

pNMR Versuchsanleitung V306 (Version 1.5)



von
David Wiesche
und
Gerhard Reicherz

Bochum, den 23. April 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	4
1.1	Zielsetzung des Versuchs	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Magnetischen Kernresonanz	5
2.1.1	Grundlegendes zum Spin	5
2.1.2	Kerne im externen magnetischen Feld	6
2.1.3	Magnetisierung	8
2.1.4	<i>Bloch</i> -Gleichungen	10
2.2	Verschiedene NMR Techniken	12
2.2.1	Grundidee der NMR-Spektroskopie	12
2.2.2	Vor- und Nachteile der cw-NMR Spektroskopie	13
2.2.3	Pulse und FID	13
3	Versuchsaufbau	16
3.1	Komponenten des NMR Spektrometers	16
3.1.1	Receiver	16
3.1.2	Synthesizer	18
3.1.3	Pulse Programmer	19
3.1.4	Schwingkreis	19
3.2	Permanentmagnet und PS2 Controller	19
3.2.1	Vorsicht!	20
4	Einstellungen und Messmethoden	22
4.1	Grundeinstellungen	22
4.1.1	Pickup Spule	23
4.2	FID und 90° Puls	24
4.3	180° Puls	24
4.4	Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1	26
4.5	Messung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2	27
4.5.1	Spin-Echo Methode	28
4.5.2	Meiboom-Gill Methode	29
4.6	Fluorkerne	31
5	Versuchsdurchführung	34
5.1	Vorbereitung	34
5.2	Literatur	34
6	Aufgabenstellung	35
6.0.1	Aufgabe 1: Grundeinstellungen testen und Justierung mit der Pickup Spule	35
6.0.2	Aufgabe 2: Erzeugung eines maximalen FID	35
6.0.3	Aufgabe 3: Justierung mit einem 180° Puls	36
6.0.4	Aufgabe 4: Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1	36

6.0.5	Aufgabe 5: Messung von der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 mit der Spin-Echo Methode	36
6.0.6	Aufgabe 6: Messung von der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 mit der Meiboom-Gill Methode	36
6.0.7	Aufgabe 7: Messung der chemischen Verschiebung	36
	Literaturverzeichnis	38
	Abbildungsverzeichnis	39

1 Vorbemerkungen

1.1 Zielsetzung des Versuchs

Wenn Kerne in ein magnetisches Feld gebracht werden, erfahren sie eine Magnetisierung M . Diese lässt sich vektoriell darstellen und in zwei Komponenten aufteilen. Die transversale Magnetisierung M_{xy} und die longitudinale Magnetisierung M_z . Wenn die Magnetisierung in eine Richtung ausgelenkt wird, ist das System bestrebt, wieder die Ausgangslage einzunehmen. Dieser Prozess wird Relaxation genannt. Die Zeit, die für die Relaxation benötigt wird, ist charakteristisch für verschiedene Kerne. Die Bestimmung dieser unterschiedlichen Zeiten, T_1 für die longitudinale Relaxation und T_2 für die transversale Relaxation, ist ein Ziel der Versuchs. Ein weiteres Ziel des Versuchs ist es, die chemische Verschiebung von verschiedenen Stoffen auszumessen.

Des Weiteren soll die Methode der NMR Spektroskopie und insbesondere die gepulste NMR Methode kennengelernt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Zum tiefer gehenden Verständnis des Versuches ist es notwendig, sich mit einigen theoretischen Grundlagen auseinanderzusetzen. Das Prinzip der Kernresonanzspektroskopie kann nur verstanden werden, wenn grundlegende Kenntnisse über Kerne in magnetischen Feldern vorhanden sind. Dieses Kapitel stellt die Resonanzbedingungen dar. Dazu müssen die Beziehungen zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment in Verbindung mit magnetischen Feldern erläutert werden. Anschließend wird auf die Magnetisierung eingegangen um die Blochgleichungen herzuleiten. Diese Gleichungen sind für den Versuch relevant und stellen die Spin-Relaxationszeiten T_1 und T_2 in Relation mit der Magnetisierung.

Ein Überblick über die Theorie der NMR-Spektroskopie lässt sich in vielen Lehrbüchern finden. Exemplarisch seien [SLICHTER, 1990], [FRIEBOLIN, 2006], [KEELER, 2006] und [HARRIS, 1986] erwähnt.

2.1 Grundlagen der Magnetischen Kernresonanz

2.1.1 Grundlegendes zum Spin

Magnetische Resonanz tritt dann auf, wenn sowohl ein Drehimpuls als auch ein magnetisches Moment vorhanden sind. Der Spin wird im Deutschen Eigendrehimpuls genannt und ist klassisch nicht sauber zu erklären. Er ist eine Eigenschaft von Elementarteilchen und somit wird sich der Quantenmechanik bedient, um den Spin genauer zu verstehen.

In der Quantenmechanik wird der Spin mathematisch analog zu der Darstellung eines Drehimpulses beschrieben. Es wird davon ausgegangen, dass ein Drehimpuls mit zwei Größen beschrieben werden kann, der Drehimpulsquantenzahl und der magnetischen Quantenzahl. Die Drehimpulsquantenzahl j steht für die Größe des Vektors. Die magnetische Quantenzahl m_j stellt die Orientierung zu einer definierten Richtung dar. Diese Richtung ist meistens durch ein äußeres magnetisches Feld definiert. Beide Werte treten, wie der Name schon vermuten lässt, in gequantelten Einheiten auf. Mögliche Werte für m_j und ihre Auswahlregeln sind

$$-j \leq m_j \leq j, \quad \text{mit} \quad \Delta m_j = 1 \quad (1.1)$$

.

Die absolute Größe des Drehimpulsoperators J^2 und die z-Komponente des Drehimpulses j_z kann aus den Eigenwertgleichungen¹ hergeleitet werden.

$$\hat{J}^2 |j, m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m_j\rangle \quad (1.2)$$

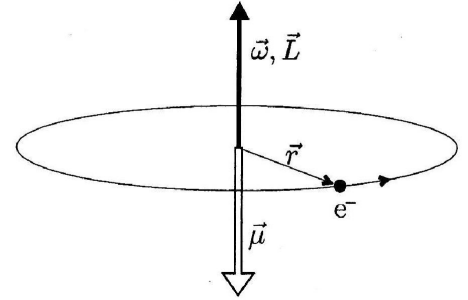
$$\Rightarrow J = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (1.3)$$

$$\hat{J}_z |j, m_j\rangle = m_j \hbar |j, m_j\rangle \quad (1.4)$$

¹für eine genaue Herleitung ist auf [DEMTRÖDER, 2005b], S. 139f verwiesen.

$$\Rightarrow j_z = m_j \hbar \quad (1.5)$$

In der klassischen Physik ist mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ ein Drehimpuls \vec{L} verbunden. Dies kann mithilfe der vereinfachten Darstellung des Bohr'schen Atommodells verdeutlicht werden. Bohr postulierte, dass ein Elektron mit der Ladung q sich mit der Kreisfrequenz ω um einen Kern dreht. Dies ist schematisch in Abb. 2.1 gezeigt. Die bewegte Ladung erzeugt einen Kreisstrom I , aus dem sich das magnetische Moment herleiten lässt.



$$\text{aus } I = \frac{q}{t} = \frac{-e\omega}{2\pi} \quad (1.6)$$

$$\text{und } A = \pi r^2 = \frac{\pi L}{m\omega} \quad \text{mit } L = |\vec{r} \times \vec{p}| = m\omega r^2 \quad (1.7)$$

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zum magnetischen Moment

$$\Rightarrow \vec{\mu} = I\vec{A} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (1.8)$$

Durch die negative Ladung des Elektrons ist das magnetische Moment dem Drehimpulsvektor genau entgegengesetzt angeordnet.

2.1.2 Kerne im externen magnetischen Feld

Kernspin

Diese Erkenntnisse zum magnetischen Moment lassen sich nicht von der klassischen Physik auf die Quantenmechanik übertragen. Trotzdem ist es sinnvoll, da sowohl Elektronen als auch Kerne ein magnetisches Moment besitzen, dieses mit einem Drehimpuls in Verbindung zu bringen. Für Elektronen gilt²:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} = -g_s \frac{\mu_b}{\hbar} \vec{s} = -\gamma_s \vec{s} \quad (1.9)$$

μ_b heißt Bohr'sches Magneton und nimmt den Wert $9,27401 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T}$ an.

Auch bei Kernen ist es sinnvoll, ein magnetisches Kernmoment μ_I mit einem Drehimpuls, oder eher dem Kernspin \vec{I} zu verbinden. Das magnetische Kernmoment setzt sich ähnlich wie das magnetische Moment der Elektronenhülle zusammen³:

$$\vec{\mu}_I = -g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} \quad (1.10)$$

Das Kernmagneton μ_N nimmt den Wert $5,050 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T}$ an. Der Kern-Landé Faktor g_i ist dimensionslos und er gibt das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment und dem mechanischem Drehimpuls an.

Des Weiteren kann das gyromagnetische Verhältnis γ definiert werden:

$$\gamma = \frac{g\mu_I}{\hbar} \quad (1.11)$$

²Für die Herleitung und für genaue Erläuterungen sei auf [DEMTRÖDER, 2005b], S. 159 ff verwiesen

³vgl.: [DEMTRÖDER, 2005c], S. 21

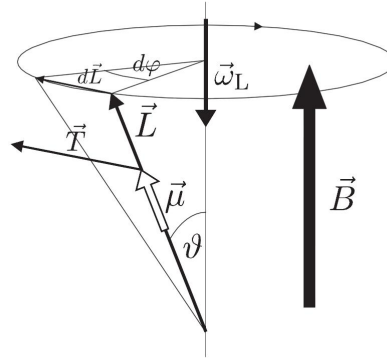


Abbildung 2.2: Präzession des Kernmoments

g bezeichnet den g -Faktor und μ_I beschreibt das Kernmagneton. Dieses Verhältnis ist eine wichtige Konstante für die verschiedenen Kerne. Wie im folgenden Abschnitt zu erkennen ist, hat das Wissen über das gyromagnetische Verhältnis Bedeutung, da dieses Verhältnis die Proportionalitätskonstante zwischen der Larmorfrequenz und dem äußeren Magnetischen Feld ist.

Präzession

In einem externen Magnetfeld erfahren magnetische Dipole ein Drehmoment. In der klassischen Mechanik führt ein rotierendes System, welches durch äußere Kräfte ein Drehmoment erfährt, eine Präzessionsbewegung durch. Zum Beispiel ändert sich die Drehachse bei einem rotierenden Kreisel. Ein magnetischer Dipol, der in ein Magnetfeld gebracht wird, kann mit einem Kreisel verglichen werden. Wie in Abb. 2.2 ersichtlich, kann das Drehmoment \vec{T} wie folgt ausgedrückt werden:

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \Rightarrow |\vec{T}| = |\vec{\mu}|B \sin \vartheta \quad (1.12)$$

Außerdem gilt für Präzessionsbewegungen⁴ allgemein:

$$|\vec{T}| = |\dot{\vec{L}}| = \frac{d\vec{L}}{dt} = L \sin \vartheta \frac{d\varphi}{dt} \quad (1.13)$$

$\frac{d\varphi}{dt}$ ist die Kreisfrequenz ω und wird Larmorfrequenz ω_L des magnetischen Momentes genannt. Aus dem Vergleich der Gleichungen 1.12 und 1.13 folgt für die Larmorfrequenz ω_L :

$$L\omega_L = |\vec{\mu}|B \Leftrightarrow \omega_L = \frac{|\vec{\mu}|B}{|\vec{L}|} \quad (1.14)$$

$$\Rightarrow \omega_L = \gamma B \quad (1.15)$$

Diese Gleichung beschreibt die fundamentale Resonanzbedingung der magnetischen Kernresonanz. Sie setzt die Larmorfrequenz mit dem angelegten Feld in Verbindung. Der Proportionalitätsfaktor γ heißt gyromagnetisches Verhältnis und ist für verschiedene Kernarten unterschiedlich. So gilt für Protonen und Fluorkerne

$$\gamma_{proton} = 2,675 * 10^8 \frac{rad}{sT} \quad (1.16)$$

$$\gamma_{fluor} = 2,517 * 10^8 \frac{rad}{sT} \quad (1.17)$$

⁴vgl.: [DEMTRÖDER, 2005a], S. 156

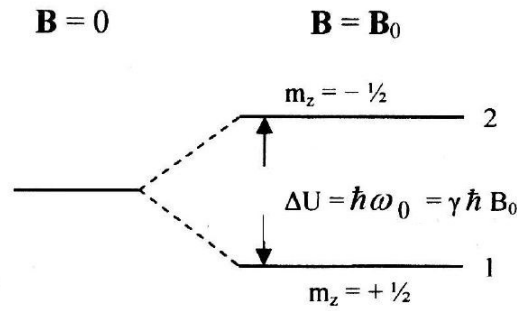


Abbildung 2.3: Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens, zum Beispiel ein Proton ($\Delta U \triangleq \Delta E$, $\omega_0 \triangleq \omega_L$)

Zeeman Effekt

Nobelpreisträger Pieter Zeeman hat herausgefunden, dass das Linienspektrum geladener Teilchen in einem äußeren Magnetfeld aufgespalten wird. Die Aufspaltung ist abhängig von der Magnetquantenzahl m (siehe Gl. 1.1). Für diesen Versuch arbeiten wir nur mit zwei Arten von Kernen, den Kernen des Wasserstoffs, oder einfach gesagt Protonen, und den Kernen des Fluors, die sowohl Protonen als auch Neutronen besitzen. Beide Arten von Kernen besitzen einen Spin von $1/2$. Also ergibt sich für den Versuch und die Magnetquantenzahl $m = \pm \frac{1}{2}$. Das bedeutet, dass nur zwei Energiezustände eingenommen werden können, wenn die Kerne in ein externes, konstantes Magnetfeld gebracht werden. Das wird in Abb. 2.3 veranschaulicht. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus ergibt sich zu:

$$\Delta E = \hbar \omega_L = \gamma \hbar B \quad (1.18)$$

Für Protonen besteht die numerische Beziehung zwischen der Resonanzfrequenz und dem konstanten magnetischen Feld:

$$f_{Proton} = 42,58 \frac{MHz}{T} * B \quad (1.19)$$

2.1.3 Magnetisierung

Wenn ein Milliliter Wasser als Probe, welche ca. $7 * 10^{19}$ Protonen enthält, in ein magnetisches Feld gebracht wird und in z-Richtung ausgerichtet wird, stellt sich eine Magnetisierung ein.⁵ Diese Magnetisierung hat zur Folge, dass die beiden Energiezustände nicht gleichmäßig besetzt sind. Wenn N_1 und N_2 die Anzahl der Spins pro Volumeneinheit in den einzelnen Zuständen sind, dann ist der Quotient $\frac{N_1}{N_2}$ im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\hbar \omega_L}{kT}} \quad (1.20)$$

und die Magnetisierung ist

$$M_Z = (N_1 - N_2)\mu \quad (1.21)$$

Die Magnetisierung pro Volumeneinheit für N magnetische Momente im thermischen Gleichgewicht ist

$$M_0 = N\mu \tanh \frac{\mu B}{kT} \approx N \frac{\mu^2 B}{kT} \quad (1.22)$$

wobei $N = N_1 + N_2$ die Gesamtzahl der Spins beschreibt.

Diese Magnetisierung tritt nicht automatisch auf, wenn die Probe in dem magnetischen Feld platziert wird. Es braucht eine endliche Zeit, bis sich die Magnetisierung entlang des magneti-

⁵vgl.: [KEELER, 2006], S. 51 ff

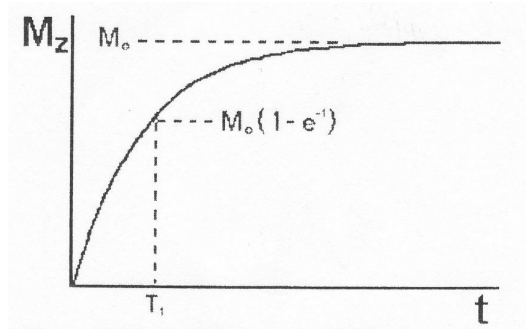


Abbildung 2.4: Magnetisierung gegen die Zeit aufgetragen

schen Feldes, welches wir als z -Achse definieren, eingestellt hat. Für die meisten Systeme steigt die Magnetisierung in Richtung der z -Achse exponentiell. Die folgende Differenzialgleichung (Gl. 4.1) beschreibt, wie ein solcher Prozess stattfindet. Abb. 2.4 veranschaulicht die Differenzialgleichung

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{(M_0 - M_z(t))}{T_1} \quad (1.23)$$

T_1 wird Spin-Gitter Relaxationszeit⁶ genannt. Diese Zeit ist eine stoffabhängige Konstante, welche die Präzession der Spins in der x - y -Ebene beschreibt. Diese wird auch als Longitudinalpräzession bezeichnet.

Wenn eine nicht magnetisierte Probe in das magnetische Feld gebracht wird, ergibt sich mit $M_z = 0$, $t = 0$ und einfacher Integration von Gl. 4.1:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1.24)$$

Dieser Wert, den eine Probe braucht, um in das thermische Gleichgewicht zu gelangen ist ein Charakteristikum für die einzelnen Proben. Die typischen Werte reichen von einigen Mikrosekunden zu Sekunden. Was ist der Grund dafür, dass manche Kerne 10 Mikrosekunden brauchen um in das Gleichgewicht zu gelangen und andere wiederum 3 Sekunden, auch wenn diese auch aus Protonen bestehen? Offensichtlich gibt es einige Prozesse in dem Material, welche die Protonen mit unterschiedlichen Zeiten in das thermische Gleichgewicht gelangen lassen. Das Verständnis und die Erklärung dieser Prozesse ist eines der grundlegenden Themen in der Magnet-Resonanz.

Auch wenn die ganze Theorie über diese Prozesse an dieser Stelle mit Sicherheit nicht angebracht werden kann, sollten doch einige Ideen vorgestellt werden:

Im thermischen Gleichgewicht sind mehr Protonen in einem niedrigen Zustand als in einem höheren. Wenn eine Probe in das Magnetfeld gebracht wird, ändern sich die Besetzungszahlen entsprechend der Boltzmannstatistik. Das bedeutet, dass während des Prozesses der Magnetisierung Energie von den Kernen zu der Umgebung fließen muss, bis die magnetische Energie der Spins reduziert ist. Die Umgebung, welche die Energie aufnimmt, wird Gitter⁷ genannt. Das gilt auch bei Flüssigkeiten oder Gasen. Folglich ist der Name Spin-Gitter-Relaxationszeit ein Begriff für den Energiefluss.

Natürlich laufen mehr Prozesse ab, als der Energiefluss. Jedes Proton hat einen Drehimpuls, welcher während der Magnetisierung von dem Spin auf die Umgebung übertragen wird. In der Quantenmechanik müssen bei der Umgebung Zustände des Drehimpulses möglich sein, die den Spin von $m_1 = \frac{1}{2}$ zu $m_1 = -\frac{1}{2}$ wechseln lassen. In der klassischen Physik muss der Spin ein Moment aufweisen, so dass sich der Drehimpuls ändern kann. Die Existenz solcher Zustände ist

⁶engl.: spin-lattice relaxation time

⁷engl.: lattice

für gewöhnlich ein bestimmender Faktor bei der Erklärung der unterschiedlichen Werte für T_1 in verschiedenen Stoffen.

2.1.4 Bloch-Gleichungen

Wie im Abschnitt 2.1.3 schon erläutert wurde, ist T_1 eine charakteristische Konstante in Stoffen und beschreibt die longitudinale Relaxation. Des weiteren gibt es die Konstante T_2 , welche die Relaxation der transversalen Präzession der Spins bei einer Auslenkung beschreibt. Den Zusammenhang zwischen diesen Konstanten und der Magnetisierung stellte *Bloch* in drei gekoppelten Differenzialgleichungen auf. Im thermischen Gleichgewicht ist die Magnetisierung $M_z(t_\infty) = M_0$ und $M_x(t_\infty) = M_y(t_\infty) = 0$. Das bedeutet, dass die Transversalmagnetisierung M_{xy} nicht vorliegt und die Longitudinalmagnetisierung M_z maximiert ist. *Bloch* beschreibt, dass sich bei einer Auslenkung aus dem thermischen Gleichgewicht die Magnetisierungen verändern. Trotzdem kehrt das System nach einer gewissen Zeit in die Ruhelage zurück. Diese Relaxationszeit ist charakteristisch für verschiedene Kerne und es gilt der Zusammenhang:

$$\dot{M}_z(t) = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (1.25)$$

$$\dot{M}_x(t) = \frac{0 - M_x(t)}{T_2} = -\frac{M_x(t)}{T_2} \quad \text{und analog} \quad \dot{M}_y(t) = \frac{0 - M_y(t)}{T_2} = -\frac{M_y(t)}{T_2} \quad (1.26)$$

Aus der Präzessionsbewegung des magnetischen Moments $\dot{\vec{\mu}} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B})$ folgt direkt

$$\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \quad (1.27)$$

da die Magnetisierung per Definition die Summe aller magnetischen Momente ist.

Das Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} ergibt sich mit der Larmorfrequenz ω und mit \vec{B}_1 , einem Vektor entlang der z-Richtung zu:

$$\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos \omega t \quad (1.28)$$

Dieses zeitlich oszillierende Feld kann auch als zwei Felder beschreiben werden, die mit gleicher Frequenz entgegengesetzt rotieren. In der Nähe der Resonanz ist der Effekt von $-\omega$ zu vernachlässigen und das \vec{B} -Feld setzt sich wie folgt zusammen⁸:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 1.27 und Gl. 1.29 können die angesprochenen gekoppelten Differenzialgleichungen entwickelt werden:

$$\dot{M}_x = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) \quad (1.30)$$

$$\dot{M}_y = -\gamma(M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) \quad (1.31)$$

$$\dot{M}_z = -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) \quad (1.32)$$

Diese Gleichungen beschreiben die Präzession in den drei Richtungen, die ohne Dämpfung unendlich fortlaufen. Doch aus Gl. 1.25 und Gl. 4.2 wird klar, dass dies nicht der Fall sein kann. Die Verbindung des Gleichungssystems und der beiden DGLs liefern die Blochgleichungen:

⁸Für eine genaue Beschreibung ist auf [HESS, 2005], S. 24 ff verwiesen

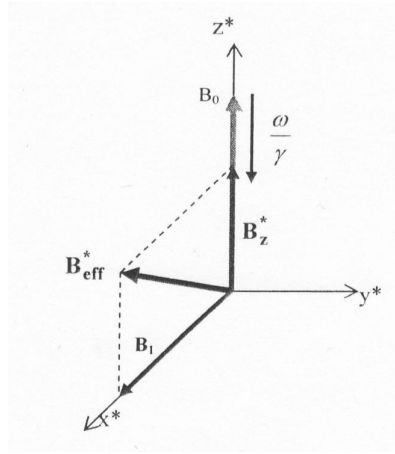


Abbildung 2.5: Das rotierende Koordinatensystem

$$\dot{M}_x = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.33)$$

$$\dot{M}_y = -\gamma(M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.34)$$

$$\dot{M}_z = -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1.35)$$

Die Lösung dieser Gleichungen kann am besten durchgeführt werden, wenn sie von dem Inertialsystem in ein sich-bewegendes System transformiert werden. Dieses Koordinatensystem rotiert mit der gleichen Frequenz, mit welcher sich die Kerne um die z-Achse⁹ drehen. Das ist die Larmorfrequenz ω_L . In dem rotierenden System ergibt sich für das Magnetfeld:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix} \Rightarrow \vec{B}^* = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

Die klassische Mechanik zeigt, dass bei der zeitlichen Ableitung eines Vektors folgendes gilt¹⁰:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{lab} = \left(\frac{d}{dt} + \vec{\omega} \times x \right)_{rot} \quad (1.37)$$

Abb. 2.5 zeigt, dass das Feld in z-Richtung (z^* -Richtung) um $\frac{\omega}{\gamma}$ reduziert wird. Somit entsteht ein effektives Magnetfeld

$$B_{eff}^* = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

Außerdem muss Gl. 1.27 in das rotierende Bezugssystem gebracht werden.

$$\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \Rightarrow \dot{\vec{M}}^* = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}^*) \quad (1.39)$$

Die Magnetisierung präzessiert also um B_{eff}^* in dem rotierenden System. Somit ergeben sich für

⁹die Achse des Magnetfeldes B_0

¹⁰vgl.: [VON KEUDELL, 2006]

die Blochgleichungen (Gl. 1.35) in dem mitrotierenden System:

$$\dot{M}_x^* = (\gamma B_0 - \omega) M_y^* - \frac{M_x^*}{T_2} \quad (1.40)$$

$$\dot{M}_y^* = -(\gamma B_0 - \omega) M_x^* + \gamma B_1 M_z^* - \frac{M_y^*}{T_2} \quad (1.41)$$

$$\dot{M}_z^* = -\gamma B_1 M_y^* - \frac{M_z^* - M_0}{T_1} \quad (1.42)$$

Der jeweils letzte Teil beschreibt die Relaxationsprozesse, der Teil mit den Klammern $((\gamma B_0 - \omega) M_y^*)$ beschreibt die Präzession um die rotierende Magnetisierung M^* und der mittlere Teil $(\gamma B_1 M_z^*)$ beschreibt die Bewegung um die x^* -Achse. Diese Gleichungen werden in Abschnitt 2.2.3 aufgegriffen. Zuerst werden aber die unterschiedlichen Methoden der NMR-Spektroskopie erläutert.

2.2 Verschiedene NMR Techniken

2.2.1 Grundidee der NMR-Spektroskopie

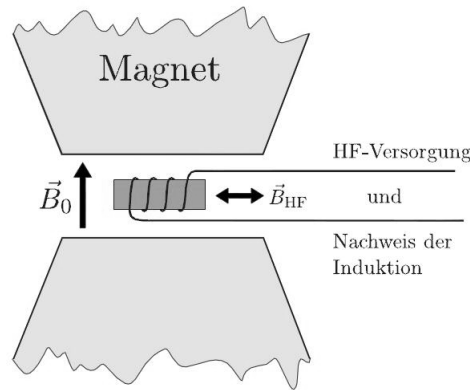


Abbildung 2.6: Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau

Es werden grundsätzlich zwei Arten von NMR-Spektroskopien unterschieden. Zum Einen die gepulste NMR-Methode¹¹ und zum Anderen die cw-NMR-Methode. Zuerst wird aber auf die Methode des gepulsten NMR eingegangen, da diese für den Versuch bedeutend ist. Die cw-Methode wird nur kurz beschrieben. Abb. 2.6 veranschaulicht die Methode schematisch. Das Kernstück der gepulsten NMR-Apparatur ist eine Spule, in der die Probe untergebracht werden kann. Diese Spule wird in ein zeitlich konstantes magnetischen Feldes \vec{B}_0 gebracht und die Kernspins der Probe präzedieren in Richtung des Feldes. Dies kann sich bildlich wie ein Gegenstand vorgestellt werden, der aus seiner senkrechten Ausgangslage (z-Richtung) um einen kleinen Winkel ausgelenkt wird und deswegen eine Kreisbewegung um die z-Achse durchführt. Durch die Erzeugung eines Hochfrequenzfeldes in der Spule entsteht ein Magnetfeld \vec{B}_{HF} , welches senkrecht zu \vec{B}_0 angeordnet ist. Auf Grund des Magnetfeldes \vec{B}_{HF} wird die Magnetisierung der Probe ein wenig ausgelenkt und die Spins präzedieren um \vec{B}_0 . Diese Präzession erzeugt ein rotierendes magnetisches Feld, welches mit Hilfe der Spule gemessen werden kann. In der Spule wird eine Wechselspannung induziert, die auf dem Oszilloskopen beobachtet und analysiert werden kann.¹²

Wie unterscheidet sich die cw-NMR von der gepulsten NMR Methode? Der Hauptunterschied ist, dass bei der cw-Methode dauernd eine Radiofrequenz eingestrahlt und gleichzeitig das Resonanzsi-

¹¹engl.: Pulsed NMR

¹²vgl.: [KAMMER, 2009], S. 21 ff

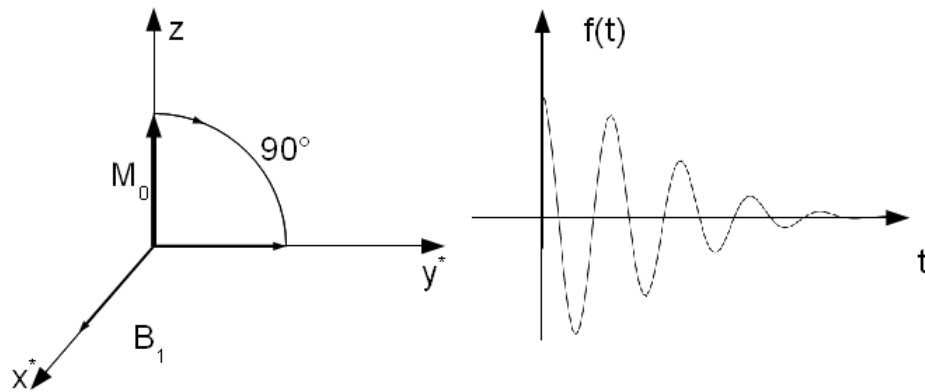


Abbildung 2.7: Links ist der 90° Puls und rechts ist der nachfolgende freie Induktionszerfall skizziert

gnal detektiert wird. Im Gegensatz dazu wird bei der Pulsmethode ein kurzer Radiofrequenz-Puls eingestrahlt, der das gesamte Spektrum anregt und erst dann wird die x-y-Magnetisierung aufgezeichnet.¹³

2.2.2 Vor- und Nachteile der cw-NMR Spektroskopie

Bei der cw-Methode gibt es zwei Möglichkeiten zur Erfüllung der Resonanzbedingung. Zum Einen kann bei konstanter Feldstärke \vec{B}_0 die Frequenz ν variiert werden. Das wird *Frequenz-sweep* genannt. Zum Anderen kann bei konstanter Frequenz ν_0 das Magnetfeld \vec{B} variiert werden, was als *Feld-sweep* bezeichnet wird. Bei beiden Methoden wird die jeweilige Variable kontinuierlich verändert, um die Resonanzen zu erfassen. Darum wird diese Methode continuous wave-Technik genannt. Die cw-NMR Methode wird in der Literatur teilweise als veraltet und überholt eingestuft. Ein wesentlicher Nachteil bei der cw-Methode ist, dass sie durch das Sweepen über die Frequenz oder über das Feld sehr lange Zeiten benötigt, bis ein komplettes Spektrum gemessen worden ist. Des Weiteren ist das Signal-Rausch-Verhältnis relativ schlecht gegenüber der gepulsten Variante¹⁴. Trotzdem hat sie einige Vorteile gegenüber der gepulsten Methode. Die gepulste Methode zerstört die Polarisation vollständig und alle Spins werden aus der Ruhelage ausgelenkt. Dies ist bei der cw-Methode nicht der Fall. Es ist möglich ein Großteil der Polarisation zu erhalten. Das ist der Grund, warum in Bochum in dem Lehrstuhl für Experimentalphysik I die cw-Methode eingesetzt wird.

2.2.3 Pulse und FID

Der letzte Teil der Theorie beschäftigt sich mit den 90° und 180° Pulsen, die bei der gepulsten Methode grundlegend sind. Anhand von Grafiken soll verdeutlicht werden, wie sich die Spins sich im Bezug zum magnetischen Feld bei den verschiedenen Pulsen verhalten.¹⁵

In den Abbildungen 2.5 und 2.9 (b) ist gezeigt, dass durch anlegen eines hochfrequenten Feldes B_1 die Magnetisierung aus der z-Richtung gedreht werden kann. Wenn $B_1 = B_{eff}$ präzediert die Magnetisierung um die x^* -Achse. Der Präzessionswinkel ist dann $\alpha = \gamma B_1 t_w$. Das heißt der Auslenkwinkel kann über die Pulslänge t_w gewählt werden. In Abb. 2.7 ist links ein 90° Puls und rechts der darauf folgende freie Induktionszerfall skizziert. Abbildung 2.8 zeigt den Ablauf von einem 90° Puls und einem darauffolgenden 180° Puls mit den zugehörigen Zeiten. t_w beschreibt die Länge des ersten Pulses. Dies kann mit A_{len} eingestellt werden (siehe Abschnitt 4.1). Die

¹³Für eine genauere Unterscheidung sei auf [KAMMER, 2009], S. 21 ff verwiesen.

¹⁴vgl. [HESSE, 2002], S. 104 f

¹⁵Für eine genauere Beschreibung sei auf [FRIEBOLIN, 2006], S. 9 f und auf [KEELER, 2006], S. 67 ff verwiesen.

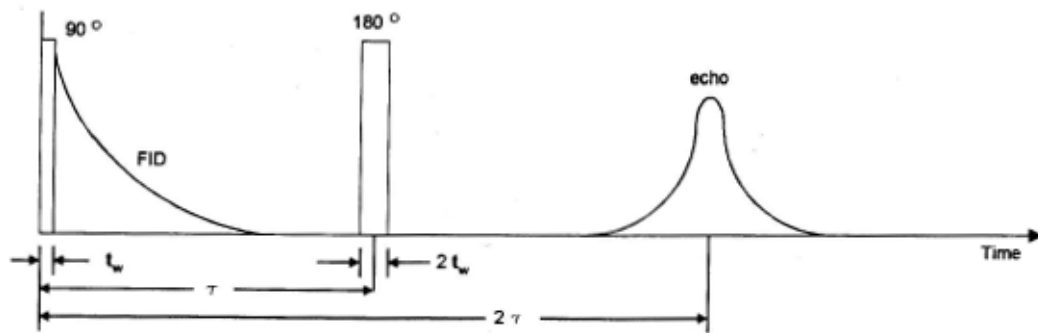


Abbildung 2.8: 90° + 180° Sequenz

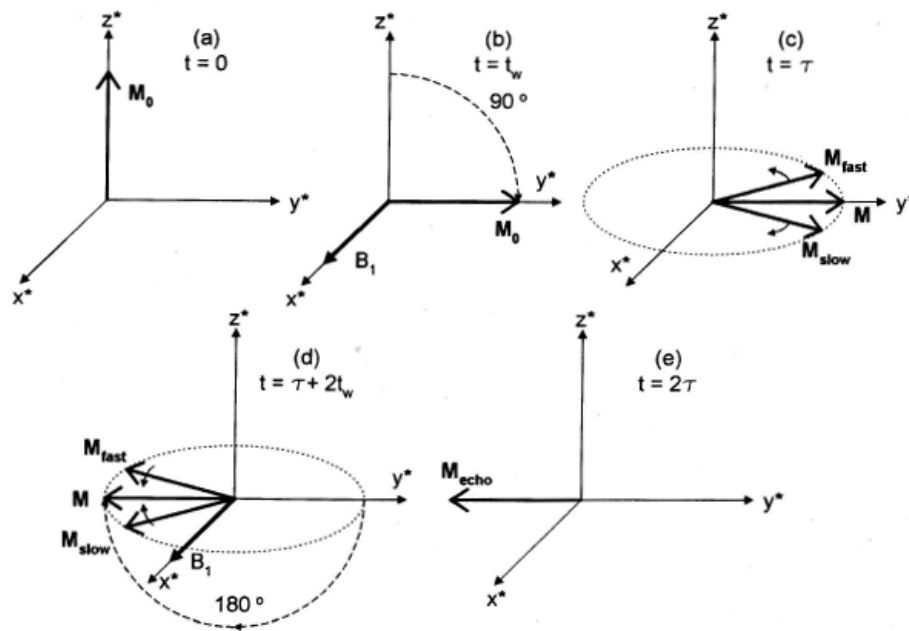


Abbildung 2.9: Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem

Länge des zweiten Pulses ist doppelt so lang, da dieser die Magnetisierung auch um das Doppelte „umklappen“ muss. Die Zeit zwischen den beiden Pulsen nennt sich τ und lässt sich variabel einstellen. Charakteristisch für diesen Ablauf ist das Spinecho ([HAHN, 1950]), was nach 2τ zu sehen ist.

Um diesen ganzen Ablauf etwas genauer zu verstehen ist es sinnvoll, das mitrotierende Koordinatensystem zu betrachten. Abbildung 2.9 zeigt dieses Koordinatensystem. Ausschnitt (a) stellt das thermische Gleichgewicht dar, wenn noch kein Puls eingestrahlt worden ist. Nach $t = t_w$ ist der erste Puls abgeschlossen und die Spins sind um 90° ausgelenkt (b). Teil (c) beschreibt die Präzession in der x-y-Ebene. Die Magnetisierung läuft außer Phase. Nach dem 180° Puls (d) sind die Spins im Prinzip invertiert und die einzelnen Magnetisierungen bündeln sich wieder. Das Echo entsteht bei $t = 2\tau$ (e).

Das Phänomen des Echos lässt sich mit einem alltäglichen Spiel aus dem Kindergarten vergleichen. Es geht um ein Rennen, bei dem alle Kinder gewinnen, egal wie schnell sie laufen können. Alle Kinder stehen an einer Startlinie und bei einem Pfiff rennen sie los, mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Nach einem weiteren Pfiff kehren sie um, und müssen so schnell es geht zur Startlinie zurück gelangen, die nun das Ziel ist. Es kann schnell erkannt werden, dass alle Kinder zur selben Zeit ankommen müssten. Vor dem zweiten Pfiff wurden die Abstände zwischen den Schnellsten und Langsamsten immer Größer, sie entfernten sich aus der Gruppe. Nach dem zweiten Pfiff gelangen

die “Schnellen“ wieder zu der Gruppe. Sie kommen, wenn es wieder in die Physik übertragen wird, in Phase.

In der gepulsten NMR-Spektroskopie stellt der 180° Puls das zweite Pfeifen dar. Es gibt Spins, die schneller präzedieren. Dieser Unterschied ist in Abb. 2.9 mit M_{fast} und M_{slow} bezeichnet. Nach dem 180° Puls und nach der Zeit 2τ kehren alle Spins, egal wie sie präzediert haben, in die „Ausgangslage“ zurück. Sie gelangen in Phase und es entsteht das Maximum des Echos. Unmittelbar darauf gelangen sie weiter außer Phase und ein FID-Signal¹⁶ kann nach dem Maximum beobachtet werden.

¹⁶Free Induction Decay

3 Versuchsaufbau

3.1 Komponenten des NMR Spektrometers

Die Apparatur besteht aus vier Teilen, die in den Funktionen kurz erläutert werden. Das Lock-In, Sweep Modul ist nur für cw-NMR Versuche von Relevanz und wird deswegen nicht beschrieben.

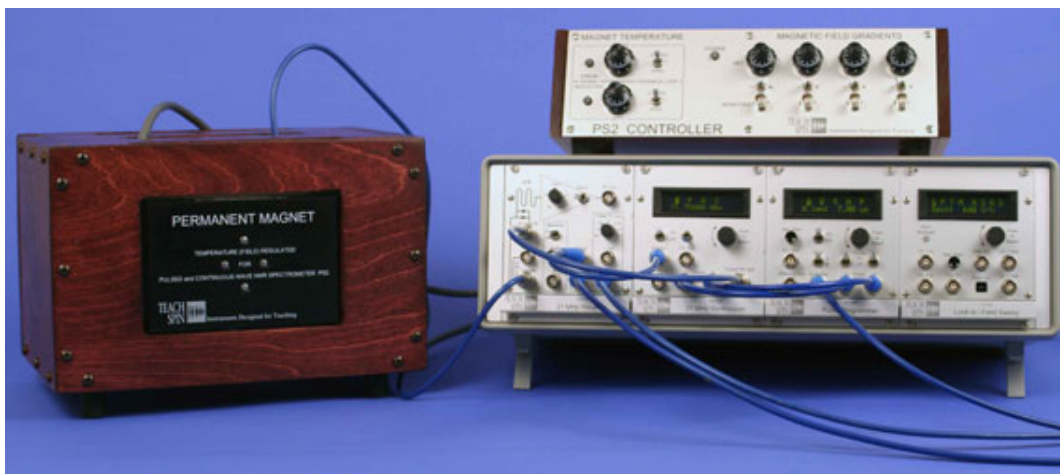


Abbildung 3.1: Bild des Versuchsaufbau

3.1.1 Receiver

Der Receiver hat die Aufgabe, die Spannung, die in der Spule durch die Spinpräzession induziert wird, zu vergrößern, so dass das Signal auf dem Oszilloskopen gesehen werden kann. Abb. 3.2 zeigt den Schaltplan der Apparatur.

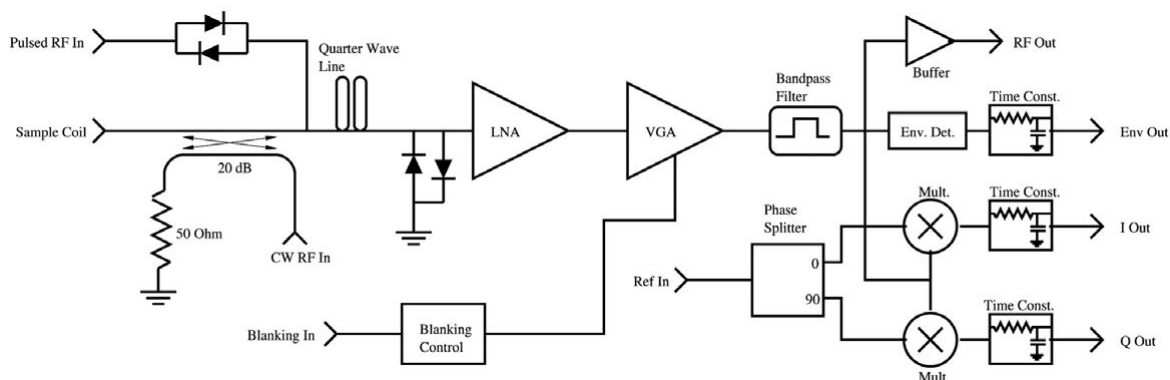


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau

Das Signal, das durch die Probe erzeugt worden ist, wird durch einen konstanten „low noise amplifier“ (LNA) Verstärkt. Mit diesem rauscharmen Verstärker kann eine Verstärkung von ca. 20 dB erzeugt werden und er besitzt eine Rauschzahl von 2,5 dB.

Hinter diesem festen Verstärker ist ein weiterer geschaltet, der variabel eingestellt werden kann. In Abb. 3.2 ist er mit VGA gekennzeichnet. Der *gain*-Knopf kann zwischen 0 und 80 dB eingestellt werden und regelt die Verstärkung des Signals. In der Regel ist er bei den Messungen auf 75% zu stellen.

Der Ausgang aus dem VGA führt zu einem Bandpass-Filter (in 3.2 mit Bandpass Filter bezeichnet), welcher das Signal von störenden Rauschen befreit, die nicht in der Nähe der Resonanzfrequenz liegen. Die Frequenz, mit der der Filter arbeitet, kann entweder auf die Resonanzfrequenz der Protonen oder auf die des Fluors gestellt werden. Dazu ist der Schalter *Band* auf p für Protonen oder auf f für Fluor einzustellen. Nach diesem Filter gibt es vier verschiedene Ausgänge, die jeweils das Signal etwas verändern:

RF Out: An dem Ausgang *RF Out* kann eine gepufferte Version des Signals entnommen werden.

Env Out: Das Signal wird gleichzeitig auch zu einem envelope detector¹ und einem phase sensitive detector² gesendet. Der envelope detector verändert das Signal, indem er die negativen Werte, die bei der Schwingung vorliegen, in den positiven Bereich „klappt“. Somit liegen nur noch positive Werte des Signals vor und eine positive, Einhüllende Kurve „wird über diese Werte gelegt“. Diese Einhüllende Kurve kann mit dem Signal aus dem Ausgang *Env Out* angezeigt werden.

I Out, Q Out: Das *I Out*-Signal ist das Produkt des *Ref In* und dem Signal aus den Filtern; das *Q Out*-Signal ist das Produkt aus dem Signal der Filter und dem um 90° gedrehten *Ref In*-Signal. Der *Phase Splitter* teilt das Referenzsignal in zwei Signale auf, die um 90° phasenverschoben sind. Die „Multiplikation“ aus Referenzsignal und Bandfiltersignal wird mit einem Mischer realisiert; die Frequenz des Ausgangssignals entspricht der Differenzfrequenz der beiden Eingangssignale.

Alle drei Ausgänge (*Env Out*, *I Out* und *Q Out*) sind durch eine RC-Schaltung gefiltert. Dieser Filter kann am Knopf *TC* eingestellt werden. Die Grundeinstellung ist 0,01 ms.

Wie entsteht aber das Signal? Wie kann die Anregungsfrequenz angelegt werden und in wenigen Mikrosekunden später das Signal der Spule gemessen werden?

Abb. 3.3 zeigt die Vergrößerung des Schaltplans. Die Teile b) und c) der Abbildung zeigen vereinfacht, wie das Gerät während eines Pulses und zwischen den Pulsen geschaltet sein muss. während eines Pulses (Abb. 3.3 c) muss das RF-Magnetfeld erzeugt werden. Das Signal muss also mit der Spule gekoppelt sein und außerdem muss das RF-Signal mit dem LNA entkoppelt sein. Zwischen den Pulsen passiert genau das Gegenteil. Die Radiofrequenz wird nicht mehr eingestrahlt, sie muss also von der Spule entkoppelt sein. Die als Empfänger genutzte Spule nimmt zwischen den Pulsen das Signal auf. Dieses Signal muss mit dem LNA gekoppelt sein, um es nach den oben beschriebenen Verstärkungen und Modifikationen als Output auszugeben. Der Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen muss in Mikrosekunden ablaufen. Dies ist mit der *Diode* und den *resonant transmission lines* realisiert.

Es ist jeweils ein **gekreuztes Diodenpaar** an den Stellen X und Y eingebaut(Abb. 3.3). Eine Diode ist ein elektrisches Bauteil, das Strom nur in eine Richtung passieren lässt. Der Strom *I*, der durch die Diode fließt, ist von der angelegten Spannung abhängig. Wenn kleine Spannungen anliegen, nähert sich der Stromfluss 0. Somit kann die Diode als Unterbrechung des Stromkreises angesehen werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Impedanz. Für sehr große Spannungen kann auch ein großer Strom fließen. Also ist die Diode für große Spannungen als „geschlossener Schalter“ anzusehen. Dies ist gleichbedeutend mit einer niedrigen Impedanz.

¹deutsch: Einhüllender Detektor

²deutsch: Phasendetektor

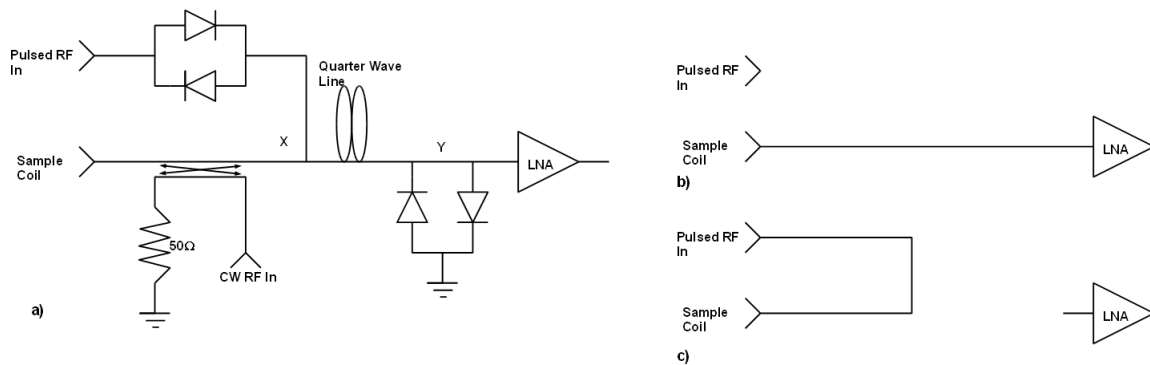


Abbildung 3.3: a) Vergrößerung des Schaltplans b) Receiver Input ohne RF-Puls c) Receiver Input mit Puls

Bei dem Versuch wird eine Wechselspannung erzeugt. Das bedeutet, dass auch negative Spannungen auftreten. Das ist der Grund, warum eine Back-to-back Diode benutzt wird. Sie besteht aus zwei Dioden, die in umgekehrter Richtung gekoppelt sind. Die Back-to-back Diode verhält sich, vereinfacht gesagt, bei kleinen Spannungen wie ein offener Schalter und bei hohen Spannungen wie ein geschlossener Schalter.

Zwischen den Pulsen sind die Dioden für Strom weitgehend undurchdringlich und wirken wie eine große Impedanz. Wenn überhaupt, werden nur kleine Spannungen induziert. Somit sorgen die beiden Dioden dafür, dass die Spule direkt mit dem LNA verbunden ist. Des Weiteren ist der HF-Generator mit dem System nicht verbunden (vgl.: Abb. 3.3)

Während eines Pulses wird eine Hochfrequenz mit einer Spannung von ± 25 V erzeugt. Die beiden Diodenpaare haben eine niedrige Impedanz, können also als geschlossener Schalter angesehen werden. Wenn der Puls kommt, ist das zweite Diodenpaar, das in Abb. 3.3 mit Y bezeichnet wird, auf Erde geschaltet. Das hat zur Folge, dass der Puls mit 180° Phasenverschiebung reflektiert wird. Zwischen X und Y ist ein $\lambda/4$ -Kabel eingebaut. Der phasenverschobene Puls kommt durch zweimaligen Durchlauf des $\lambda/4$ -Kabels wieder phasengleich am Verzweigungspunkt X an. An diesem Punkt X überlagert sich der Puls konstruktiv mit dem ursprünglichen Signal. Das hat zur Folge, dass die Radiofrequenz mit der Spule gekoppelt und gleichzeitig die Spule von dem LNA entkoppelt ist. Die Spannung, die an der zweiten Diode abfällt, beträgt ca. zwischen 0,1V und 0,3V. Somit ist diese Diode Y gleichzeitig auch ein Schutz für den LNA.

3.1.2 Synthesizer

Die Aufgabe des Synthesizers ist die Erzeugung der Radiofrequenz (HF-Generator), die für die Resonanzspektroskopie von Nöten ist. Die Frequenz kann von 1 MHz bis zu 30 MHz eingestellt werden. Die Spannbreite der Frequenzen ist viel zu hoch für diesen Versuchsaufbau, da nur Protonen und Fluorkerne getestet werden. Ihre Anregungsfrequenzen unterscheiden sich nur um 6 % und liegen bei ca. 21 MHz. Die genaue Frequenz für Protonen für diese Apparatur kann auf einem Schild auf der Rückseite des *Mainframe* abgelesen werden. Sie beträgt 21,6 MHz.

Am Synthesizer können verschiedene Parameter verändert werden:

- F: die Frequenz des Synthesizers
- P: die relative Phase des Referenzsignals, die zum Receiver geführt werden
- A: die Amplitude des CW RF Signals (nur cw-NMR)
- S: sweepen der Radiofrequenz (nur cw-NMR)

3.1.3 Pulse Programmer

Am Puls Programmer lassen sie die Eigenschaften der Pulse einstellen. Es können folgende Variablen verstellt werden:

- A: die Länge des ersten Pulses
- B: die Länge des zweiten Pulses
- τ : die Zeit zwischen den Pulsen
- N: die Anzahl der Pulse, die nach A folgen
- P: die Periodendauer eines gesamten Durchlaufs

3.1.4 Schwingkreis

An den *Coil Sample*-Ausgang wird mit einem Koaxialkabel der Schwingkreis angekoppelt.

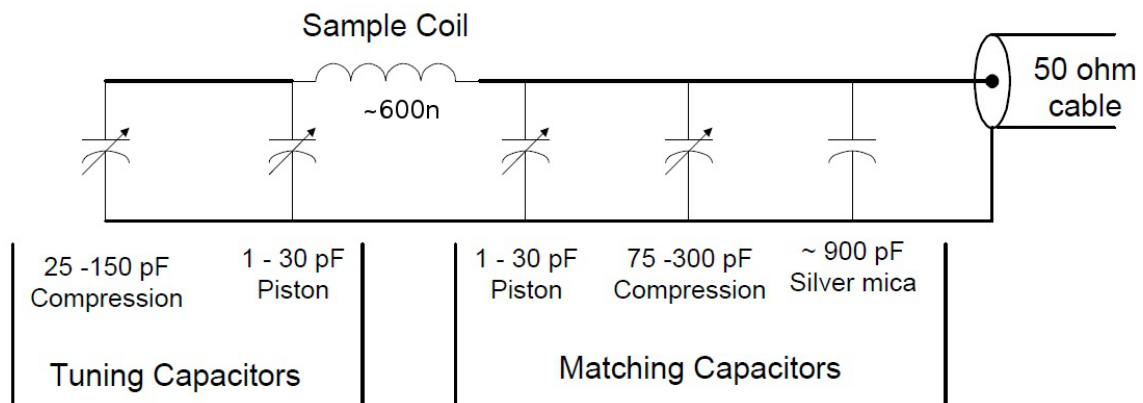


Abbildung 3.4: Schwingkreisdigramm mit den Koppel- und Abstimmkondensatoren und der Probenspule

Mit den Anstimmkondensatoren, deren Gesamtkapazität zwischen 26 und 180pF liegt kann Schwingkreis auf Resonanz getrimmt werden. Die Koppelkondensatoren, deren Gesamtkapazität zwischen 976 und 1230pF liegt, dienen zur Impedanzanpassung.

3.2 Permanentmagnet und PS2 Controller

Wie in der Kapitel 2 beschrieben, kann Kernspinresonanz nur auftreten, wenn eine Probe in ein Magnetfeld gebracht wird. Dieses Magnetfeld wird bei dem Versuch von einem Permanentmagneten erzeugt und das erzeugte Feld beträgt $0,5\text{ Tesla}$. Da die komplette Apparatur für die Lehre entwickelt worden ist, ist auch der Magnet sehr robust.

Trotzdem gibt es eine Variable, die die Homogenität des Feldes beeinflussen kann: die Temperatur. Ein Magnetfeld ist immer von der Temperatur der Umgebung und auch der Temperatur der Probe abhängig. Aus diesem Grund hat *Teach Spin* ein System entwickelt, das die Temperatur über ungefähr 50 Minuten konstant halten kann. Dieses System besteht aus zwei LED-Lampen, zwei verstellbaren Drehknöpfen und zwei Schaltern, die *feedback loop*³ heißen und auf closed oder open gestellt werden können. Es sind jeweils zwei Einstellungsmöglichkeiten vorhanden, da die beiden Pole des Magnetfeldes eine unterschiedliche Temperatur haben können und somit differenziert werden müssen. Die Einstellungen der Drehknöpfe müssen also nicht den gleichen Wert haben. Wichtig ist nur, dass die Temperatur während des Experiments konstant gehalten wird. Das kann

³deutsch: Rückkopplungsschleife

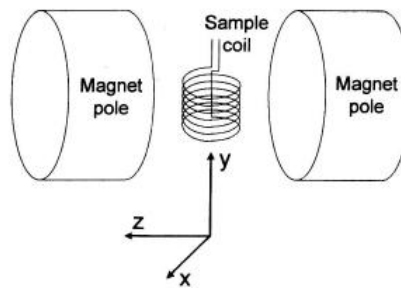


Abbildung 3.5: Definition der Achsen

mit dem Schalter realisiert werden, der auf *closed* stehen muss während der Messungen. Doch um eine große Homogenität des Feldes zu erreichen, muss die Temperatur richtig eingestellt werden. Dazu ist ein offener *feedback loop* von Nöten.

Die Temperaturregulierung kann mit Hilfe der LEDs durchgeführt werden. Diese leuchten, wenn die Temperaturen nicht korrekt sind. Da die LEDs in den Farben grün und rot leuchten, wenn die Temperatur zu niedrig oder zu hoch ist, lässt sich das Optimum leicht herausfinden. Es sei zu erwähnen, dass die Einstellung der Temperatur eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Wenn der Magnet lange nicht genutzt worden ist, kann er von der schwankenden Außentemperatur beeinflusst sein. Somit braucht es mehrere Modellierungen der Temperatur, bis diese richtig eingestellt ist. Die LEDs glühen dann nach mehreren Minuten nicht mehr. Diese Einstellung wird mit offenem *feedback loop* durchgeführt, um ihn bei den Messungen dann auf *closed* zu stellen.

Weitere Bauteile, um die Homogenität des Magneten zu erhöhen, sind die *magnetic field gradient coils*⁴. Diese Spulen erzeugen, wie der Name schon sagt, einen Magnetfeldgradienten, genauer gesagt je einen Gradienten in den Richtungen x, y, z und einen quadratischen Magnetfeldgradienten in z Richtung. Die Richtungen lassen sich an der Skizze in Abb. 3.5 ablesen.

Die Gradientenspulen können mit den vier Drehknöpfen verstellt werden. Des Weiteren ist jeweils ein Schalter für die Richtung des Gradienten an dem PR2 Controller zu sehen. Die Gradienten sollten vor jeder Messung neu eingestellt werden, damit das Feld möglichst homogen ist. Mit einer optimale Einstellung ist es am einfachsten, ein FID-Signal zu erzeugen. Mit Hilfe der Gradienten kann die Einhüllende Kurve, die auf dem Oszilloskopen abgelesen wird, vergrößert werden. Es ist zu erwähnen, dass die vier Gradientenspulen nicht perfekt ausgerichtet sein können und sie deswegen auch einen sehr kleinen Einfluss aufeinander haben. Somit dauert es einige Zeit, bis die Einstellung gefunden worden ist, bei der das Feld maximale Homogenität erreicht.

Wenn alle Einstellungen vorgenommen worden sind, hat das Magnetfeld mindestens eine Stabilität von:

$$\pm 5 \times 10^{-4} \frac{mT}{15min}$$

3.2.1 Vorsicht!

Die Stabilität des Magneten hängt sehr stark von der Temperatur ab. Deshalb ist es selbstverständlich, dass der Magnet nicht neben Dingen steht, die die Temperatur beeinflussen können. Dies könnten offene Fenster oder Zugluft, Ventilatoren, Heizungen oder auch starkes Licht sein. Des Weiteren steht der Magnet auf der linken Seite des Mainframes, da auf der rechten Seite das Netzteil montiert ist, welches warm werden kann.

Selbstverständlich ist auch, dass in die Nähe des Magneten oder in den Magneten selbst keine me-

⁴deutsch: Magnetfeldgradientenspulen

tallischen Gegenstände gebracht werden dürfen. Besonders bei der Einstellung der Kondensatoren ist ein nicht-magnetischer Schraubendreher zu benutzen!

4 Einstellungen und Messmethoden

Das folgende Kapitel beschreibt die Versuche, die mit dem PS2 durchgeführt worden sind. Anhand der Probe *leichtes Mineralöl* werden die Messungen der Relaxationszeiten exemplarisch verdeutlicht. Leichtes Mineralöl bietet sich an, da es eine hohe Elektronendichte aufweist und somit aussagefähige Ergebnisse liefert. Die Ergebnisse der anderen Stoffe wurden auf die gleiche Art und Weise erhoben und werden nur kurz vorgestellt. Bei den Flüssigkeiten mit Fluorkernen wurde exemplarisch FC-43 gewählt, um die Messungen zu verdeutlichen.

Nach den allgemeinen Grundeinstellungen und Verkabelungen des Geräts wird die Justierung der Apparatur mit Hilfe der Pickup Spule dargestellt. Die in Abschnitt 2.2.3 theoretisch beschriebenen 90° und 180° Pulse werden anschließend eingestellt und optimiert. Mit diesen „Grundlagen“ können die verschiedenen Messreihen zur Berechnung von der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 und der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 durchgeführt werden. Abschließend wird auf die Fluorkerne und die auftretende chemische Verschiebung eingegangen.

4.1 Grundeinstellungen

Folgende Grundeinstellungen sollten am Anfang des Versuches eingestellt werden. Die Kabel, die in der Regel nicht abmontiert werden müssen, sollten wir folgt verbunden sein:

- Pulsed RF Out (Synth¹) mit Pulses RF In (Rec²)
- Q (PP³) mit Q (Synth)
- I (PP) mit I (Synth)
- Blanking out (PP) mit Blanking in (Rec)
- Ref Out (Synth) mit Ref in (Rec)
- Sync Out (PP) mit Input Trigger (Oszi⁴)
- Env. Out (Rec) mit Channel 1 (Oszi)
- Q Out oder I Out (Rec) mit Channel 2 (Oszi)

Die Schalter CW Out (Synth), B Pulse (PP) und MG (PP) sind ausgeschaltet. Außerdem müssen die Schalter Sync (PP) und Pulse(PP) beide auf A eingestellt sein. Der Hebel Ref Out (Synth) steht auf On und der Filter TC (Rec) hat in der Grundeinstellung einen Wert von 0,1. Der Verstärker Gain (Rec) ist auf 75% einzustellen und der Schalter Band (Rec) steht für die Protonenmessung auf P. Blanking (Rec) wird mit einer Breite Width (Rec) von ca. 75% eingestellt und mit dem Schalter eingeschaltet.

Wenn diese Grundeinstellungen gegeben sind, fehlt nur noch ein Schritt, bevor mit den Messungen der Relaxationszeiten angefangen werden kann. Die Empfängerspule ist mit mehreren Kondensatoren verbunden, die zusammen somit einen Schwingkreis darstellen. Um gute Ergebnisse bei

¹Synthesizer Modul

²Receiver Modul

³Pulseprogrammer

⁴Oszilloskop

der Kernspinspektroskopie zu erhalten, muss die Resonanzfrequenz dieses Schwingkreises in etwa mit der Larmorfrequenz der Kerne übereinstimmen. Dies kann mit Hilfe der *Pickup Spule* realisiert werden.

4.1.1 Pickup Spule

Die Pickup Spule ist eine kleine Spule, die in den Magneten gebracht wird und mit dem Oszilloskop verbunden werden kann. Die Radiofrequenz, die für Protonen auf 21,6 MHz steht, erzeugt ein Signal in der Spule der Pickup Coil. Mit Hilfe dieses Signals, das auf dem Oszilloskop sichtbar gemacht wird, kann der Schwingkreis auf die Resonanzbedingung gebracht werden. Ist das Signal der Pickup Spule maximal, ist die Schwingkreisfrequenz annähernd die Larmorfrequenz von 21,6 MHz.

Das Signal kann mit Hilfe der Kondensatoren^{3.4} am Magneten eingestellt werden. Links neben der Vorrichtung für die Probe - hier kommt das graue Kabel aus dem Magneten - befinden sich vier Schrauben. Mit den beiden mittleren können die Kondensatoren verstellt werden. Der linke Kondensator ist für die grobe, der näher zur Probe liegende für die Feineinstellung zu benutzen. Auch an dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass **kein magnetischer Schraubendreher** benutzt werden darf, da der Magnet beschädigt werden könnte.

Sowohl für diese Messung mit der Pickup Spule als auch für alle anderen Messungen sollte die Probe immer genau so aussehen, wie es in Abb. 4.1 dargestellt ist. Der Gummiring, der verhindert, dass die Probe zu weit in den Magneten hineingesteckt wird, ist 39 mm vom unteren Rand der Probe entfernt anzubringen. Dies sollte bei jeder Messung vorher geprüft werden, da sonst systematische Fehler auftreten können. Des Weiteren sollte die Probe bis auf 5 mm gefüllt werden. Dies hat folgende Begründung:

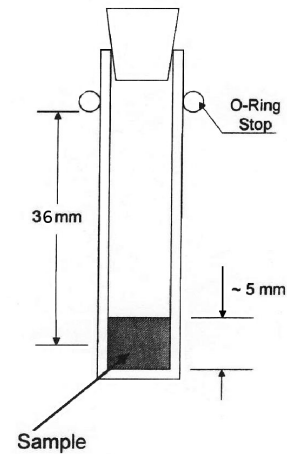


Abbildung 4.1: Skizze der Probe

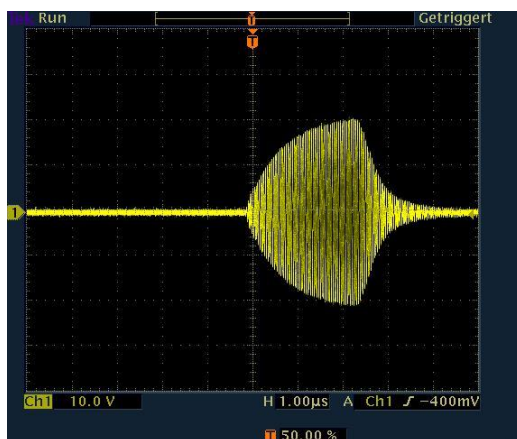


Abbildung 4.2: Signal der Pickup Spule

Die Empfängerspule ist annähernd 12 mm lang und nur über die Hälfte dieser Länge ist das RF-Feld annähernd konstant. Wenn die Proben nur bis 5 mm aufgefüllt werden, sind alle Spins gleich ausgerichtet und es liegt überall die gleiche Magnetisierung vor. Dazu muss sich die Probe in der Mitte der Spule befinden. Das ist gegeben, wenn vom unteren Rand des Röhrchens 39 mm bis zum Gummiring liegen. In der Versuchsbeschreibung ist ein Wert von 39 mm bis zur Mitte der Probe angegeben. Durch mehrfaches Messen wurde jedoch herausgestellt, dass ein Maximum der FIDs bei 36 mm bis zum unteren Rand vorliegt. Diese Werte können auch an Abb. 4.1 abgelesen werden.

Wenn der Gummiring an der Pickup Spule also auf 39 mm platziert worden ist und die Pickup Spule mit dem Oszilloskop verbunden ist, kann die Frequenz für die jeweiligen Kerne am Synthesizer eingestellt werden. Da zuerst mit leichtem Mineralöl gearbeitet wird, muss 21,6 MHz eingestellt werden. Des Weiteren wird im Pulse Programmer die Länge des ersten Pulses (A_{len})

auf $2,5\mu\text{sec}$ eingestellt, die Periode P auf 100 ms und N auf 0 . Die restlichen Einstellungen können so gelassen werden. Mit Hilfe der Kondensatoren sollte ein Signal von einer Amplitude von über 30 V erreicht werden können. Ein gutes Signal, das mit der Pickup Spule aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.2 zu sehen.

4.2 FID und 90° Puls

Die ersten Messungen der magnetischen Kernresonanz können nun durchgeführt werden. Ein 90° Puls wird erzeugt und das FID-Signal wird mit dem Oszilloskopen angezeigt. Dazu muss die Zeitskala am Oszilloskopen vergrößert werden. Der Puls der Radiofrequenz, welche die Magnetisierung von ihrem thermischen Gleichgewichtszustand entlang der z -Achse neigt, ist auf einer Zeitskala von Mikrosekunden (10^{-6}s) einzuordnen. Die x - y Magnetisierung präzediert in der x - y Ebene in zeitlichen Größenordnungen von Millisekunden (10^{-3} s). Folglich sollte die Zeit zum Sweepen am Oszilloskopen auf $0,5 - 1,0 \frac{\text{ms}}{\text{Skalenteil}}$ eingestellt werden. Ebenfalls sollte der Channel 1 am Oszilloskopen mit dem Signal des Env Out verbunden werden.

Die Feldgradienten werden zunächst alle auf Null gestellt und das Signal wird aufgenommen. Wie in Kapitel 2 erläutert, kann auf dem Oszilloskopen die Präzession in der x - y -Ebene angezeigt werden. Dieses Signal lässt sich mit Hilfe der Magnetfeldgradienten nun optimieren. Die Messung, die in Abb. 4.3 zu sehen ist, wurde mit den Werten aus Tabelle 4.1 durchgeführt.

Es ist zu erwähnen, dass es bei einer Rekonstruktion mit diesen Werten unter Umständen zu einem nicht maximalen FID führt. Dies kann an den Temperaturschwankungen liegen. Somit ist es notwendig, vor jeder Messreihe die Magnetfeldgradienten zu variieren und zu optimieren.

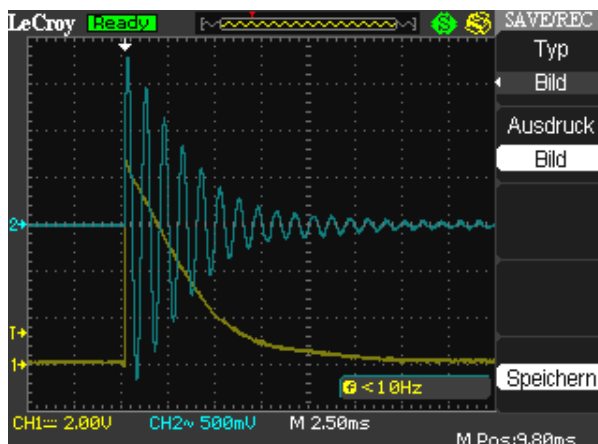


Tabelle 4.1: Einstellungen bei der Messung des FIDs

Variable	Wert
F	21,564 MHz
A_len	3,44 μs
P	1 s
N	0
x	- 7,86
y	+ 0,60
z	+ 0,16
z^2	- 2,08

Abbildung 4.3: Leichtes Mineralöl - FID und Einhüllende nach 90° Puls

4.3 180° Puls

Das experimentelle Kriterium für einen 180° Puls, der die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht von der $+z$ zur $-z$ Achse auslenkt, ist ein Puls, der etwa zweimal so lang ist wie ein 90° Puls. Diesem Puls folgt kein FID, denn falls dieser Puls die Magnetisierung um exakt 180° ausgelenkt hat, existiert keine Komponente der Magnetisierung in der x - y Ebene. Wenn diese Komponente nicht vorliegt, kann auch kein Signal gemessen werden, da die Empfängerspule nur Bewegungen in der x - y Ebene aufnehmen kann.

Bei der Erzeugung des 180° Pulses kam und kommt es zu Problemen. Es gibt ein schwaches FID-Signal, dass nicht eliminiert werden kann, indem die Pulszeit verlängert oder verkürzt wird

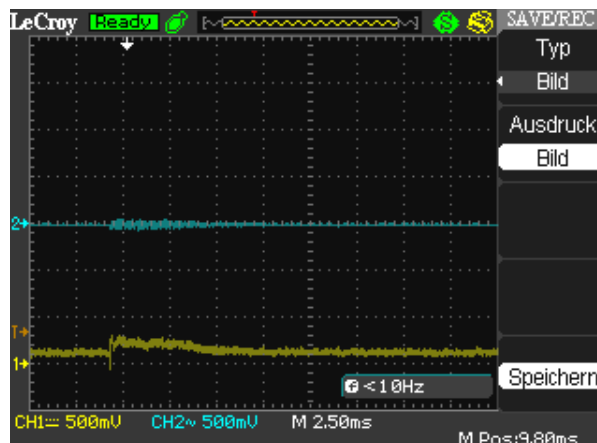


Abbildung 4.4: Leichtes Mineralöl - 180° Puls (FID und Einhüllende)

oder indem die Frequenz in kleinen Schritten leicht variiert wird. Dies ist auf das Phänomen „ring down“ zurückzuführen:

Was geschieht während des RF-Pulses? Wenn das RF-Signal vom Puls Programmer kommt, ist die Spule mit dem Erzeuger dieser Frequenz verbunden. Es baut sich ein Wechselstrom auf, der mit der Frequenz des Synthesizers oszilliert. Da es sich um einen Stromkreis mit einer Spule und mehreren Kondensatoren handelt, braucht der Strom $\sim 0,2\mu s$ um sich aufzubauen. Wenn das Signal des Pulse Programmers deaktiviert wird, wird die Verbindung zwischen der Spule und des Synthesizers unterbrochen. Doch da es sich um einen Schwingkreis mit Spule und Kondensator handelt, braucht es eine kurze Zeit, bis der Strom in diesem Kreis nicht mehr vorhanden ist. Dieses Phänomen wird „ring down“ genannt.

Außerdem sollte beachtet werden, dass die Frequenz des Schwingkreises zwar mit Hilfe der Pickup Spule optimiert wurde, sie aber trotzdem immer etwas von der Larmorfrequenz der Teilchen abweicht. Wenn die Verbindung zwischen Spule und Synthesizer unterbrochen ist, wird der Strom im Wechselstromkreis mit einer anderen Frequenz auf Null fallen. Folglich sind die Spins zwei verschiedenen Frequenzen ausgesetzt. Nach einem Puls mit zwei Frequenzen wird immer ein FID-Signal beobachtet werden. Unter diesen Umständen ist die Erzeugung eines sauberen 180° Pulses scheinbar nicht umzusetzen.

Glücklicherweise kann dieses Problem einfach eliminiert werden. Die Kondensatoren müssen nur ganz genau eingestellt werden. Anders als beim 90° Puls wird bei dieser Optimierung das auftretende FID minimiert. Die Methode ist die gleiche. Das Spektrometer wird auf Resonanz eingestellt und die Pulslänge wird verändert, bis der beste 180° Puls entsteht. Nun wird mit den Kondensatoren die Resonanz des Schwingkreises verändert. Wenn ein möglichst minimales FID erzeugt worden ist, sollte die Pulslänge wieder verändert werden. So können nach und nach die Frequenz des Schwingkreises an die Larmorfrequenz angeglichen werden. Mit dieser Methode kann ein nahezu perfektes Ergebnis erhalten werden.

Dies ist der beste Weg, das Spektrometer für alle Pulsexperimente einzustellen. Es wird sichergestellt, dass die Spins während der Pulse nur mit einer Frequenz angeregt werden. Dieser „Zweifrequenzeffekt“ kann bei einem 90° Puls nicht beobachtet werden, also ist es das Beste, das Spektrometer mit einem 180° Puls zu justieren, bevor gepulste Experimente durchgeführt werden.

Für leichtes Mineralöl kann ein minimales FID bei einer Frequenz von 21,636 MHz und einer Pulslänge A_{len} von $6,68\mu s$ gemessen werden. Aus dem Bild des Oszilloskops (siehe Abb. 4.4) kann entnommen werden, dass das FID nach ca. 10 ms schon auf Null abgeklungen ist. Die Justierung ist abgeschlossen, wenn ein ähnlicher Wert erreicht ist. Es kann mit den Messungen der Relaxationszeiten angefangen werden.

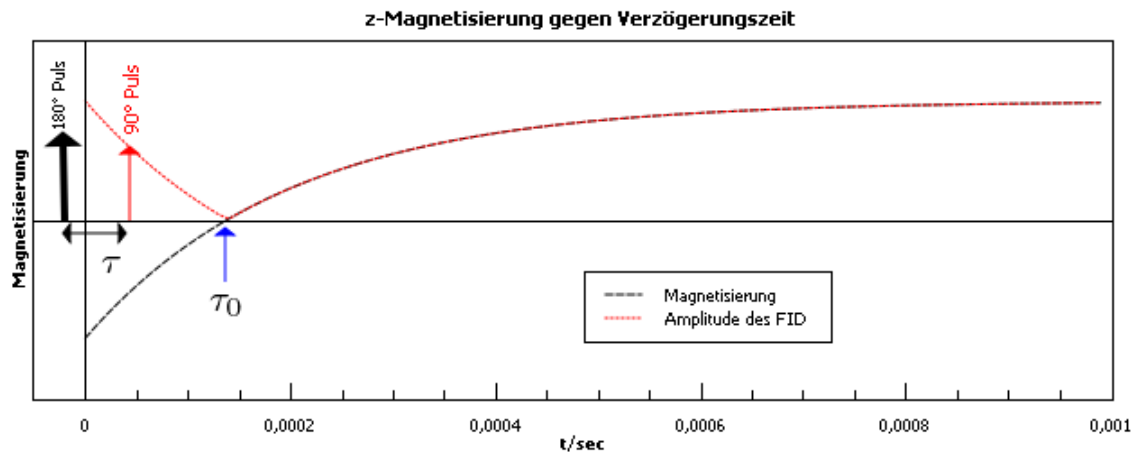


Abbildung 4.5: schwarz: z-Magnetisierung nach 180° Puls, rot: Amplitude des FID

4.4 Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1

In Abschnitt 2 wurde die Zeit angesprochen, die benötigt wird, bis die z-Komponente der Magnetisierung in das thermische Gleichgewicht zurück präzediert. T_1 ist ein sehr wichtiger physikalischer Parameter, der uns Informationen über den Spin und das Zusammenspiel mit seiner Umgebung liefert.

Als Beispielprobe wird wieder das Leichte Mineralöl benutzt. Außerdem ist es sinnvoll, von der Differenzialgleichung (Gl. 4.1) auszugehen, die den Prozess beschreibt, wie die Spins in das thermische Gleichgewicht zurückgelangen.

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{(M_0 - M_z(t))}{T_1} \quad (4.1)$$

Lösung:

$$M_z(t) = M_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (4.2)$$

Der erste Puls A ist ein 180°-Puls, welcher M_0 (+z Richtung) um 180° auslenkt, so dass M_0 nun in -z Richtung ausgerichtet ist. Die Magnetisierung wird in einer konstanten Zeit zu M_0 in +z-Richtung zurückkehren. An der Differenzialgleichung kann erkannt werden, dass die Änderungsrate von M_z proportional zu der Differenz zwischen dem momentanen Wert von $M_z(t)$ und M_0 ist. Da Relaxationsprozess nicht bei $M_z(0) = 0$ sondern bei $M_z(0) = -M_0$ beginnt, muss die Lösung (siehe Gl. 4.2) modifiziert werden.

Doch wie wird der momentane Wert von $M_z(t)$ bestimmt? Denn das Spektrometer misst nie direkt M_z . Alle NMR Signale, die mit dem Spektrometer aufgenommen werden, stammen von der Präzession der Magnetisierung in der x-y-Ebene. Der „Trick“ ist es, nach dem anfänglichen 180° Puls einen 90° Puls einzustrahlen, der die z-Magnetisierung um 90° in der x-y-Ebene rotieren lässt. Die anfängliche Amplitude des FID nach dem 90° Puls ist proportional zu der Magnetisierung direkt vor dem Puls. Diese zwei-Puls Sequenzen werden mit einer Zeitdifferenz τ zwischen den beiden Pulsen A und B wiederholt. Wenn $\tau \gg T_1$ sollte die anfängliche Amplitude des FID proportional zu M_0 sein. Wenn die maximalen Werte des FIDs bei verschiedenen Zeiten τ gegeneinander aufgetragen werden, kommt eine Kurve zustande, die in Abb. 4.5 zu sehen ist.

Die Magnetisierung M_z fällt bis auf 0 V ab. Diese Zeit wird τ_0 genannt. Nach dieser Zeit nähert sich die Magnetisierung exponentiell der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht M_0 an. Abb. 4.6 zeigt die Kurve mit den gemessenen Werten.

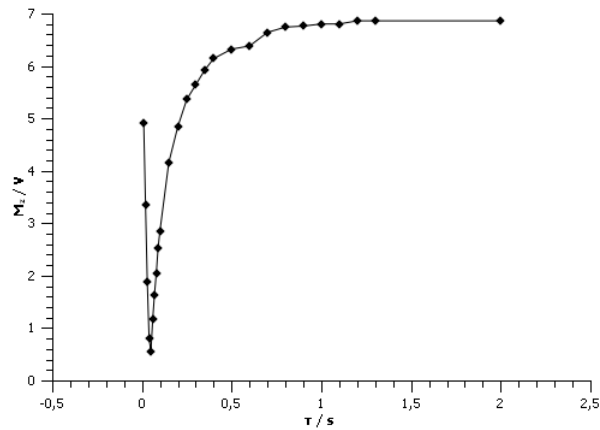


Abbildung 4.6: Leichtes Mineralöl - FID-Maxima gegen die Zeit aufgetragen

Es gibt eine Zeit τ_0 bei der die Amplitude des FID Signals Null ist. Diese Nullstelle wird gemessen, um T_1 gut abzuschätzen. Wie sieht die Funktion für T_1 aus, die man aus der zu modifizierenden Lösung 4.2 für $t = \tau_0$ erhält?

Bei einer Pulslänge A_{len} von $6,58 \mu\text{s}$, B_{len} von $3,28 \mu\text{s}$ und einer Frequenz von $F = 21,635$ ergibt sich für leichtes Mineralöl für τ_0 $49,8 \text{ ms}$. Demnach errechnet sich die Spin-Gitter Relaxationszeit zu

$$T_1 = 71,9 \text{ ms}$$

Die T_1 -Zeiten der restlichen Stoffe können in Tabelle 4.2 abgelesen werden.

Die Wiederholung einer solchen Zwei-Puls-Sequenz, darf erst wieder geschehen, wenn die Probe im thermische Gleichgewicht ist. Eine nützliche Faustformel ist, dass eine Exponentialfunktion nach fünf Relaxationszeiten sich auf weniger als 1% an den Endwert angenähert hat. Man sollte die Periodenzeit P mindestens auf fünf T_1 Zeiten, besser jedoch 10 T_1 Zeiten stellen.

Eine erste Abschätzung von T_1 kann durch herabsetzen der Periode (repetition time) bis das FID etwa ein Drittel des Maximalwertes ist, gewonnen werden. Der Rückgang der Magnetisierung wird dadurch hervorgerufen, dass die Probe nicht vollständig ins thermische Gleichgewicht zurückkehren kann bevor die nächste Pulsfolge beginnt. Der Wert der jetzt eingestellten Periode ist in der Größenordnung von T_1 .

Nachdem T_1 abgeschätzt wurde, kann eine genaue Messung durchgeführt werden, in dem man für verschiedene τ 's die maximale Amplitude der z-Magnetisierung gegen die Zeit τ aufträgt und eine entsprechende Kurvenanpassung, z.B. mit qtiplot, vornimmt.

Tabelle 4.2: Spin-Gitter Relaxationszeiten bei verschiedenen Stoffen

Probe	T_1 / ms
l. Mineralöl	70
Glyzerin	29,4
s. Mineralöl	36,0

4.5 Messung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2

Die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 ist eine Konstante, die für die Präzession der transversalen Magnetisierung in das Ruhesystem steht. Da eine transversale Magnetisierung nicht im thermischen Gleichgewicht vorhanden ist, wird ein 90° Puls benötigt, um diese zu erzeugen. Das Abklingen des FID Signals nach dem Puls liefert T_2 , wenn sich die Probe in einem perfekt homogenen Magnetfeld befände. Wie im Versuchsaufbau erläutert, erzeugt der Permanentmagnet des PS2-A ein sehr gutes, aber kein perfektes magnetisches Feld. Das hat zur Folge, dass T_2 meist länger ist, als die Abklingzeit nach einem 90° Puls. Dieses Problem lässt sich umgehen, wenn ein Spin-Echo erzeugt

wird.

4.5.1 Spin-Echo Methode

In Abschnitt 2.2.3 wurde diskutiert, in wie fern nach einem 90° Puls ein 180° Puls die x-y-Magnetisierung umkehrt. Die Abfolge zur Messung von T_2 besteht aus einem 90° Puls, dem nach einer veränderbaren Zeit τ ein 180° Puls folgt. Diesem Puls folgt wiederum nach der Zeit τ das Spin-Echo, welches dieser Methode den Namen gibt. Insgesamt beträgt die Zeit zwischen dem ersten Puls A und dem Spin-Echo genau 2τ . Diese Zeit τ lässt sich nun variieren.

Doch wie kann mit dieser Methode die Spin-Spin Relaxationszeit ausgerechnet werden? Es wird ausgenutzt, dass die Spins nach dem 90° Puls in die Ausgangslage zurück relaxieren. Wenn beispielsweise $\tau = \frac{1}{2}T_2$ gewählt wird, sind die Spins vereinfacht gesprochen wieder um 45° zurück relaxiert. Demnach ist die Magnetisierung in der x-y-Ebene, M_{xy} , kleiner als die Magnetisierung nach dem 90° Puls, M_0 . Die transversale Magnetisierung M_{xy} ist sowohl von T_2 als auch von τ abhängig. Es gilt:

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (5.3)$$

Das bedeutet, je länger nach dem 90° Puls gewartet wird, umso weniger x-y-Magnetisierung ist vorhanden. Diese Magnetisierung wird mit dem 180° Puls und dem darauffolgenden Echo „sichtbar“ gemacht. Die Größe des Echos ist abhängig von der x-y-Magnetisierung, die vor dem Puls vorhanden war. Wenn dieses Echo also nicht mehr vorhanden ist, sind alle Spins in die Ausgangslage zurück relaxiert. Ein Bild des Oszilloskops einer Spin-Echo-Sequenz von leichtem Mineralöl kann in Abb. 4.7 gesehen werden.

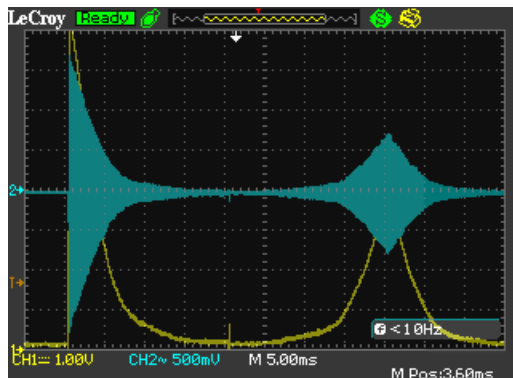


Abbildung 4.7: Leichtes Mineralöl - Bild des Oszilloskops Spin Echo Methode

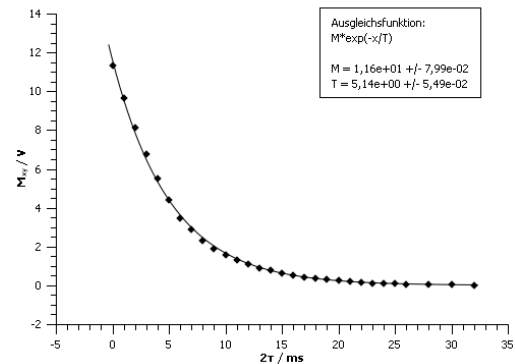


Abbildung 4.8: Leichtes Mineralöl - T_2 mit der Spin Echo Methode

Zur Berechnung von T_2 wird die Größe des Echos als Funktion von 2τ aufgetragen. Für leichtes Mineralöl wurden die Werte gemessen, die in Tabelle 4.3 aufgetragen sind. Die Messung der Werte kann vorgenommen werden, indem τ erhöht und die Werte für das Echo am Oszilloskop abgelesen werden. Dazu ist es sinnvoll, die y-Position des Signals am Oszilloskop soweit zu verringern, bis sich das Maximum des Echos auf der Nulllinie befindet. Die y-Auslenkung des Signals zeigt nun die genaue Amplitude des Maximums an. Diese Werte werden geplottet, wie es in Abb. 4.8 dargestellt ist. Mit Hilfe der Anpassung einer Exponentialfunktion an die Daten lässt sich T_2 bestimmen. Für leichtes Mineralöl ist die Ausgleichsfunktion

$$M_{xy} = A \cdot e^{-\frac{2\tau}{46,3}} \quad (5.4)$$

Der Fehler ΔT_2 beträgt $\pm 0,05$ ms und daraus ergibt sich für T_2 :

$$T_2 = (46,3 \pm 0,05) \text{ ms} \quad (5.5)$$

Die T_2 -Werte für die anderen Stoffe, die getestet worden sind, können aus Tabelle 4.9 entnommen werden. Die Wertetabellen und die graphischen Darstellungen zu diesen Messreihen lassen sich in [WIESCHE, 2009] finden.

Abbildung 4.9: Spin-Spin Relaxationszeiten mit der SE-Methode

Probe	T_2 / ms
l. Mineralöl	46,3
Glyzerin	18,6
s. Mineralöl	30,13

Tabelle 4.3: Einstellungen bei der T_2 Messung

Variable	Wert
F	21,644 MHz
A_len	3,52 μ s
B_len	7,04 μ s
P	1 s
N	1

4.5.2 Meiboom-Gill Methode

Die Spin Echo Methode liefert annehmbare Ergebnisse, doch diese sind durch die Diffusionszeit der Spins aufgrund des magnetischen Feldes beeinflusst. Wenn diese Diffusionszeit zu groß ist, liefert die Spin Echo Methode Werte für T_2 , die zu klein sind. Für gewöhnliche Flüssigkeiten und diesen Magneten ist das der Fall. CARR und PURCELL entwickelten eine „Mehrfach-Puls“ Sequenz, welche den Einfluss der Diffusion auf die Messung von T_2 verringert. In dieser „Mehrfach-Puls“ Sequenz werden eine Serie von 180° Pulsen aneinandergereiht. Somit folgt nach dem ersten 90° Puls und der Zeit τ eine Serie von 180° Pulsen, die im zeitlichen Abstand von τ eingestrahlt werden.

Das erzeugt eine Serie von Echos, die gleichmäßig zwischen den 180° Pulsen verteilt sind. Der exponentielle Abfall der maximalen Höhe der Echos kann für die Ermittlung der Spin-Spin Relaxationszeit benutzt werden. Das Zeitintervall 2τ zwischen den 180° Pulsen sollte klein im Gegensatz zu der Diffusionszeit der Spins durch das magnetische Feld sein. Wenn das der Fall ist, reduziert sich der Einfluss der Diffusion auf die Messung von T_2 .

Doch bei der von CARR und PURCELL entwickelten Methode gibt es ein praktisches Problem: Es ist nur in der Theorie möglich, die Pulslänge und die Frequenz so genau einzustellen, dass ein sauberer 180° Puls erzeugt wird. Wenn zum Beispiel das Spektrometer 182° Pulse erzeugt, ergibt das nach dem zwanzigsten Puls schon eine Abweichung von 40° , die nicht außer Acht gelassen werden kann. Dieser Fehler kann die Messung von T_2 stark beeinflussen. Es folgen Werte, die zu klein sind.

MEIBOOM und GILL entwickelten einen Weg, um diesen Fehler zu umgehen. Ihre Puls-Sequenz sieht eine Phasenverschiebung um 90° vor, die zwischen dem 90° und dem 180° Puls initiiert wird. So wird der „gesammelte“ Fehler vermieden. Diese Methode lässt eine genauere Messung von T_2 zu. Für diese Methode ist ein Schalter am Pulse Programmer angebracht, der mit MG bezeichnet wird. Jede endgültige Messung von T_2 wird immer mit dem aktivierten MG-Schalter durchgeführt. Der einzige Grund, warum dieser Schalter existiert und nicht immer die „bessere“ Methode genommen wird, ist um den Unterschied der Echo-Linien mit und ohne Phasenverschiebung zu sehen. Abb. 4.10 stellt den Unterschied zwischen den beiden Methoden dar.

Es ist zu beachten, dass die Periodendauer ausreichend lang sein muss. Darum ist es vor den Messungen hilfreich, ein FID zu erzeugen und die Periodendauer P zu variieren. Bei bestimmten Zeiten ändert sich die maximale Höhe des FID nicht mehr. Diese Zeiten sollten dann mindestens für die Messungen von T_2 benutzt werden. Bei Wasser beträgt $P_{min} = 13s$, bei n-Butanol $P_{min} = 5s$, bei Glyzerin $P_{min} = 2s$, bei schwerem Mineralöl $P_{min} = 4s$ und bei leichtem Mineralöl muss eine minimale Periodendauer von $P_{min} = 4s$ eingestellt werden. Bei leichtem Mineralöl und den

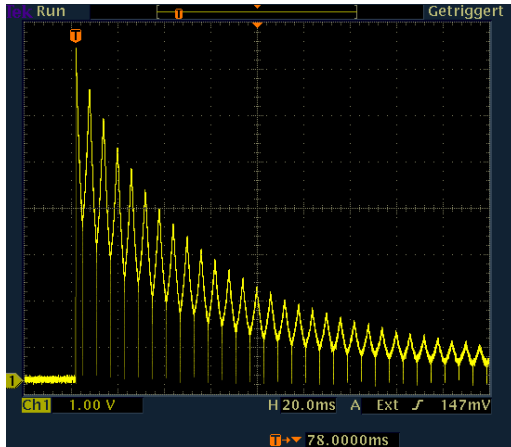


Abbildung 4.10: Leichtes Mineralöl - MG Methode MG on

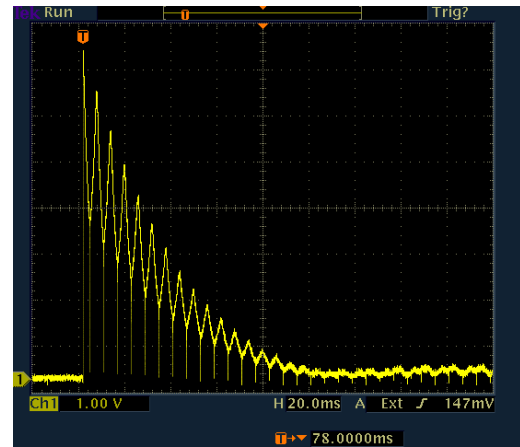


Abbildung 4.11: Leichtes Mineralöl - MG Methode MG off

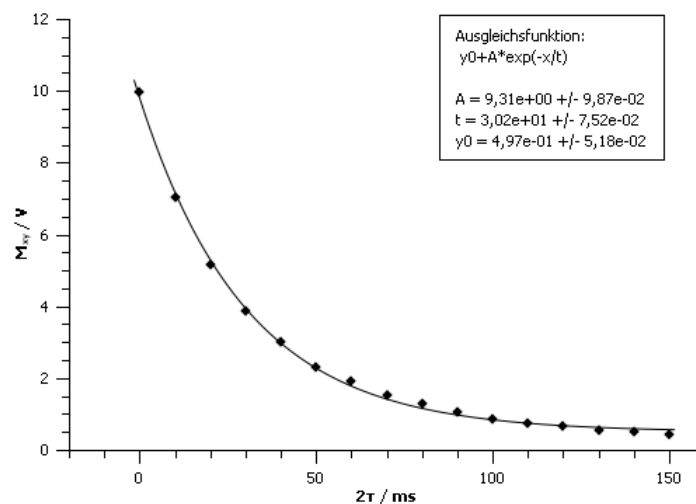


Abbildung 4.12: Leichtes Mineralöl - T_2 mit der MG-Methode

Einstellungen F: 21,621 MHz, A_{len}: 3,06 μ s, B_{len}: 6,12 μ s, P: 4s und τ : 0,01s ergibt sich folgende Gleichung (vgl.: Abb. 4.12):

$$M_{xy} = y_0 + A \cdot e^{-\frac{\tau}{63,0}} \quad (5.6)$$

Also ist im Gegensatz zu Gleichung 5.5 die Spin-Spin Relaxationszeit von leichtem Mineralöl unter Berücksichtigung der Diffusionsprozesse:

$$T_2 = 63,0ms \quad (5.7)$$

Dieser Wert ist 35 % größer als der Wert, der mit der Spin-Echo Methode gemessen worden ist. Das zeigt, dass die Diffusionsprozesse einen relativ großen Einfluss auf die Messung haben und nicht außer Acht gelassen werden können.

Tabelle 4.4 zeigt die T_2 -Werte der anderen Stoffe, die mit der Meiboom-Gill Methode gemessen worden sind. Wenn diese beiden T_2 Zeiten miteinander verglichen werden, kann festgestellt werden, dass die „Rangfolge“ der Stoffe unterschiedlich ist. Das ist vermutlich auf die Diffusionsprozesse zurückzuführen, die beispielsweise bei schweren Mineralöl mehr Einfluss haben als bei leichtem Mineralöl.

Tabelle 4.4: Spin-Spin Relaxationszeiten mit der MG-Methode

Probe	T_2 / ms
l. Mineralöl	63,0
Glyzerin	18,6
s. Mineralöl	30,9

4.6 Fluorkerne

Der dritte große Bereich, der mit diesem Versuch abgedeckt werden sollte, ist der Umgang mit Kernen des Fluors. Dazu sind mehrere Proben vorhanden. Analog zu den Experimenten mit Protonen werden in dieser Arbeit die Messungen mit den Fluorkernen anhand des FC-43 erläutert.

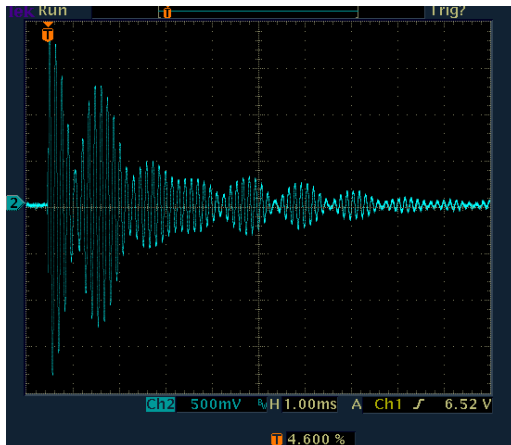
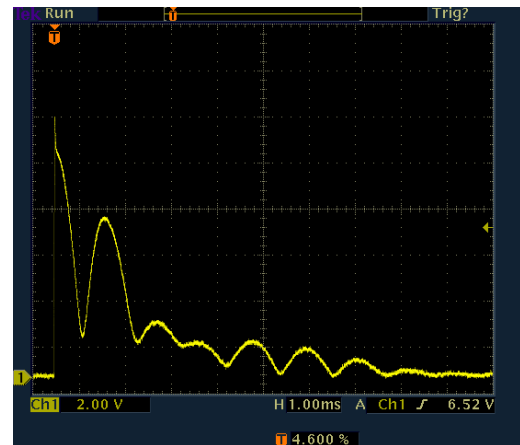
Zuerst ist eine Umstellung des Spektrometers nötig, da die Kerne des Fluors ein kleineres magnetisches Moment besitzen als Protonen. Das hat zur Folge, dass die Resonanzfrequenz der Fluorkerne auch niedriger sein muss. Es liegen folgende Konstanten vor:

$$\text{NMR Frequenz der Protonen} = 42,576 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$$

$$\text{NMR Frequenz der Fluorkerne} = 40,044 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$$

$$\frac{f_{\text{fluor}}}{f_{\text{proton}}} = 0,9408$$

Da die Protonenfrequenz für das Magnetfeld 21,6 MHz beträgt, folgt für Fluor eine etwa sechs Prozent kleinere Resonanzfrequenz von ca 20,32 MHz. Diese Frequenz wird im Synthesizer eingestellt und es wird erneut eine Messung mit der Pickup Spule durchgeführt. Eine Amplitude von ca. 30 Volt kann erreicht werden, indem die Kondensatoren neu eingestellt werden. Diese Einstellungen können analog zu den Protonen durchgeführt werden. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der Schalter *Band* am Receiver auf *f* für Fluor gestellt wird. Analog zu der Methode bei den Protonen, kann eine ähnliches Signal, wie es in Abb. 4.2 gezeigt wird, erreicht werden.

**Abbildung 4.13:** FC-43 FID Signal**Abbildung 4.14:** FC-43 Einhüllendes Signal

Zur genauen Kalibrierung des Schwingkreises an der Spule wird wieder ein 180° Puls erzeugt und es wird versucht, das FID Signal möglichst zu minimieren. Dazu werden nacheinander, analog zu den Protonen, die Kondensatoren verstellt und die Frequenz variiert. Wenn die Kalibrierung abgeschlossen ist, kann ein 90° Puls erzeugt werden. Das FID Signal von FC-43 kann in Abb. 4.13 gesehen werden. Die Einhüllende Kurve wird in Abb. 4.14 gezeigt.

Das FID Signal des FC-43 unterscheidet sich grundlegend von dem FID Signal des leichten Mineralöls. Die Dämpfungszeit ist um Einiges geringer und es ist offensichtlich kein exponentieller

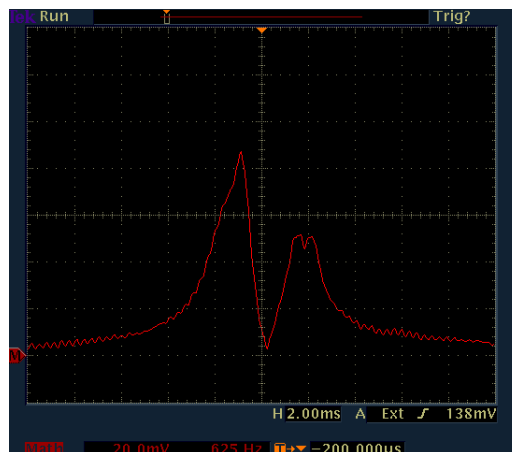


Abbildung 4.15: FC-43 FFT Kurve

Abfall. Das kann durch die verschiedenen "Typen des Fluors"⁵ erklärt werden. Es handelt sich nicht um die verschiedenen Isotope - FC-43 besteht nur aus F^{19} Kernen - sondern um die spezielle Beschaffenheit der Flüssigkeit. Diese ist nämlich komplex aufgebaut und es kann vorkommen, dass sich die Fluorkerne an verschiedenen Teilen des Moleküls befinden, welche unterschiedliche lokale Umgebungen haben. Diese verschiedenen Umgebungen erzeugen unterschiedliche magnetische Felder. Diese Tatsache ist sowohl in der Biologie als auch in der Chemie eine wichtige Eigenschaft bei der Analyse verschiedener Stoffe und wird *chemische Verschiebung* genannt.⁶

Um diese chemische Verschiebung zu analysieren, kann sich die FFT⁷ des Signals angeschaut werden. Die FFT transformiert stark vereinfacht gesagt das „Zeit“-Signal in ein „Frequenz“-Signal. Chemiker, speziell organische Chemiker, bedienen sich dieser Vorgehensweise, um gewisse atomare Anhäufungen in Molekülen auszumachen.⁸ für dieses FFT Signal ist es nötig, dass die Resonanzfrequenz am Spektrometer nicht die genaue Resonanzfrequenz ist. Die Frequenz F wird also am Synthesizer leicht verstellt. Die FFT muss nicht per Hand oder mit dem Computer durchgeführt werden, sondern das Oszilloskop erledigt dies. Dazu wird als Referenzsignal am Oszilloskop das FID-Signal der Probe FC-43 ausgewählt (channel 1) und unter der *math*-Einstellung die FFT ausgewählt. Das FFT-Signal von FC-43 kann in Abb. 4.15 gesehen werden.

Offensichtlich zeigt die Abbildung 4.15, dass es zwei eindeutige Peaks gibt, die auf wenigstens zwei verschiedene Umgebungen im FC-43 hinweisen. Der kleinere Peak kann auch so interpretiert werden, dass zwei Peaks sehr nah aneinander liegen. In diesem Fall gäbe es drei verschiedene Umgebungen im FC-43, die jeweils mit einer unterschiedlichen Frequenz angeregt werden können. Diese Frequenzen liegen für FC-43 bei

$$F = 20,379MHz \pm 6,58kHz,$$

$$F = 20,379MHz \pm 7,33kHz$$

und

$$F = 20,379MHz \pm 7,54kHz$$

Man erhält, nachdem die Apparatur wie in der Anleitung beschrieben erneut abgestimmt wurde, die in der Tabelle 4.5 dargestellten Werte.

⁵engl.: fluorine sites

⁶vgl.: [HARRIS, 1986], S. 12 ff und [A., 1992]

⁷fast fourier transform, Schnelle-Fourier-Transformation

⁸Für eine genauere Beschreibung sei auf [KEELER, 2006], S. 81 ff verwiesen.

Probe	Frequenz [MHz]	Pulslänge [μ s]	1.Peak	2.Peak	Peakdifferenz Δ
FC-43	20,4	4,70	-22,5 kHz	-23,1 kHz	660 Hz
				-23,4 kHz	880 Hz
FC-70	20,4	4,70	-22,3 kHz	-23,2 kHz	890 Hz
FC-770	20,4	4,70	-22,0 Khz	-22,3 kHz	280 Hz
HT-110	20,4	3,94	-21,5 kHz	-22,9 kHz	1,37 kHz

Tabelle 4.5: NMR-Messungen zur chemischen Verschiebung der Fluor-Präparate

Mit Hilfe dieser Werte lässt sich die chemische Verschiebung berechnen. Sie ist gegeben durch:

$$\frac{\partial}{ppm} = \frac{(\nu_{Probe} - \nu_{Referenz})/Hz}{\nu_{Referenz}/MHz} \quad (6.8)$$

Als Referenz wurde dabei stets der erste Peak gewählt, so dass sich die chemische Verschiebung des zweiten zu den in Tabelle 4.6 aufgetragenen Werten ergibt. Die erhaltenen Werte sind dabei unabhängig von der jeweiligen Feldstärke. Zwar erhält sich der in Tabelle 4.5 dargestellte absolute Abstand Δ der Peaks, jedoch steigt auch die Anregungsfrequenz der Referenzprobe proportional dazu.

Probe	chemische Verschiebung des 2.Peaks
FC-43	32 ppm
	43,18 ppm
FC-70	44 ppm
FC-770	14 ppm
HT-110	67 ppm

Tabelle 4.6: chemische Verschiebung der unterschiedlichen Fluor-Präparate

Die chemische Verschiebung kommt auch bei Flüssigkeiten vor, die primär Protonen enthalten. Bei diesen Stoffen ist sie aber sehr gering und es wird eine optimale Magnetfeldhomogenität vorausgesetzt, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Für das allgemeine Physikstudium und vor allem für das F-Praktikum reicht es vollkommen, wenn die Methode zur Berechnung der chemischen Verschiebung mit Hilfe der FFT anhand von Fluorkernen verstanden wird. Die Oszilloskopbilder der restlichen Stoffe können in [WIESCHE, 2009] eingesehen werden.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Vorbereitung

Folgende Themen sollten vorbereitend auf den Versuch bearbeitet worden sein. In den Klammern stehen mögliche Hilfen aus der Literatur.

- Zeeman-Aufspaltung (1,2,5,6)
- Larmorfrequenz (2,3,4,5,6)
- Kernspin und magnetisches Moment (2,3,4,5,6)
- Unterschiede zwischen der gepulsten und cw-NMR Methode
- Magnetisierung des Kernspins in magnetischen Feldern (3,5,6)
- Bloch Gleichungen (5,6)
- Funktionsweise der NMR Spektroskopie (3,4,5,6)
- Chemische Verschiebung (2)
- Fast Fourier Transformation (FFT) (3)

Einige wichtige Fragen, die Sie nach der Vorbereitung auf diesen Versuch beantwortet können sollten:

- Wie wird die Larmorfrequenz ausgerechnet und wie unterscheidet sie sich bei Protonen und Fluorkernen?
- Was unterscheidet die gepulste NMR Methode von der cw-NMR Methode?
- Wie sieht die Magnetisierung nach einem 90° Puls, 180° Puls und bei den möglichen Kombinationen aus?
- Was beschreiben die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 ?
- Leiten Sie die Formel, die den Relaxationsprozess nach einem 180° Puls, beschreibt her (siehe Abb.: 4.5?
- Bezugnehmend auf die vorhergehende Frage, wie wird aus τ_0 ($M_z(\tau_0) = 0$) nach einem 180° Puls T_1 bestimmt?
- Was ist der Unterschied zwischen der Carr-Purcell Methode und der Meiboom-Gill Methode zur Messung von T_2 ?
- Was ist chemische Verschiebung und wie kann sie analysiert werden?

5.2 Literatur

In dieser Versuchsanleitung sind alle wichtigen Punkte angesprochen, für weitere Informationen und tieferes Studium wird auf das Literaturverzeichnis am Ende verwiesen.

6 Aufgabenstellung

6.0.1 Aufgabe 1: Grundeinstellungen testen und Justierung mit der Pickup Spule

Die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Grundeinstellungen müssen eingestellt werden. Mit diesen Einstellungen kann der Schwingkreis im Magneten mit Hilfe der Pickup Spule justiert werden.

Sowohl für diese Messung mit der Pickup Spule als auch für alle anderen Messungen sollte die Probe immer genau so aussehen, wie es in Abb. 6.1 dargestellt ist. Der Gummiring, der verhindert, dass die Probe zu weit in den Magneten hineingesteckt wird, ist 36 mm von der Mitte der Probe entfernt anzubringen. Dies sollte bei jeder Messung vorher geprüft werden, da sonst systematische Fehler auftreten können. Des Weiteren sollte die Probe bis auf 5 mm gefällt werden, was in der Regel schon vorbereitet ist.

Wenn der Gummiring an der Pickup Spule also auf 36 mm platziert worden ist und die Pickup Spule mit dem Oszilloskopen verbunden ist, kann die Frequenz für die jeweiligen Kerne am Synthesizer eingestellt werden. Da zuerst mit leichtem Mineralöl gearbeitet wird, muss 21,6 MHz eingestellt werden. Des Weiteren wird im Pulse Programmer die Länge des ersten Pulses (A_{len}) auf 2,5 μ sec eingestellt, die Periode P auf 100 ms und N auf 0. Die restlichen Einstellungen können so gelassen werden. Mit Hilfe der Kondensatoren sollte ein Signal von einer Amplitude von über 30 V erreicht werden können.

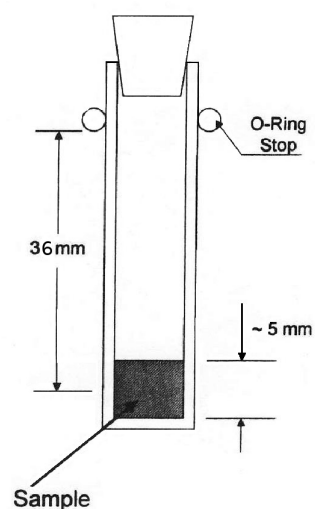


Abbildung 6.1: Skizze der Probe

6.0.2 Aufgabe

2: Erzeugung eines maximalen FID

Vor der Messung muss sichergestellt sein, dass die Temperatur am Permanentmagneten konstant gehalten wird. Dazu gibt es am PS2-Controller ein Bereich mit zwei LEDs, zwei Drehknöpfen und zwei Schaltern. Die Schalter sollen immer wenn das Gerät nicht benutzt wird auf open stehen. Wenn die LEDs leuchten, muss mit Hilfe der Drehknöpfe die Temperatur variiert werden. Leuchtet die LED grün, muss links herum gedreht werden, wenn die LED rot leuchtet rechts herum. Die Einstellung ist optimal, wenn die LED „grau“ ist, also nicht leuchtet. Diese Temperatur verändert sich mit der Zeit. Darum ist es nötig, die LED mehrfach auf „grau“ einzustellen, bevor der Schalter auf close gestellt werden kann. Mit dieser Einstellung wird die Temperatur über einen großen Zeitraum konstant gehalten. Die Messungen können durchgeführt werden.

Als Probe kann mit leichtem Mineralöl angefangen werden. Diese wird an den vorgesehenen Platz im Magneten gesteckt. Auf dem großen Oszilloskopen kann nun ein Signal gesehen werden. Dieses Signal wird erst durch Veränderung der verschiedenen Variablen am Mainframe maximiert. Es soll herausgestellt werden, was die einzelnen Variablen für einen Einfluss haben (siehe auch Kap. 4.4).

Wenn ein maximales FID Signal aufgenommen worden ist, wird dieses noch durch die Magnetfeldgradienten X, Y, Z und Z^2 optimiert.

6.0.3 Aufgabe 3: Justierung mit einem 180° Puls

Ein 180° Puls ist in etwa doppelt so lang wie ein 90° Puls. Ihm folgt demnach kein FID, da er die Spins nur in der z-Richtung invertiert. Wenn die Amplituden den doppelten Wert des 90° Pulses eingestellt wird, ist es nicht wahrscheinlich, dass ein sauberer 180° erzeugt wird. Durch leichtes variieren der Amplituden und auch der Frequenz F wird ein möglichst minimales FID erzeugt. Durch die Kondensatoren des Schwingkreises kann dieses FID weiter minimiert werden. Dies fordert Feingefühl und einige Zeit, doch wenn ein fast perfekter 180° Puls erzeugt werden kann, ist das Spektrometer optimal für die Messung der Relaxationszeiten eingestellt.

6.0.4 Aufgabe 4: Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1

Die Spin-Gitter Relaxationszeit wird durch die folgende Abfolge von Pulsen bestimmt. Nach einem 180° Puls wird nach einer Zeit τ ein 90° Puls erzeugt. Die Amplitude des FID Signals, das dem 90° Puls folgt, ist proportional zu der Magnetisierung in z-Richtung vor dem Puls M_z . Diese Amplitude wird für verschiedene τ gemessen. Die erwartete Kurve fällt erst (fast) linear auf 0 V und nähert sich dann exponentiell der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht M_0 an. Die Zeit τ_0 , bei der das Signal 0 V erreicht, kann für die Abschätzung von T_1 und für die Periodendauer benutzt werden.

Wenn Sie T_1 für τ_0 abgeschätzt haben, nehmen Sie eine Messreihe der z-Magnetisierung für verschiedene τ auf und fitten eine entsprechende Exponentialfunktion zur genauen Bestimmung von T_1 an (Zuhause).

T_1 wird für leichtes Mineralöl und einer vom Betreuer bereitgestellten Probe bestimmt.

6.0.5 Aufgabe 5: Messung von der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 mit der Spin-Echo Methode

Die Spin-Spin Relaxationszeit wird mit Hilfe eines 90° Pulses ausgerechnet, dem nach der Zeit τ ein 180° Puls folgt. Diesem 180° Puls folgt wiederum nach der Zeit τ ein Spin Echo. Die maximale Amplitude dieses Echos ist proportional mit der transversalen Magnetisierung M_{xy} vor dem 180° Puls. Mit Hilfe einer Messreihe, welche die Größe des Echos in Abhängigkeit von 2τ darstellt, kann durch Kurvenanpassung T_2 bestimmt werden:

T_2 wird mit dieser Methode für leichtes Mineralöl und einer weiteren vom Betreuer bereitgestellten Probe bestimmt.

6.0.6 Aufgabe 6: Messung von der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 mit der Meiboom-Gill Methode

Eine weitere Methode, um T_2 zu berechnen, ist die Meiboom-Gill Methode, bei der mehrere 180° Pulse einem 90° Puls folgen. Die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen ist mit τ gegeben. Diese Methode hat den Vorteil, dass nur eine Messung durchgeführt werden muss, und dass aus den Maximalwerten und 2τ T_2 bestimmt werden kann. Der Schalter MG steht bei dieser Methode auf on. Wenn er auf off steht, wird die „Mehrfachpulssequenz“ mit der Carr-Purcell Methode gemessen, die weniger genau ist.

T_2 soll mit dieser Methode für leichtes Mineralöl und einer weiteren vom Betreuer bereitgestellten Probe bestimmt werden. Wie kommen die unterschiedlichen Werte für T_2 zustande?

6.0.7 Aufgabe 7: Messung der chemischen Verschiebung

Für die letzte Messreihe werden Fluorkerne in das Magnetfeld gebracht. Da sie eine andere Larmorfrequenz als Protonen aufweisen, müssen die Aufgabe 1 und Aufgabe 2 mit der Resonanzfrequenz

für Fluorkerne durchgeführt werden.

Das FID bei Fluorkernen sieht unterschiedlich zu den FID bei Protonen aus und kann nicht als exponentieller Abfall beschrieben werden.

Um die chemische Verschiebung zu analysieren, kann sich die FFT des Signals angeschaut werden. Für die FFT ist es nötig, dass die Resonanzfrequenz am Spektrometer nicht die genaue Resonanzfrequenz der Fluorkerne ist. Warum? Die Frequenz F wird also am Synthesizer leicht verstellt. Die FFT muss nicht per Hand oder mit dem Computer durchgeführt werden, sondern das Oszilloskop erledigt dies. Dazu wird als Referenzsignal am Oszilloskop das FID-Signal der Probe ausgewählt (I oder Q nicht die Einhüllende) und unter der *math*-Einstellung die FFT ausgewählt. Speichern Sie die FID-Signale, welche Sie zuhause genauer analysieren.

Da keine Referenzprobe mit eingemischt ist wird die chemische Verschiebung zum stärksten Peak nach der Formel 6.8 angegeben. Beachten Sie, dass die absolute Frequenz der Frequenz des HF-Generators plus¹ oder minus² der Peakfrequenz³ ist.

Die chemische Verschiebung kann für alle vier vorliegenden Stoffe ermittelt werden.

Speichern Sie möglichst viele Messreihen und Hardcopies des Oszilloskops. Die in der Anleitung angegebenen Ergebnisse sind nicht als absolut richtig anzusehen, da die Pulslängen von der Füllmenge, dem Magnetfeld (siehe Permanentmagnet) und der Feinabstimmung des Schwingkreises abhängen.

¹Larmorfrequenz Größer als Anregungsfrequenz

²Larmorfrequenz kleiner als Anregungsfrequenz

³Peakposition nach Fouriertransformation

Literaturverzeichnis

- [A., 1992] A., SCHATZ G. / WEIDINGER (1992). *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart.
- [BETHGE, 2008] BETHGE, K. ; WALTER, G. ; WIEDEMANN B. (2008). *Kernphysik*. Springer, Berlin.
- [DEMTRÖDER, 2005a] DEMTRÖDER, W. (2005a). *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*. Springer Verlag, Berlin.
- [DEMTRÖDER, 2005b] DEMTRÖDER, W. (2005b). *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper*. Springer Verlag, Berlin.
- [DEMTRÖDER, 2005c] DEMTRÖDER, W. (2005c). *Experimentalphysik 4 - Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. Springer Verlag, Heidelberg.
- [FRIEBOLIN, 2006] FRIEBOLIN, H. (2006). *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [HAHN, 1950] HAHN, E.L. (1950). *Spin echoes*. Phys. Rev. 80, 580-594.
- [HARRIS, 1986] HARRIS, R. K. (1986). *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Pitman Publishing Limited, Avon.
- [HESS, 2005] HESS, CH. (2005). *Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets*. Diplomarbeit, RUB Bochum.
- [HESSE, 2002] HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH B. (2002). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart.
- [KAMMER, 2009] KAMMER, D. (2009). *Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets*. Masterarbeit, RUB Bochum.
- [KEELER, 2006] KEELER, J. (2006). *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley, Chippenharn.
- [VON KEUDELL, 2006] KEUDELL, A. VON (2006). *Vorlesungsskript Physik I*. RUB, Bochum.
- [SLICHTER, 1990] SLICHTER, C.P. (1990). *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- [TEACH-SPIN, 2009] TEACH-SPIN (2009). *Instructor's Manual*. Teach Spin, INC., Buffalo.
- [WIESCHE, 2009] WIESCHE, D. (2009). *Aufbau eines Versuches zur gepulsten und cw-NMR Spektroskopie*. Bachelorarbeit, RUB Bochum.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung zum magnetischen Moment	6
2.2	Präzession des Kernmoments	7
2.3	Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens, zum Beispiel ein Proton ($\Delta U \hat{=} \Delta E$, $\omega_0 \hat{=} \omega_L$)	8
2.4	Magnetisierung gegen die Zeit aufgetragen	9
2.5	Das rotierende Koordinatensystem	11
2.6	Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau	12
2.7	Links ist der 90° Puls und rechts ist der nachfolgende freie Induktionszerfall skizziert	13
2.8	90° + 180° Sequenz	14
2.9	Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem	14
3.1	Bild des Versuchsaufbau	16
3.2	Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau	16
3.3	a) Vergrößerung des Schaltplans b) Receiver Input ohne RF-Puls c) Receiver Input mit Puls	18
3.4	Schwingkreisdiagramm mit den Koppel- und Abstimmkondensatoren und der Probenspule	19
3.5	Definition der Achsen	20
4.1	Skizze der Probe	23
4.2	Signal der Pickup Spule	23
4.3	Leichtes Mineralöl - FID und Einhüllende nach 90° Puls	24
4.4	Leichtes Mineralöl - 180° Puls (FID und Einhüllende)	25
4.5	schwarz: z-Magnetisierung nach 180° Puls, rot: Amplitude des FID	26
4.6	Leichtes Mineralöl - FID-Maxima gegen die Zeit aufgetragen	27
4.7	Leichtes Mineralöl - Bild des Oszilloskopen Spin Echo Methode	28
4.8	Leichtes Mineralöl - T_2 mit der Spin Echo Methode	28
4.9	Spin-Spin Relaxationszeiten mit der SE-Methode	29
4.10	Leichtes Mineralöl - MG Methode MG on	30
4.11	Leichtes Mineralöl - MG Methode MG off	30
4.12	Leichtes Mineralöl - T_2 mit der MG-Methode	30
4.13	FC-43 FID Signal	31
4.14	FC-43 Einhüllendes Signal	31
4.15	FC-43 FFT Kurve	32
6.1	Skizze der Probe	35