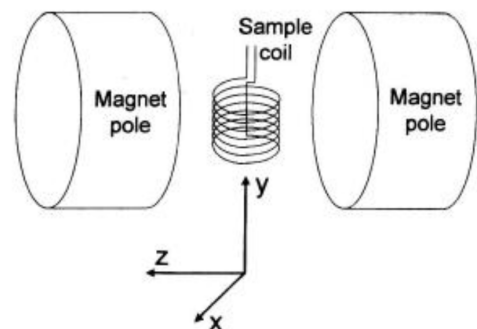


Abb. 10: Schematischer Aufbau der Kammer mit dem Magneten und der Spule [8].

In der Kammer fest verbaut ist die Spule, welche mit einem Oszilloskop und dem Pulse-Programmer verbunden ist, welcher in Abschnitt 3.3 erläutert wird. Der Schwingkreis der Spule wird dabei mittels verstellbarer Kondensatoren auf Resonanz getrimmt [8], um ein optimales Signal zu erhalten. Proben können von oben in die Kammer eingelassen werden.

3.2. Receiver

Um aus dem induzierten Strom ein für das Oszilloskop ausreichendes, messbares Signal zu erhalten verwenden wir den Receiver, dessen Schaltung in Abbildung 11 dargestellt ist.

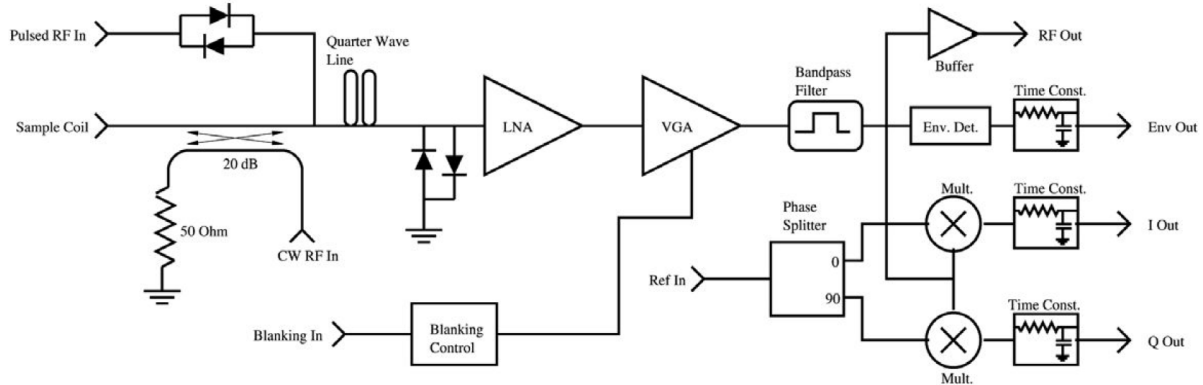


Abb. 11: Schematischer Aufbau des Receivers [8].

Der Receiver muss bei der gepulsten NMR gleichzeitig zwei wichtige Funktionen erfüllen: Er muss einerseits den HF-Puls in das System einbringen und andererseits die Induktion durch die präzedierende Magnetisierung detektieren, wobei die Detektion des Signals und die Einstrahlung des HF-Pulses sich gegenseitig nicht beeinflussen sollten.

Daher sind am Eingang für die HF-Pulse („Pulsed RF In“) und am Ausgang zum ersten Verstärker („LNA“) jeweils zwei gekreuzte Diodenpaare installiert. Diese Paare blockieren Signale, wenn sie bei niedrigen Spannungen betrieben werden und lassen Signale bei hohen Spannungen passieren. Sie lassen also nur die HF-Signale passieren, welche eine Spannung von bis zu ± 25 V erreichen, während das aus der Induktion entstehende Signal in Abwesenheit eines HF-Signals blockiert wird.

Bei Einstrahlung des HF-Signals passiert der Puls das erste Diodenpaar und gelangt zur Spule („Sample Coil“), wobei das zweite Diodenpaar den Zugang zum Verstärker („LNA“) sperrt, da es die Signale um 180° reflektiert, wobei das $\lambda/4$ -Kabel („Quarter Wave Line“) die Welle dreht, sodass die reflektierte Welle konstruktiv mit der ursprünglich eingestrahlten Welle Generator interferiert. In Abwesenheit eines entsprechenden HF-Signals ist der Zugang zum Verstärker („LNA“) nicht länger gesperrt und das Signal der Spule („Sample Coil“) kann diesen ungehindert erreichen. Der erste Verstärker, LNA (low noise amplifier), erreicht eine Verstärkung des Signals um ca. 20 dB bei einer Rauschzahl von ca. 2,5 dB; der zweite Verstärker, VGA (variable gain amplifier), kann variabel zwischen 1 und 80 dB eingestellt werden und steht während der Experimente bei ca. 75% Verstärkung. Der dahintergeschaltete Bandpass-Filter („Bandpass-Filter“) kann entweder auf die Resonanzfrequenz der Protonen oder der Fluorkerne eingestellt werden, um eine gewisse Rauschunterdrückung zu erreichen. Es gibt schließlich vier verschiedene Signalausgänge:

RF Out Hier wird eine gepufferte Version des Signals ausgegeben.

Env Out Am „Env Det“ wird das Signal ins positive „geklappt“ und eine Einhüllende dazu berechnet, welche schließlich ausgegeben wird.

I Out, Q Out Das Signal wird jeweils mit der Frequenz des eingehenden HF-Signals als Referenz multipliziert, wobei das HF-Signal am Ausgang Q Out um 90° phasenverschoben wurde.

3.3. Synthesizer und Pulse Programmer

Mit dem SYNTHESIZER können Hochfrequenzpulse zwischen 1 und 30 MHz erzeugt werden. Dabei können insbesondere die Anregungsfrequenz und die relative Phase des Referenzsignals variiert werden.

Der PULSE PROGRAMMER bestimmt die Eigenschaften der am Synthesizer erzeugten Hochfrequenzpulse. Dabei kann die Länge des ersten Pulses, die Anzahl der auf diesen Puls nachfolgenden Pulse, deren Länge und zeitlicher Abstand gewählt werden, sowie eine Periodendauer für einen vollständigen Durchlauf dieser Sequenz.

3.4. Proben und Probenbehälter

Es liegen diverse unterschiedliche Probenmaterialien vor, welche zur Messung jeweils in einen Probenbehälter gegeben werden. Dieser besteht aus einem kleinen Reagenzglas, welches mit einem Gummistopfen verschlossen und mit einem Gummiring versehen ist. Der Gummiring entscheidet dabei über die Einlasstiefe der Probe in das Magnetfeld und kann variabel eingestellt werden. Standardmäßig liegt die Einlasstiefe bei ca. 36 mm. In unserem Fall ist zu beachten, dass die Probenmenge teils sehr gering war und auch unterhalb der in der Abbildung gegebenen ca. 5 mm lag.

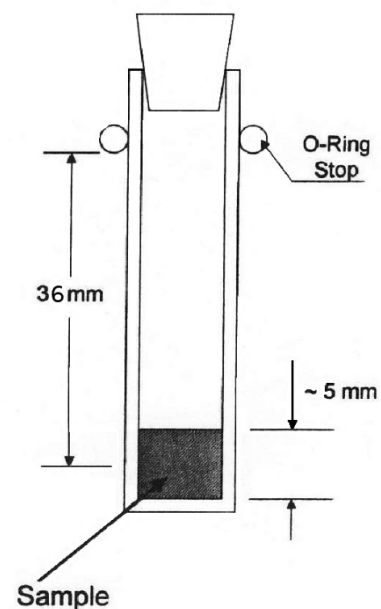


Abb. 12: Schematischer Aufbau der Probenbehälter [8].

4. Versuchsdurchführung

4.1. Kalibration

Vor Beginn der NMR-Vermessung von Proben muss das Signal optimiert werden. Dazu wird die sogenannte Pickup-Probe ins Magnetfeld eingebracht. Diese besteht aus einer kleinen Spule, etwa in der Größe der später verwendeten Probengläschen. Der in der Spule induzierte Strom wird mit dem Oszilloskop gemessen und durch Verstellen zweier Kondensatoren, welche den für die Resonanzfrequenz verantwortlichen Schwingkreis kontrollieren, wird das Signal optimiert. Zunächst wird eine Frequenz von 21,6 MHz verwendet.

Nun wird das FID von einer der bereitgestellten Proben aufgenommen. Es kann durch Ändern des Magnetfeldgradienten und der Anregungsfrequenz (in unserem Fall 21,60108 MHz) noch verbessert werden, sodass die Fläche unter dem FID maximal und das Magnetfeld damit möglichst homogen wird. Danach wird die Pulslänge des 180°-Pulses bestimmt, Wir erhielten 7,00 μs . Diese ist erreicht, wenn das Signal verschwindet, da die Magnetisierung 90° zur Ruhelage gemessen wird.

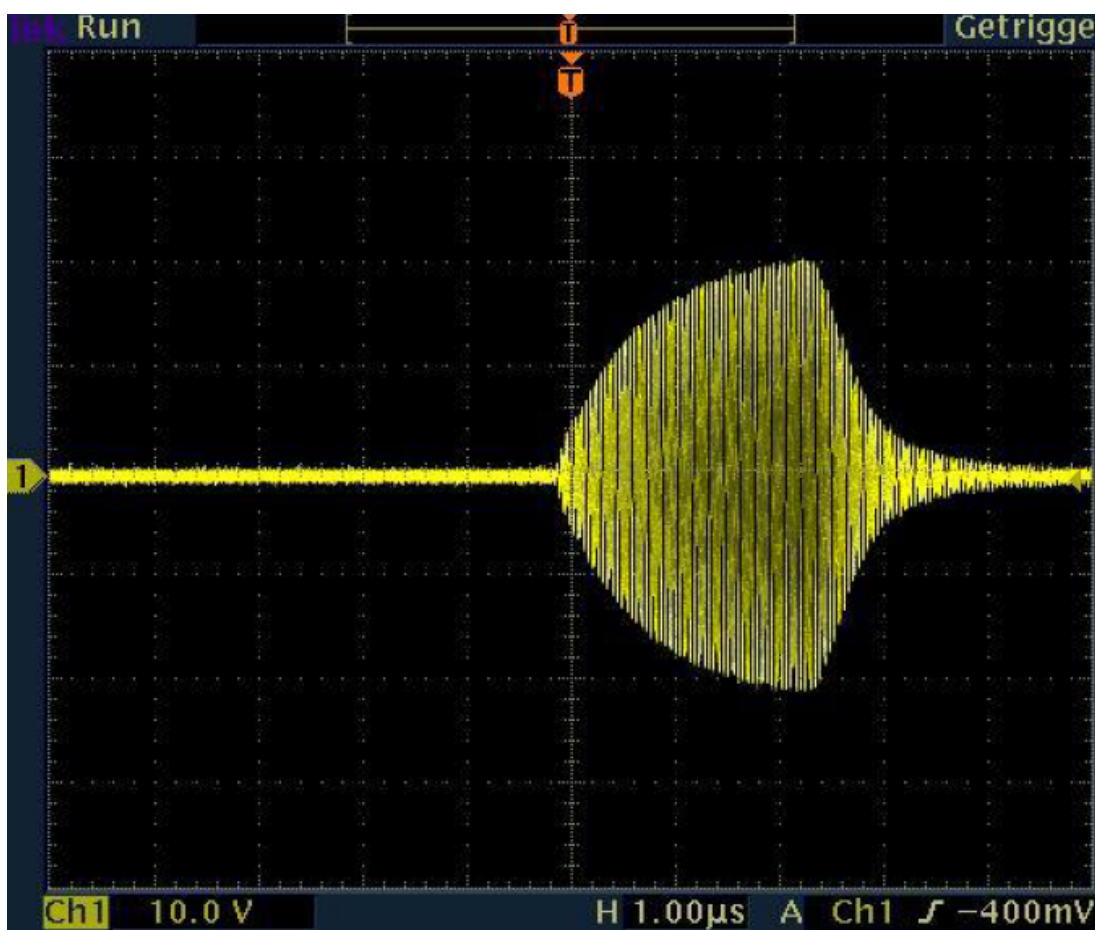


Abb. 13: FID der Pick-Up-Spule

4.2. Relaxationszeiten

Nach der Kalibration kann jetzt die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Probe bestimmt werden. Dazu wird ein 180° -Puls und nach einer Zeit τ ein 90° -Puls eingestrahlt, nach einer Periode $P = 1$ s wiederholt sich der Vorgang. Dadurch wird die noch vorhandene z -Magnetisierung nach der Zeit τ bestimmt. Dies wird für verschiedene τ -Werte durchgeführt, außerdem wird der Pulsabstand τ_0 bestimmt, bei dem das Signal verschwindet.

Als nächstes wird die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 mit drei verschiedenen Methoden bestimmt. Zunächst wird die Spin-Echo-Methode verwendet. Hierbei wird zunächst ein 90° -Puls eingestrahlt, gefolgt von einem 180° -Puls nach τ . Die Signalstärke wird für verschiedene τ aufgenommen. Bei der Carr-Purcell-Methode werden nach dem 90° -Puls viele 180° -Pulse mit kleinem Abstand τ (0,5 ms) eingestrahlt und das Bild des FID aufgenommen, wo später ein exponentieller Abfall erkennbar sein sollte. Eine Weiterentwicklung der CP-Methode ist die Meiboom-Gill-Methode. Hier wird zwischen den 180° -Pulsen eine Phasenverschiebung von 90° eingestreut, was verhindert, dass sich Ungenauigkeiten bei der zuvor bestimmten Pulslänge aufsummieren. Die Phasenverschiebung kann mit dem Schalter „MG ON“ aktiviert werden.

4.3. Chemische Verschiebung

Desweiteren kann mit dem NMR die chemische Verschiebung untersucht werden, hier von verschiedenen Fluor-Verbindungen. Dazu wird zunächst die Kalibration für eine Anregungsfrequenz von 20,3 MHz wiederholt. Dann wird für die vorhandenen Fluor-Proben die Fast-Fourier-Transformation (FFT) des NMR-Signals aufgenommen. Dabei stellen die angegebenen Frequenzen den Abstand zur Anregungsfrequenz dar. Daher muss durch kurzes Erhöhen der Anregungsfrequenz festgestellt werden, ob die Peaks höher oder niedriger liegen.

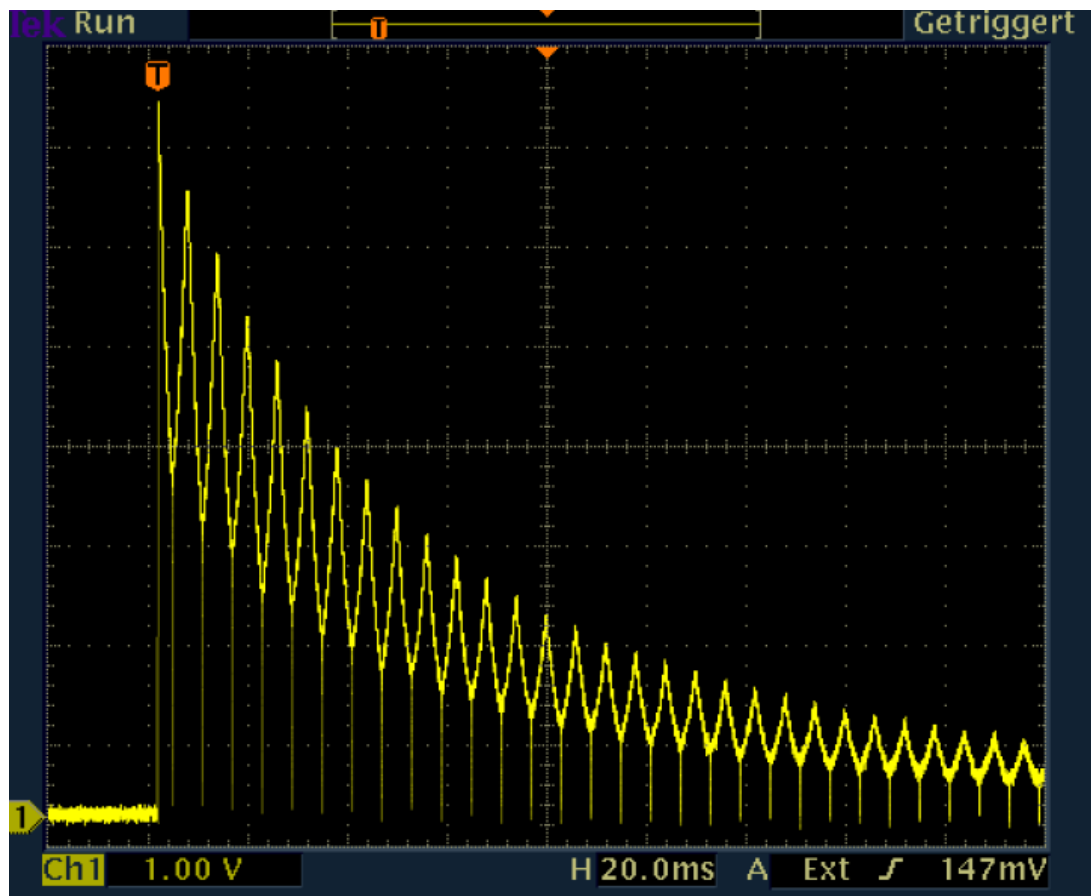


Abb. 14: Beispiel der MG-Methode

4.4. Eindimensionale Bildgebung

Im letzten Versuchsteil soll das eindimensionale Bild einer geschichteten Probe aufgenommen werden. Dazu wird ein Magnetfeldgradient in z -Richtung eingestellt, damit die Larmor-Frequenz linear von der Höhe der Probe im Magnetfeld abhängt. Dann wird eine bekannte Probe durch Verschieben des Gummirings am Probengläschen bei verschiedenen Höhen im Magnetfeld vermessen. Aus der Peakposition in der jeweiligen FFT kann ein Zusammenhang zwischen Höhe im Magnetfeld und Larmorfrequenz hergestellt werden, aus welchem dann später ein eindimensionales Bild der probe erstellt wird. Schließlich wird die FFT der geschichteten Probe aufgenommen. Zusätzlich wird T_1 der einzelnen Materialien der Schichtprobe bestimmt werden, um später die Peaks im FFT-Bild den Materialien zuordnen zu können.

5. Auswertung

5.1. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit von schwerem Mineralöl (SM) und Vaseline wurde zunächst über eine Abschätzung bestimmt. Die gemessene Magnetisierung verschwindet bei einem Pulsabstand von τ_0 . Setzt man die Magnetisierung (Gl. 22) mit $M_{z,0} = -M_0$ nach dem 180° gleich Null, so ergibt sich:

$$0 = M_0(1 - 2e^{-\frac{\tau_0}{2T_1}}) \quad (32)$$

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln(2)} \quad (33)$$

τ_0 wurde durch Verändern des Pulsabstands bestimmt, bis kein Signal mehr zu sehen war. Aus $\tau_0^{SM} = 23,8\text{ms}$ für schweres Mineralöl und $\tau_0^{vas} = 39,8\text{ms}$ folgt:

$$T_1^{abs,SM} = (34,3 \pm 0,5)\text{ms} \quad T_1^{abs,vas} = (57,4 \pm 0,5)\text{ms}$$

T_1 kann außerdem bestimmt werden, indem die Magnetisierung für verschiedene Pulsabstände gemessen und entsprechend Gl.22 angepasst wird:

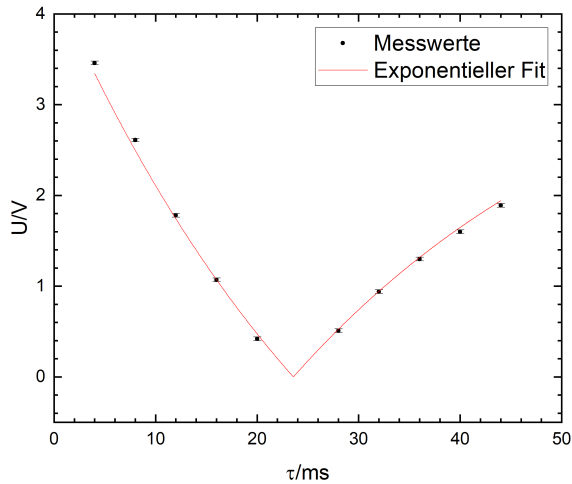


Abb. 15: Schweres Mineralöl

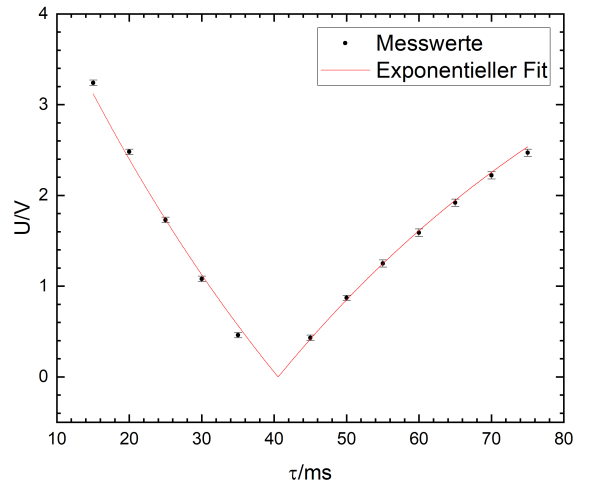


Abb. 16: Vaseline

Der Fit ergibt:

$$T_1^{SM} = (33,9 \pm 0,9)\text{ms} \quad T_1^{vas} = (58,5 \pm 1,4)\text{ms}$$

5.2. Spin-Spin-Relaxationszeit T_2

Vertauscht man die Reihenfolge der Pulse, kann die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 beobachtet werden. Wie in Abschnitt 2.4 erklärt, nimmt die Magnetisierung bei steigendem Pulsabstand

exponentiell ab. Daher kann T_2 durch einen exponentiellen Fit bestimmt werden. Hier muss die Nulllinienkalibrationsunsicherheit des Oszilloskops durch eine zusätzliche Konstante ausgeglichen werden.

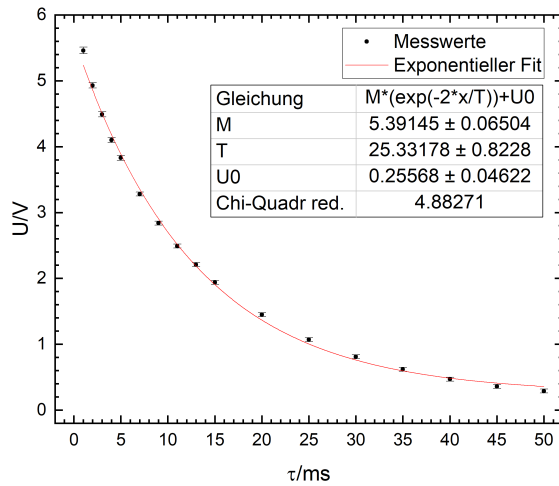


Abb. 17: Schweres Mineralöl, Spin-Echo-Methode

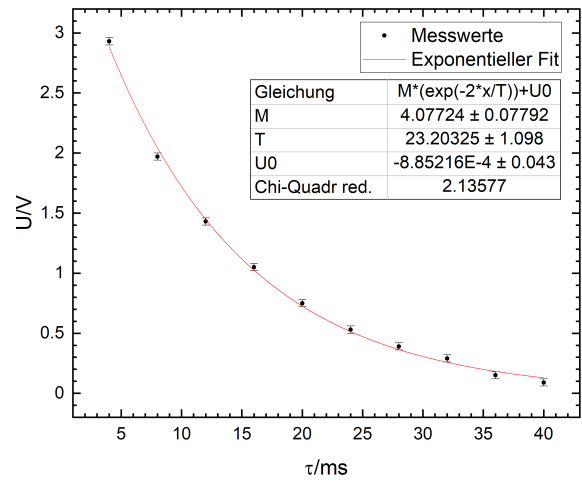


Abb. 18: Vaseline, Spin-Echo-Methode

Daraus ergibt sich:

$$T_2^{SM} = (25,3 \pm 0,8) \text{ms}$$

$$T_2^{vas} = (23,3 \pm 1,1) \text{ms}$$

Weiterhin kann die Spin-Spin-Relaxationszeit durch die Car-Purcell-Methode und die Meiboom-Gill-Methode bestimmt werden. Die gemessenen Spin-Echos verhalten sich ebenfalls exponentiell abhängig von T_2 :

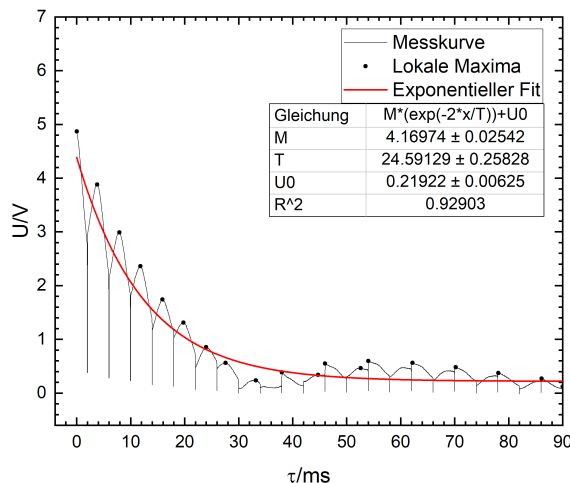


Abb. 19: Schw. Mineralöl, Car-Purcell-Methode

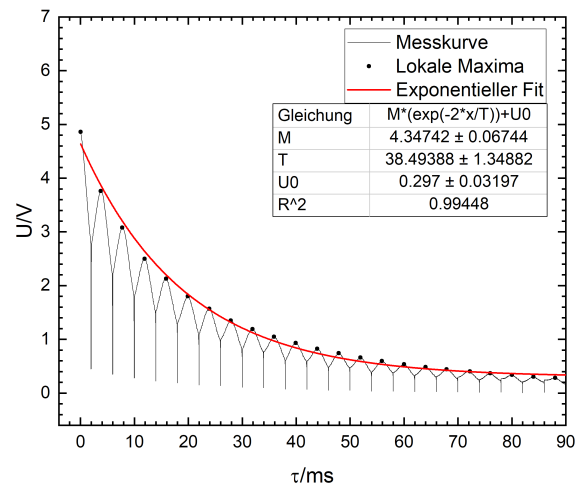


Abb. 20: Schw. Mineralöl, Meiboom-Gill-Methode

Beim schweren Mineralöl wird der Nachteil der Car-Purcell-Methode deutlich. Die Maxima weichen nach einer gewissen Zeit vom exponentiellen Verlauf ab. Es ergibt sich:

$$T_2^{CP} = (24, 59 \pm 0, 26)\text{ms}$$

$$T_2^{MG} = (38, 5 \pm 1, 3)\text{ms}$$

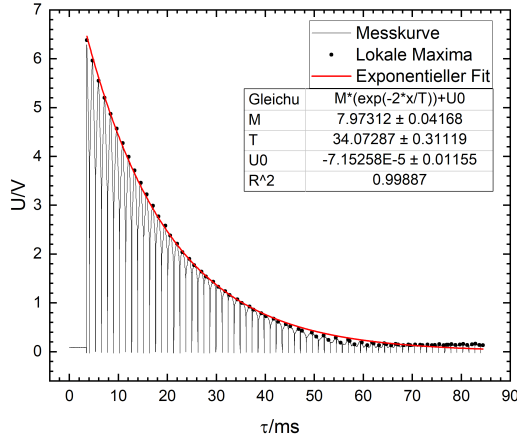


Abb. 21: Vaseline, Car-Purcell-Methode

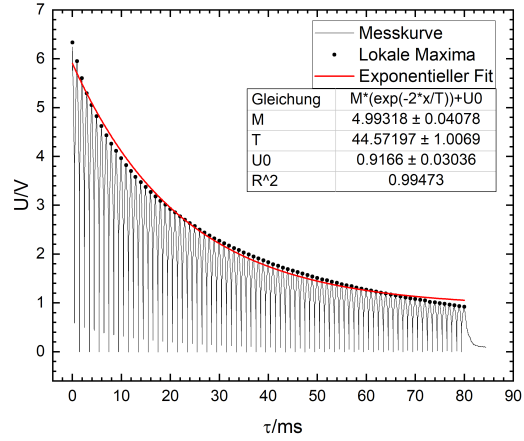


Abb. 22: Vaseline, Meiboom-Gill-Methode

Für Vaseline wurde ein kürzerer Pulsabstand verwendet, was die Signalqualität der Car-Purcell-Methode erhöht. Trotzdem werden die Maxima nach mehr als 50ms recht schwach. Der Fit liefert:

$$T_2^{CP} = (34, 1 \pm 0, 3)\text{ms}$$

$$T_2^{MG} = (44, 6 \pm 1, 0)\text{ms}$$

5.3. Chemische Verschiebung

Die Frequenzen der FFT des NMR-Bildes geben den Abstand von der eingestellten Anregungsfrequenz $\nu_A = 20,300\text{MHz}$ an. Daher werden die im FFT-Bild abgelesenen Frequenzen, welche mit f bezeichnet werden, durch Addition der Anregungsfrequenz zu den wahren Frequenzen ν umgerechnet. Die FFT-Bilder der einzelnen Stoffe sind in 23, 24 sowie im Anhang gegeben. Damit kann die chemische Verschiebung nach Gl.30 berechnet werden:

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} = \frac{f_i - f_{\text{ref}}}{\nu_A + f_{\text{ref}}} \quad (34)$$

Als Referenzfrequenz wird dabei die Frequenz des höchsten Peaks verwendet. Der Fehler der chemischen Verschiebung kann mit $\frac{1}{\nu_A + f_{\text{ref}}} \approx \frac{1}{\nu_A}$ aus der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zu $\Delta_\delta = \frac{\Delta_{\text{ref}} + \Delta_i}{f_A}$ bestimmt werden. Dabei kann der Fehler von ν_A vernachlässigt werden, da der relative Fehler von f_i und f_{ref} vielfach größer ist. Es wurde im Versuch durch

verändern der Anregungsfrequenz festgestellt, dass die Peaks bei allen Proben eine größere Frequenz als ν_A besitzen. Damit ergibt sich:

Tabelle 1: Chemische Verschiebung

Probe	f_{ref}/Hz	f_1/Hz	f_2/Hz	δ_1/ppm	δ_2/ppm
FC43	6460 ± 10	5540 ± 10		$45,3 \pm 1$	
FC70	7280 ± 10	6460 ± 10		$70,0 \pm 1$	
FC770	6580 ± 10	4880 ± 10		$83,7 \pm 1$	
HT110	6670 ± 10	5250 ± 10		$70,0 \pm 1$	
PFS-1	6840 ± 10	5460 ± 10	7460 ± 10	$68,0 \pm 1$	$-30,5 \pm 1$

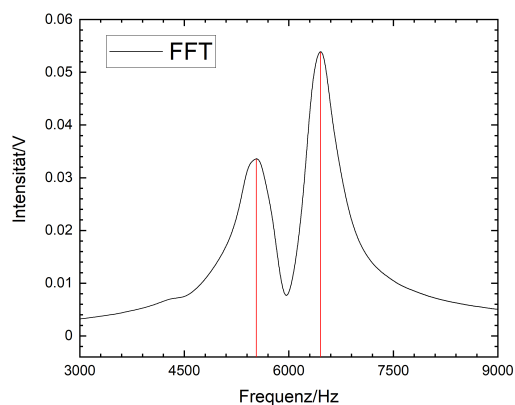


Abb. 23: FC43, Peakfrequenzen: 5540; 6460 [± 10 Hz]

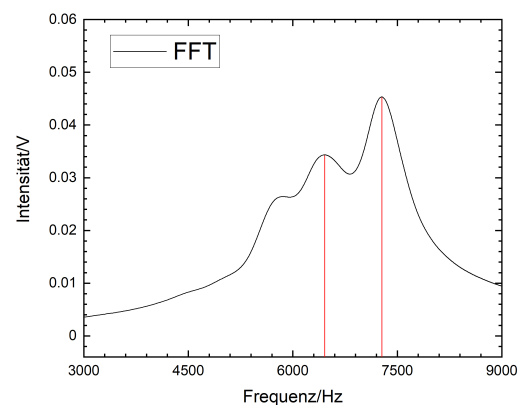


Abb. 24: FC70, Peakfrequenzen: 6460; 7280 [± 10 Hz]

5.4. Geschichtete Probe

Im letzten Versuchsteil wird eine Probe untersucht, welche aus geschichteten Scheiben unterschiedlicher Materialien besteht. Konkret wurden Scheiben aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und ultraweichem Silikon als im NMR-Bild sichtbare Materialien verwendet. Um diese besser erkennen zu können, wurden dazwischen außerdem Teflonscheiben verwendet, welche kein NMR-Signal zeigen. Um die Höhe der einzelnen Scheiben im Probenglas bestimmen zu können, wurde der Magnetfeldgradient in y -Richtung maximal erhöht. Dadurch ist die NMR-Frequenz von der Position im Magnetfeld abhängig. Der genaue Zusammenhang kann bestimmt werden, indem eine bekannte Probe bei verschiedenen Höhen im Magnetfeld vermessen wird. Als Maß für die Höhe wurde zunächst der Abstand a der Unterkante des Gummirings vom Boden des Probenglases verwendet (Abb. 12). Dieser Abstand ist in Abb. 25 gegen die Peakfrequenz f des Fourier-transformierten NMR-Signals aufgetragen. Es ist ein lineares Verhalten mit $a = -0,10 \frac{\text{cm}}{\text{kHz}} \cdot f + 4,5 \text{cm}$ zu erkennen.

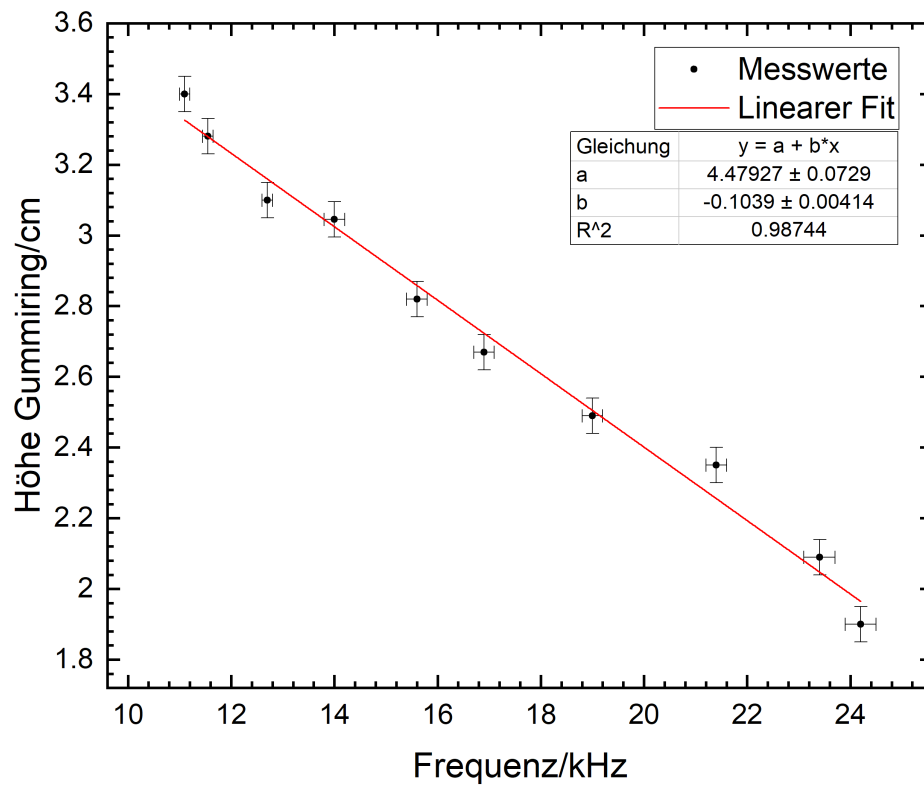


Abb. 25: Frequenz-Höhen-Map

Nun wird das Fourier-transformierte Signal der geschichteten Probe aufgenommen. Mithilfe der bestimmten Höhen-Frequenz-Umrechnung kann daraus ein eindimensionales, räumliches Bild der Probe gewonnen werden. Dieses ist in Abb. 26 gezeigt. Der Nullpunkt wurde dabei auf den Boden des Probenglases gesetzt. Ebenfalls eingezeichnet sind die Maße der Probe laut der Vermessung mit einem Messschieber. Dabei ist die Intensität willkürlich.

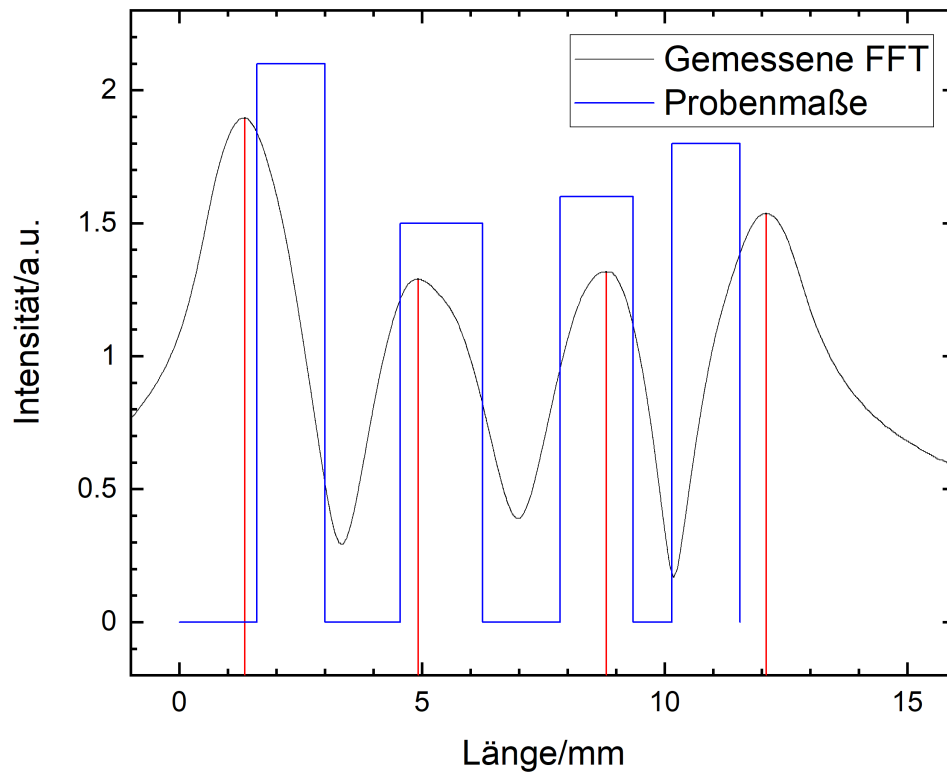


Abb. 26: Vergleich der gemessenen FFT und der Probenmaße gemäß Schieblehre.

Wie in Abb. 27 noch einmal verdeutlicht ist, erscheint die Probe im NMR Bild größer als in der Realität. Die Positionen der einzelnen Schichten liegen weiter auseinander und die Randschichten sind deutlich dicker. Letzteres kann dadurch erklärt werden, dass zur Bestimmung der Probendicke die relative Halbwertsbreite [7] verwendet wurde. Die Peaks am Rand sind zur Randseite hin deutlich verbreitert (Abb. 26).

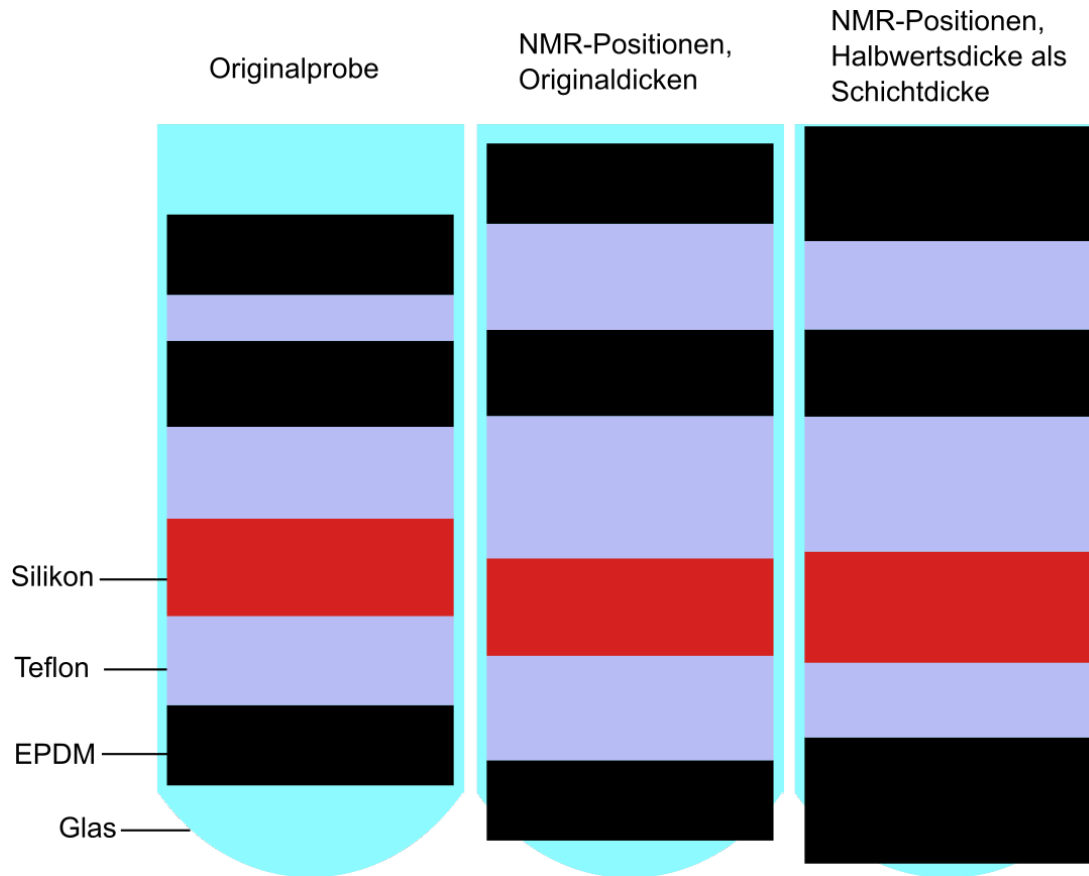


Abb. 27: Visualisierung der Probe laut FFT und Schieblehre

Zuordnung der Peaks

Für ein vollständiges Bild der Probe müssen nicht nur Position und Dicke der Proben-schichten bestimmt werden, sondern auch, aus welchem Material sie bestehen. Es ist bekannt, dass Teflon keine NMR-Aktivität zeigt, und somit für die Täler in Abb. 26 verantwortlich ist. Außerdem wurden nur EPDM und Silikon für die anderen Schichten verwendet. Der Zusammenhang zwischen der Periode P zwischen den 90° -Pulsen und der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 lautet:

$$M_z(P) = M_0(1 - e^{-\frac{P}{T_1}}) \quad (35)$$

Aus den Intensitäten der einzelnen Peaks bei verschiedenen Perioden können wir somit T_1 abschätzen (Abb. 28, 29): Es ergibt sich für den ersten, dritten und vierten Peak $T_1 = (50 \pm 10)\text{ms}$ und für den zweiten $(290 \pm 11)\text{ms}$. T_{1EPDM} konnte außerdem mit der τ_0 Abschätzung auf etwa 39ms bestimmt werden. Für das Silikon führte diese Methode zu keinem Ergebnis, da T_{1Si} zu groß war. Aufgrund dieser Informationen können der erste, dritte und vierte Peak dem Material EPDM und der zweite Peak dem Material Silikon zugeordnet werden.

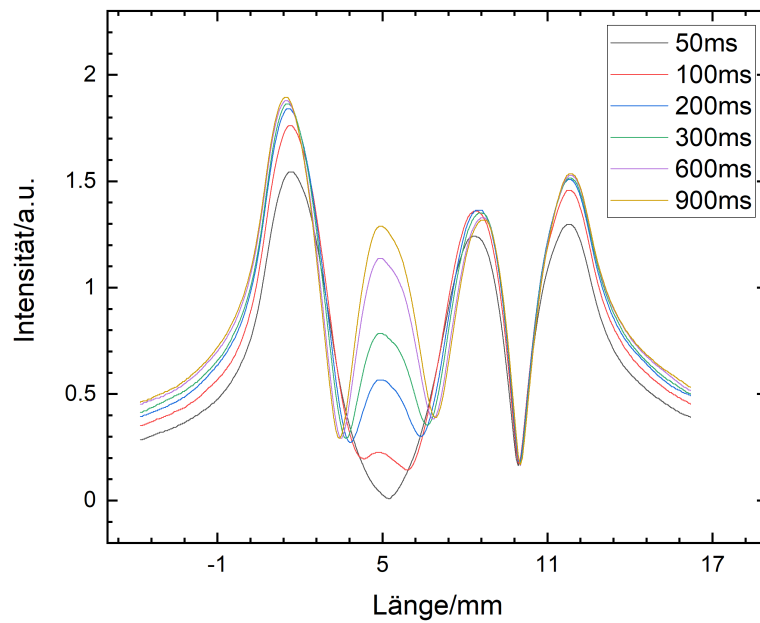
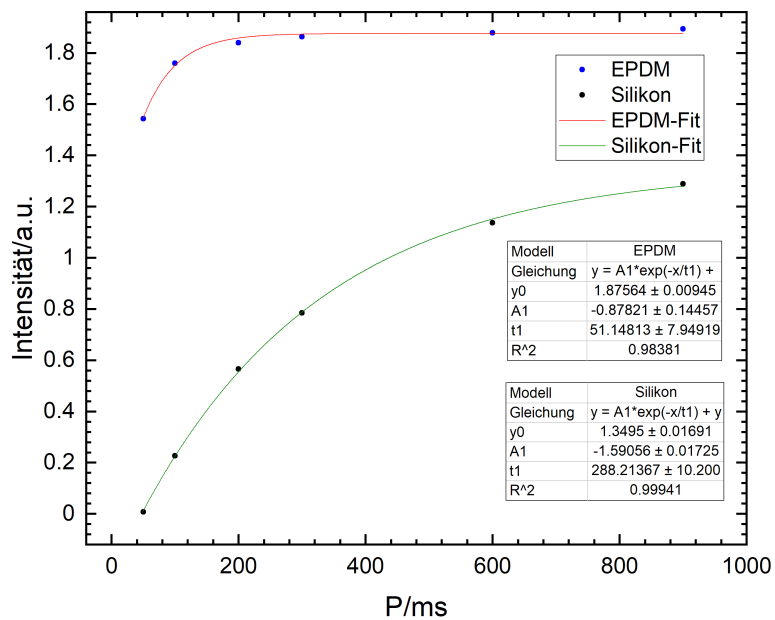


Abb. 28: Vergleich der FFT bei verschiedenen Perioden P

Abb. 29: Abschätzung von T_1 für den ersten und zweiten Peak. Die Fits für Peak drei und vier waren dem ersten sehr ähnlich.

6. Fazit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von schwerem Mineralöl und Vaseline wurde sowohl über die τ_0 -Abschätzung als auch über die ausführlichere Untersuchung des exponentiellen Verhaltens der Magnetisierung in Abhängigkeit von τ untersucht. Für beide Stoffe ist der Unterschied gering (1-2%) und der abgeschätzte Wert liegt innerhalb der Fehlertoleranz des über den exponentiellen Fit bestimmten. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die τ_0 -Methode zuverlässig und deutlich schneller T_1 bestimmt, weshalb sie auch später bei der geschichteten Probe angewandt wird. Der Literaturwert für SM [8] weicht mit 36ms etwa 6% ab und liegt außerhalb der Fehlertoleranz. Ein Grund für diese Abweichung könnte sein, dass die Proben schon älter waren.

Zur Bestimmung von T_2 wurde ebenfalls der exponentielle Abfall der Magnetisierung nach geänderter Pulsreihenfolge untersucht, durch die Spin-Echo-Methode, die Car-Purcell-Methode und die Meiboom-Gill-Methode. Für Vaseline ergibt sich, dass T_2^{MG} etwa doppelt so groß wie T_2^{SE} und etwas größer als T_2^{CP} ist. Dies liegt an Diffusionsprozessen, welche bei der Spin-Echo-Methode die Messung beeinflussen. Beim schweren Mineralöl ist T_2^{CP} sogar ein wenig kleiner als T_2^{SE} . Der Blick auf die Messdaten (Abb. 19) zeigt, dass nur bis etwa $\tau=30\text{ms}$ ein Abfall zu erkennen ist, weshalb T_2^{CP} hier nicht vertrauenswürdig ist. T_2^{MG} ist etwa 50% größer als T_2^{SE} , was erneut den nicht berücksichtigten Diffusionsprozessen zuzuordnen ist. Aufgrund hier ist die SE-Methode schlechter für die Bestimmung von T_2 geeignet als die MG-Methode. Die CP-Methode liefert ein schwächeres (Abb. 21) und unregelmäßigeres Signal (Abb. 19) als die MG-Methode. Dies liegt daran, dass sich kleine Winkelfehler in den Pulsen aufsummieren, d.h. wenn die Länge des 180° -Pulses nicht exakt ist. Daher kann die MG-Methode als beste Methode zur Bestimmung von T_2 identifiziert werden. Beim Vergleich mit dem Literaturwert aus Referenz [8] fällt eine Abweichung von etwa 25% auf. Dies kann dadurch begründet werden, dass der Füllstand der Probe schon unter den empfohlenen 5mm lag. Außerdem können sich über einen längeren Zeitraum Teile der Probe verflüchtigen, was Einfluss auf die Zusammensetzung hat.

Tabelle 2: Vergleich der Messwerte für T_1 , T_2

Material	$T_1^{\tau_0}/\text{ms}$	T_1/ms	T_1^{Lit}/ms	T_2^{SE}/ms	T_2^{CP}/ms	T_2^{MG}/ms	$T_2^{MG,Lit}/\text{ms}$
Schw. Min.	$34,3 \pm 0,5$	$33,9 \pm 0,9$	36	$25,3 \pm 0,8$	$24,59 \pm 0,16$	$38,5 \pm 1,3$	60,1
Vaseline	$57,4 \pm 0,5$	$58,5 \pm 1,4$		$23,3 \pm 1,1$	$34,1 \pm 0,3$	$44,6 \pm 1,0$	

Für FC-43 und HT-110 liegt die bestimmte chemische Verschiebung weniger als 5% von den Literaturwerten [8] entfernt, allerdings außerhalb der errechneten Fehlertoleranz. Dies spricht dafür, dass der Fehler beim Ablesen der Peaks mit 10 Hz als zu klein eingeschätzt wurde. Für FC70 ist der in der Anleitung gegebene Wert fast 40% größer. Im gemessenen Spektrum (Abb. 24) kann fast noch ein zweiter Peak erkannt werden. Eine Verschmelzung

der beiden Peaks zu einem würde die gemessene chemische Verschiebung deutlich erhöhen. Der Literaturwert für FC770 weicht schlussendlich um ein Vielfaches vom Messwert ab.

Tabelle 3: Chemische Verschiebung

Probe	δ^{Lit}/ppm	δ/ppm
FC43	43	$45,3 \pm 1$
FC70	44	$70,0 \pm 1$
FC770	14	$83,7 \pm 1$
HT110	67	$70,0 \pm 1$

Im letzten Versuchsteil wurde zunächst der Zusammenhang von Höhe und Larmorfrequenz bei einem Magnetfeldgradienten bestimmt. Wie zu erwarten ergab sich eine lineare Abhängigkeit. Danach wurde die Position der Probenschichten aus den Messdaten errechnet. Geht man von der Probenmitte aus, erschienen die Schichten etwa 20% weiter außen als laut den Probenmaßen erwartet, die relativen Proportionen stimmten allerdings recht gut überein. Das heißt, die Probenmitte (die mittlere Teflonschicht) lag fast genau an der erwarteten Stelle. Die Dicke der Schichten wurde über deren Halbwertsbreite der NMR-aktiven Schichten bestimmt. Auch hier lag das Ergebnis für die beiden mittleren Schichten nahe an den Probenmaßen, während die äußeren Schichten deutlich dicker erschienen (Abb. 27). Die Zuordnung der Schichtmaterialien über T_1 war erfolgreich. Allgemein können die Abweichungen von Bild und Probenmaßen größtenteils Randeffekten zugeordnet werden. Eine weitere Fehlerquelle ist die Kalibration von Höhe und Larmorfrequenz.

A. Anhang

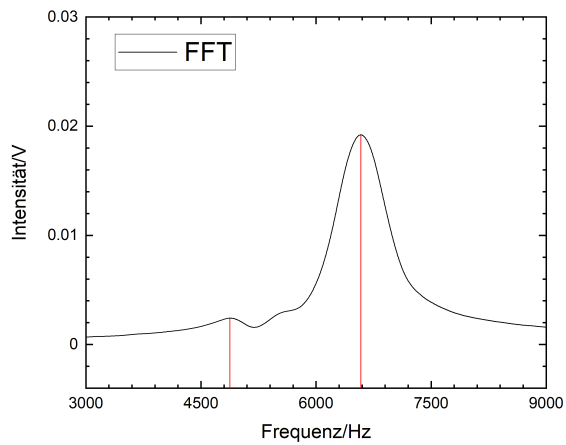


Abb. 30: FC770, Peakfrequenzen: 4880; 6580 [± 10 Hz]

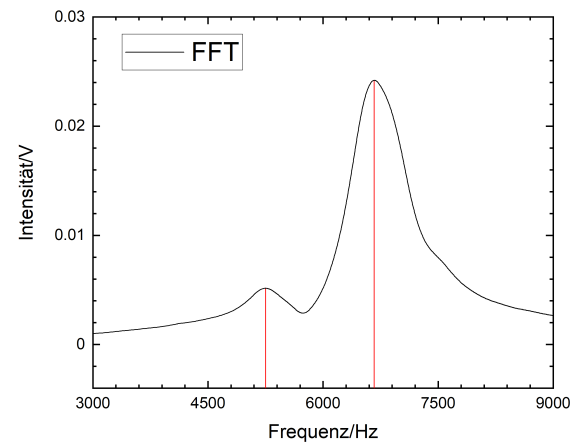


Abb. 31: ht110, Peakfrequenzen: 5250; 6670 [± 10 Hz]

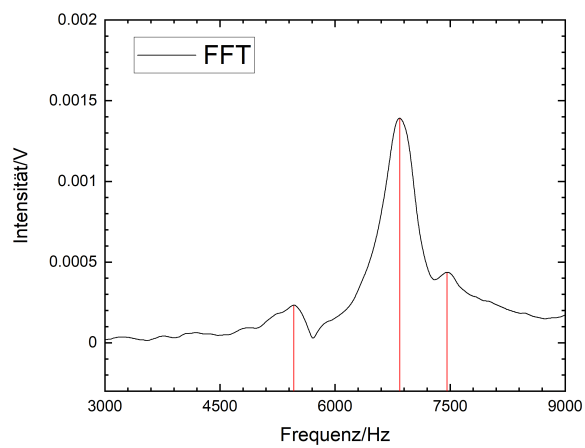


Abb. 32: PFS-1, Peakfrequenzen: 5460; 6840; 7460 [± 10 Hz]

Literaturverzeichnis

- [1] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 4: Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. Bd. 4. Berlin: Springer, 2010, S. 160–161, 177.
- [2] Torsten Fließbach. *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 276–277.
- [3] Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow und Pierre Granger. „NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts(IUPAC Recommendations 2001)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 73.11 (1Jan. 2001), S. 1795 –1818. URL: <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/73/11/article-p1795.xml>.
- [4] Arijit Hazra. „Numerical Simulation of Bloch Equations for Dynamic Magnetic Resonance Imaging“. Diss. Okt. 2016.
- [5] Christian Heß. *Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets*. Diplomarbeit. Ruhr-Universität Bochum, 2005.
- [6] Rehan Hussain. „NMR studies of carbon dioxide sequestration in porous media“. Diss. Juli 2015.
- [7] Teachspin Inc. *Pulsed NMR Imaging: An Introduction*. 2013.
- [8] David Wiesche und Gerhard Reicherz. *pNMR Versuchsanleitung V306*. Bd. 1.5. Ruhr-Universität Bochum, 2020.