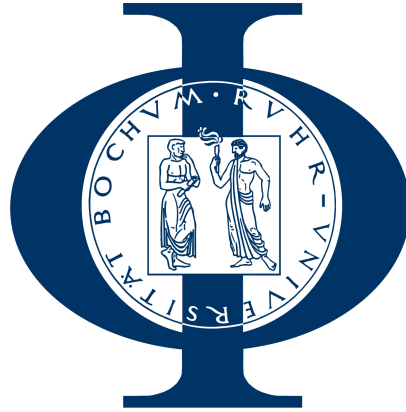


RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
FAKULTÄT FÜR PHYSIK UND ASTRONOMIE



F-Praktikum
306 – NMR
Versuchsprotokoll

Betreuer: Dr. Reicherz

Inhaltsverzeichnis

1. Bemerkung	4
2. Einleitung	4
3. Physikalische Grundlagen	5
3.1. Der Kernspin	5
3.2. Das magnetische Moment	5
3.3. Präzession von Kernenmomenten in Magnetfeldern	6
3.4. Der Zeeman-Effekt	7
3.5. Magnetisierung	8
3.5.1. Im thermischen Gleichgewicht	8
3.5.2. Bloch-Gleichungen	9
3.6. Gepulste NMR-Methode	10
3.7. Die Chemische Verschiebung	11
4. Versuchsaufbau	12
4.1. Receiver	12
4.2. Synthesizer	13
4.3. Pulse Programmer	13
4.4. Schwingkreis	13
4.5. Magnete	14
5. Versuchsdurchführung	15
5.1. Pickup-Probe	15
5.2. FID and 90°-Puls	15
5.3. 180°-Puls	15
5.4. Spin-Gitter-Relaxation	16
5.5. Spin-Spin-Relaxation über Spin-Echo	17
5.6. Spin-Spin-Relaxation über Meiboom-Gill	18
5.7. Chemische Verschiebung	19
6. Auswertung	20
6.1. Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1	20
6.1.1. Leichtes Mineralöl	20
6.1.2. Biskin Öl	21
6.2. Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 über das Spin-Echo	23
6.2.1. Leichtes Mineralöl	23
6.2.2. Biskin Öl	24

6.3. Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 mit Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methoden	25
6.3.1. Leichtes Mineralöl	25
6.3.2. Biskin Öl	27
6.4. Bestimmung der Chemischen Verschiebung von verschiedenen Flourverbindungen	28
7. Diskussion und Fazit	30
A. Anhang	32
A.1. FFT Diagramme verschiedener Flourverbindungen	32
Literaturverzeichnis	36

1. Bemerkung

Die wichtigsten Anmerkungen zum Protokoll von Dr.Reicherz waren:

- Einheit von (15) und (16)
- Chemische Verschiebung: Weil die Anregungsfrequenz über der Larmor-Frequenz liegt muss $F - \nu_{Ref}$ statt $F + \nu_{Ref}$ in Gleichung (56) gerechnet werden

2. Einleitung

Ziel dieses Versuchs ist es die Magnetisierung von Atomkernen genauer zu untersuchen. Dazu wird die NMR Spektroskopie, insbesondere die gepulsten NMR Spektroskopie, verwendet.

In einem äußeren Magnetfeld erhalten Kerne eine Magnetisierung M , die sich in eine transversale (zum Magnetfeld parallele) Magnetisierung M_{xy} und eine longitudinale Magnetisierung M_z aufteilen lässt. Wird diese Magnetisierung ausgelenkt, so kehrt sie nach einer für die Kernart charakteristischen Zeit zurück in ihre Ruhelage. Man spricht von der Relaxation. Man definiert sich eine longitudinale Relaxationszeit T_1 und eine transversale Relaxationszeit T_2 , die es in diesem Versuch, unter anderem, zu bestimmen gilt.

Dazu wird in der pNMR Spektroskopie (pulsed Nuclear Magnetic Resonance) durch ein gepulstes Magnetfeld eine Relaxation erzwungen und durch einen induzierten Strom gemessen. Dieses Verfahren ist heutzutage das Standardverfahren für derartige Versuche und wird auch in der Medizin zur Bildgebung verwendet.

3. Physikalische Grundlagen

3.1. Der Kernspin

Als Kernspin wird eine quantenmechanische Eigenschaft von Kernen bezeichnet, die kein klassisches Analogon besitzt. Er entspricht einem Gesamtdrehimpuls, welcher sich als Summe aus Bahndrehimpuls \vec{l} und Spin \vec{s}

$$\vec{I} = \sum_i \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (1)$$

zusammensetzt. Kategorisiert wird er durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j , die die Länge des Impulsvektors sowie die Magnetquantenzahl m_j , die die Orientierung zu einer - vom Umfeld abhängig - festgelegten Achse angibt. Die beiden Quantenzahlen stehen definitionsgemäß in direkter Verbindung zu den Eigenwerten des Quadrats des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{J}^2 und der z-Komponente des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{J}_z :

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

$$\hat{J}_z |j, m_j\rangle = \hbar m_j |j, m_j\rangle \quad (3)$$

Die Quantenzahl j gibt folgende Bedingung für die Quantenzahl m_j :

$$-j \leq m_j \leq j, \quad \Delta m_j = 1. \quad (4)$$

3.2. Das magnetische Moment

Betrachten wir zunächst das Bohr'sche Atommodell:

Beispielsweise beim H-Atom kreist ein Elektron um den Atomkern herum und bildet somit mit seiner Ladung einen Linienstrom. Dies führt zu einem klassischen magnetischen Moment $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$, oder allgemeiner: Mit einem magnetischen Moment geht auch ein Drehimpuls einher.

Quantenmechanisch ist das magnetische Moment zwar abstrakt, aber es erweist sich dennoch als nützlich dieses in direkte Verbindung mit dem Drehimpuls zu bringen. Es ergibt sich jedoch ein weiterer Faktor für Elektronen:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} = -g_s \frac{\mu_b}{\hbar} \vec{s}, \quad (5)$$

wobei das Bohr'sche Magneton $\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e}$ als Konstante definiert wird. Neu ist der sog. gyromagnetische Faktor g . Er wird experimentell bestimmt und gibt das Verhältnis zum klassisch erwarteten magnetischen Moment an.

Auch für Kerne wird somit ein magnetisches Kernmoment in Abhängigkeit vom Kernspin definiert:

$$\vec{\mu}_i = -g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I}, \quad (6)$$

mit dem Kernmagneton μ_N , das durch den Massenunterschied der Teilchen einen ca. 2.000 mal kleineren Wert als μ_b hat. Dabei trägt überraschenderweise auch das Neutron ein magnetisches Moment, obwohl es keine Ladung hat. Dies ist auf die magnetischen Momente der Quarks, aus welchen das Neutron besteht, zurückzuführen.

Weiter definiert man sich das gyromagnetische Verhältnis

$$\gamma_I = \frac{g\mu_I}{\hbar}. \quad (7)$$

Es ist für verschiedene Kerne unterschiedlich groß und wird in diesem Versuch näher untersucht.

3.3. Präzession von Kernenmomenten in Magnetfeldern

Nun wird über die Kerne ein Magnetfeld angelegt, das eine Kraft auf deren magnetisches Moment ausübt. Es ergibt sich klassisch ein Drehmoment nach

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (8)$$

Nun können (6) und (7) zusammengefügt werden:

$$\vec{\mu}_I = \gamma_I \vec{I}. \quad (9)$$

Als nächstes kann die Gleichung einmal nach der Zeit abgeleitet und das Drehmoment aus (8) für die Änderung des Drehimpulses eingesetzt werden. Es ergibt sich

$$\dot{\vec{\mu}}_I = \gamma_I (\vec{\mu}_I \times \vec{B}), \quad (10)$$

also eine Präzessionsbewegung von $\vec{\mu}$ um den Vektor des Magnetfeldes \vec{B} .

Aus (8) ergibt sich der Betrag

$$|\vec{T}| = |\vec{\mu}_I \times \vec{B}| = \mu_I B \sin \vartheta \quad (11)$$

und allgemein

$$|\vec{T}| = |\dot{\vec{I}}| = \frac{d\vec{I}}{dt} = I \sin \vartheta \frac{d\varphi}{dt}. \quad (12)$$

Zusammenfügen von (11) und (12), mit der Definition der Präzessionsfrequenz der Spins, der Larmor-Frequenz

$$\omega_L := \frac{d\varphi}{dt}, \quad (13)$$

führt uns zu einer Bedingung für die magnetische Kernresonanz:

$$\omega_L = \frac{|\vec{\mu}_I|}{|\vec{I}|} B = \gamma_I B, \quad (14)$$

wobei Gleichung (9) im letzten Schritt verwendet wurde.

Beispiele für spezielle gyromagnetische Verhältnisse sind [1]

$$\gamma_{Proton} = 267,5 \frac{\text{MHz}}{T} \quad (15)$$

$$\gamma_{Flour} = 251,7 \frac{\text{MHz}}{T}. \quad (16)$$

3.4. Der Zeeman-Effekt

Aufgrund dieses Effekts spaltet sich das Linienspektrum geladener Teilchen in mehr Linien auf, als zunächst erwartet. Die Aufspaltung ist abhängig von der Quantenzahl m . So ergibt sich für die verwendeten Wasserstoff- und Flourkerne mit einem Kernspin von $m_j = \pm \frac{1}{2}$ jeweils eine Aufteilung in 2 Linien. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt. Zwischen den

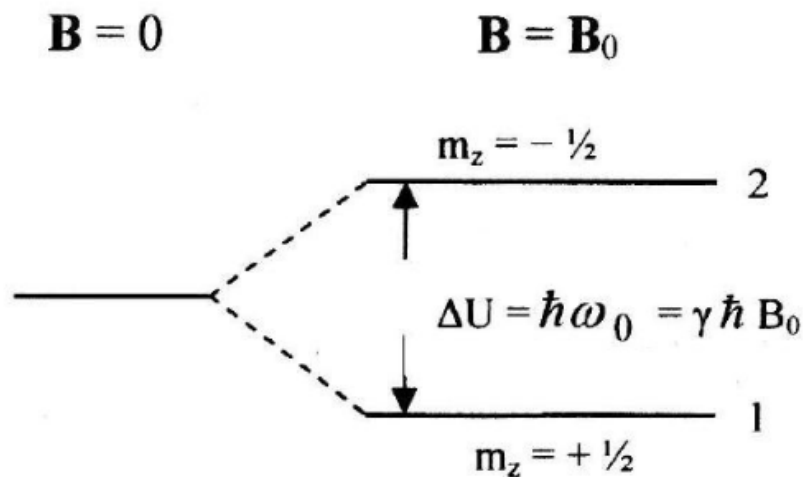


Abbildung 1: Zeeman-Aufspaltung der Niveaus eines Teilchens mit Spin $\frac{1}{2}$. Bildquelle: [1]

beiden Energie-Niveaus ist eine Differenz von

$$\Delta E = \hbar \omega_L = \gamma_I \hbar B. \quad (17)$$

3.5. Magnetisierung

Zunächst wird die Magnetisierung vieler Atomkerne als Summe aller magnetischen Kernmomente definiert:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (18)$$

3.5.1. Im thermischen Gleichgewicht

Wird über eine Probe aus Atomkernen ein Magnetfeld angelegt, so bildet sich im thermischen Gleichgewicht eine Boltzmannverteilung

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{\hbar\omega_L}{k_B T}} \quad (19)$$

der beiden Zustände Z_1 und Z_2 bei der Temperatur T .

Es stellt sich die Magnetisierung

$$M_z = (N_1 - N_2)\mu \quad (20)$$

ein, da sie sich in Ruhelage nur parallel oder antiparallel zum Magnetfeld (hier in z-Richtung) bildet.

Die Magnetisierung pro Volumen für $N = N_1 + N_2$ Spins ergibt sich zu

$$M_0 = N\mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \approx N \frac{\mu^2 B}{k_B T}, \quad (21)$$

wobei im letzten Schritt die Reihenentwicklung für den Fall $\mu B \ll E_{therm}$ verwendet wurde. Es ist zu erwähnen, dass sich die Magnetisierung nicht instantan, sondern, von der Kernart abhängig, meist exponentiell mit der Zeit einstellt. Das Eintreten der Magnetisierung wird durch die Differentialgleichung

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (22)$$

beschrieben. Die Zeit T_1 ist die sog. Spin-Gitter Relaxationszeit, sie ist stoffabhängig und gibt eine charakteristische Kenngröße für die Präzession der Spins in der x-y-Ebene, die durch Zusammenführen der Gleichungen (10) und (18)

$$\dot{\vec{M}} = \gamma_I (\vec{M} \times \vec{B}) \quad (23)$$

zu sehen ist. Lösen der Differentialgleichung (22) für eine Probe, über die ein Magnetfeld gelegt wird ergibt

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}). \quad (24)$$

3.5.2. Bloch-Gleichungen

In Abschnitt 3.5.1 wurde bereits die longitudinale Relaxation erklärt. Wird die Magnetisierung durch eine äußere Kraft ausgelenkt, so findet eine Relaxation statt und die Magnetisierung geht zurück in die Ruhelage. Die charakteristische Zeit für die transversale Präzession der Spins bei diesem Vorgang ist die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 . Die Relaxation wird durch die folgenden Differentialgleichungen beschrieben:

$$\dot{M}_z = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}; \quad \dot{M}_x = -\frac{M_x(t)}{T_2}; \quad \dot{M}_y = -\frac{M_y(t)}{T_2}. \quad (25)$$

Betrachten wir nun ein Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} in z-Richtung, das die Auslenkung der Magnetisierung verursacht:

$$\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos \omega t. \quad (26)$$

Nach Transformation in ein mit ω_L rotierendes Bezugssystem und Vernachlässigung der mit $-\omega_L$ rotierenden Komponente, ergeben sich die Bloch-Gleichungen [1]:

$$\dot{M}_x^* = (\gamma_I B_0 - \omega) M_y^* - \frac{M_x^*}{T_2} \quad (27)$$

$$\dot{M}_y^* = -(\gamma_I B_0 - \omega) M_x^* + \gamma_I B_1 M_z^* - \frac{M_y^*}{T_2} \quad (28)$$

$$\dot{M}_z^* = \underbrace{\quad}_{\text{Präzession um rotierende Magnetisierung } M^*} \underbrace{-\gamma_I B_1 M_y^*}_{\text{Bewegung um } x^*\text{-Achse}} - \underbrace{\frac{M_z^* - M_0}{T_1}}_{\text{Relaxation}} \quad (29)$$

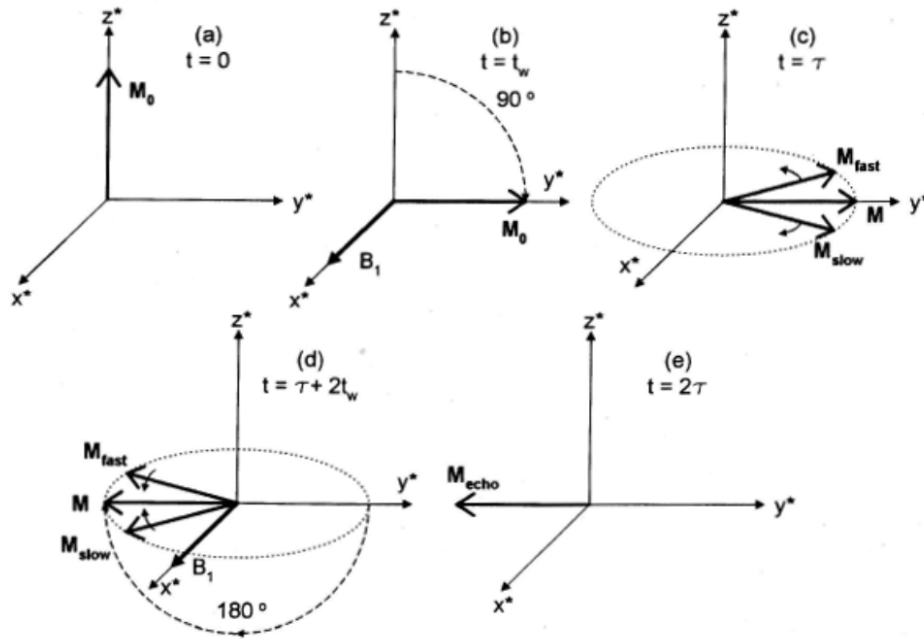


Abbildung 4: Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem. (a) Ruhelage; (b) 90° Puls; (c) Präzession in x^* - y^* -Ebene; (d) 180° Puls; (e) Bündelung der einzelnen Magnetisierungen und Spin-Echo, sobald M wieder in Phase ist.

Bildquelle: [1]

3.7. Die Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung kann Ursache dafür sein, dass gleiche Atome an unterschiedlichen Stellen auch unterschiedliche Larmor-Frequenzen haben.

Bei größeren Molekülen können Elektronen partiell das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 abschirmen, wodurch unterschiedliche lokale Umgebungen in der chemischen Verbindung entstehen. Das unterschiedliche Magnetfeld führt somit zu unterschiedlichen Larmor-Frequenzen. Der Effekt ist bei Flourkernen am größten.

Mathematisch lässt sich die Verschiebung ∂ über

$$\partial = \frac{\nu_{Probe} - \nu_{Ref}}{\nu_{Ref}} \quad (30)$$

ausdrücken, wobei ν_{Probe} und ν_{Ref} die gemessene Larmor-Frequenz und eine Referenz-Frequenz sind. Als Referenz-Frequenz macht es Sinn eine der anderen Larmor-Frequenzen zu wählen.

Die übliche Einheit der chemischen Verschiebung ist in $ppm = 10^{-6}$.

4. Versuchsaufbau

In der Holzbox befindet sich der Magentaufbau, welcher eine HF-Spule, ein Permanentmagnet und die Probe enthält. Pulsgenerator und Receiver sind in einem Gehäuse untergebracht. Spule, Pulsgenerator und Receiver sind miteinander verschaltet. Die Spule ist zusätzlich Teil eines Schwingkreises, dessen Kondensatoren zur Optimierung der Resonanzfrequenz einstellbar sind. Die Messdaten werden mit einem Oszilloskop digital aufgezeichnet und lassen sich auf einem USB-Stick sichern.

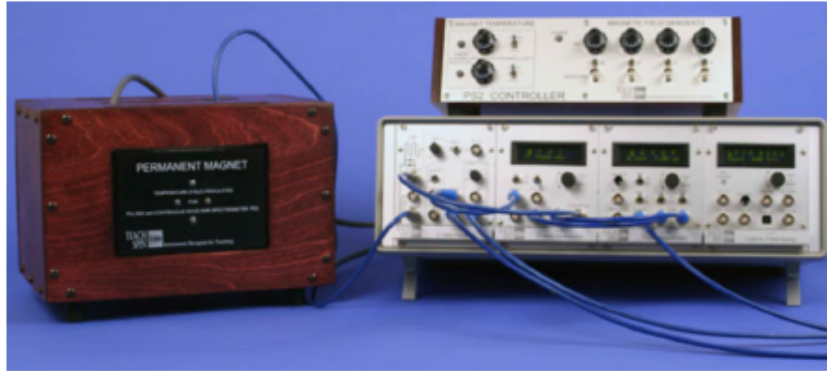


Abbildung 5: Versuchsaufbau. Bildquelle: [1]

4.1. Receiver

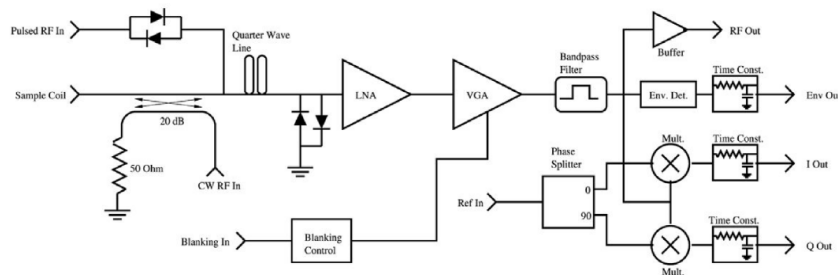


Abbildung 6: Blockdiagramm des Receivers. Bildquelle: [1]

Der Receiver verstärkt und manipuliert das Signal der Probe so, dass man es auf dem Oszilloskop abgreifen kann.

Zunächst wird das Signal der Probe nach einem Puls mit einem *low noise amplifier* (LNA) um ca. 20 dB verstärkt und dann an einen *variable gain amplifier* weitergegeben, dessen Verstärkung von 0 bis 80 dB einstellbar ist. Anschließend werden uninteressante Frequenzen, welche sich nicht im Bereich der Larmor-Frequenz von Protonen (ca. 24,6 Mhz, Kippschalter auf **p**) oder von Fluor (ca. 20,3 MHz, Kippschalter auf **f**) befinden, mit Hilfe eines Bandpassfilters herausgefiltert. Nach einer Zeitverzögerung (Buffer) wird das Signal am RF-Out ausgegeben.

Der Envelope-Out Ausgang liefert die Einhüllende des Signals, ein „envelope detector“ klappt die negativen Werte des Wechselstroms in positive Werte um. Die I- und Q-Out Ausgänge stellen eine Schwebung zwischen dem multiplizierten Signal mit der Referenzfrequenz Ref In und Differenzfrequenz der beiden Signale her. Mithilfe der Schwebung lässt sich das Zerfallsverhalten der Magnetisierung beobachten bzw. kann man aufgrund der viel niedrigeren Frequenz (kHz Bereich) diese mit wenig Aufwand hinreichend digital auflösen. Die in der Abbildung zu sehenden gekreuzten Diodenpaare (backto-back Diode) sind mit dem Receiver verbunden, um zwischen Puls- und Messbetrieb zu schalten. Die eingezeichneten Diodenpaare stehen symbolisch für mehrere Diodenpaare mit verschiedenen Eigenschaften, sodass der LNA im Pulsbetrieb vor zu hohen Spannungen geschützt wird. In Durchlassrichtung haben die Dioden eine ausreichend hohe Schwellenspannung, welche es der induzierte Spannung des präzedierenden magnetischen Moments weder zulässt zum Puls Generator (RF in) noch zur Erdung vor dem LNA zu gelangen. Wenn ein Puls eingestrahlt wird, so passiert das Wechselstromsignal je nach Phase jeweils eine der Dioden am RF in, ein Teil läuft zur Spule und ein Teil läuft zur LNA. Das Signalteil, welches zum LNA läuft, wird an der Erdung des anderen Diodenpaars mit einer Phasenverschiebung von 180° reflektiert. Somit läuft dieser Signalteil zwei mal durch das $\lambda/4$ -Kabel zur Spule. Dies führt zu einer konstruktiven Interferenz zwischen dem reflektierten und unreflektierten Signal. Wenn kein Puls anliegt, so gelangt das Signal nur zum LNA.

4.2. Synthesizer

Der Synthesizer generiert die eingeführten Radiofrequenzen. Die Frequenz kann von 1 MHz bis zu 30 MHz eingestellt werden, die Anregungsfrequenz von Protonen beträgt 21,6 MHz. Außerdem kann die relative Phase der Referenzsignals, die zum Receiver (Ref in) führt, eingestellt werden.

4.3. Pulse Programmer

Hier lassen sich die Eigenschaften des Pulses einstellen. Man kann den zeitlichen Abstand τ zwischen den Pulsen, die Länge des ersten Pulses A, die Länge des darauf folgenden Pulses B, die Anzahl N an Folge-Pulsen und die Periodendauer P des gesamt Durchlaufs variieren.

4.4. Schwingkreis

Dieser dient dazu, das Magnetfeld für die korrekte Larmor-Frequenz für das Proton herzustellen. Der Schwingkreis besteht aus einer Spule und mehreren Kondensatoren. Mit einem Teil der Kondensatoren (Tuning Capacitors) lässt sich die Resonanzfrequenz verändern, mit dem anderen Teil (Matching Capacitors) kann man die Impedanz anpassen,

sodass Reflektionen verhindert werden. Die Kapazität der Kondensatoren lässt sich mit zwei Schrauben variieren, diese müssen mit einem nichtmagnetischen Schraubenzieher bedient werden.

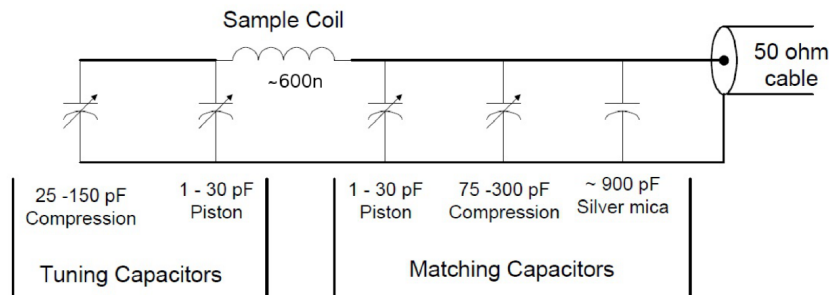


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Schwingkreises zur Erzeugung der Larmor-Frequenz. Bildquelle: [1]

4.5. Magnete

In der Holzbox befinden sich ein konstantes äußeres Magnetfeld und ein Hochfrequenzfeld entsprechend Abbildung 2. Um das Magnetfeld möglichst homogen zu halten, kann der x-,y-,z-, und z^2 -Gradient des konstanten Magnetfeldes angepasst werden.

5. Versuchsdurchführung

5.1. Pickup-Probe

Die Pickup-Probe ist eine kleine Spule, welche anstelle der eigentlich zu messenden Probe in die HF-Spule gebracht wird. Sie wird an das Oszilloskop angeschlossen. Anschließend wird das 21,6 MHz Signal über der Pickup-Probe gemessen. Durch vertun der Kondensatoren mithilfe des nichtmagnetischen Schraubenziehers wird versucht die Amplitude des Signals der Pickup-Probe zu maximieren und damit den Schwingkreis auf Resonanz einzustellen.

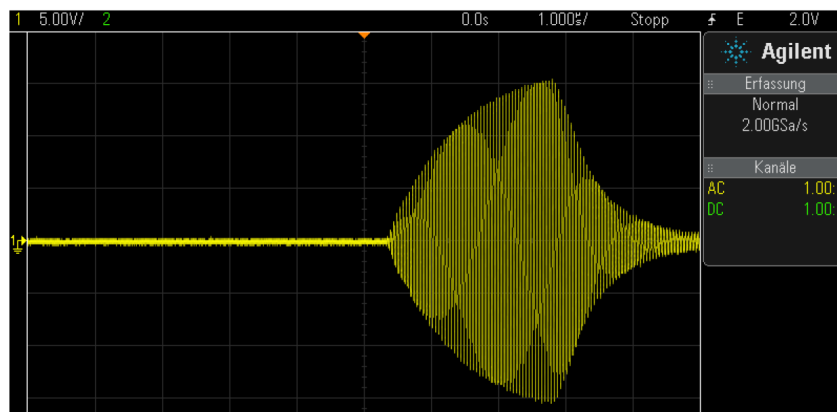


Abbildung 8: Signal der Pickup Probe. Bildquelle: [1]

5.2. FID and 90°-Puls

Zur korrekten Einstellung der Magnetfeldgradienten wird bereits eine Probe verwendet und deren Kernspinresonanz vermessen. Aus praktischen Gründen schaltet man den Envelope Out dazu. Ziel ist es, das Magnetfeld so einzustellen, dass möglichst viele Kerne eine ähnliche Flussdichte erfahren. Damit gäbe es eine maximale Magnetisierung der Probe, was sich in einer größtmöglichen Fläche unter der Einhüllenden des FID widerspiegelt. Die genauen Einstellungen für Maximierung der Fläche werden durch Ausprobieren ermittelt. Das Signal soll gut sichtbar auf dem Oszilloskop sein. Hier bei entspricht die Vergrößerung des Oszilloskops (Sweep-Auflösung) einem Bereich von 0,5 bis 1,0 ms pro Skalenteil. Die Frequenz des eingestrahnten Pulses wird ebenfalls so eingestellt, dass man den FID gut sieht. Durch Verstellung der Drehknöpfe der Magnetfeldgradienten lässt sich die Fläche unter der Einhüllenden Maximieren.

5.3. 180°-Puls

Bei einem 180° Puls kippt die Magnetisierung der $+z$ -Richtung in $-z$ -Richtung, es lässt sich sicher aber nur in der xy -Ebene eine Magnetisierung erfassen; das FID-Signal soll minimiert werden. Hierfür wird die Pulslänge bis zum kleinstmöglichem Signal variiert und

anschließend die Kondensatoren so eingestellt, dass das Signal weiter verkleinert wird. Jetzt kann wieder die Pulslängen-Einstellung für eine erneute Minimierung sorgen.

5.4. Spin-Gitter-Relaxation

Hier wird von einer vollständig relaxierten Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht ausgegangen. Zuerst wird mittels 180°-Puls die Magnetisierung von z auf -z umgeklappt. Es folgt nach variablen Zeit τ ein 90°-Puls, welcher den Spin um 90° umklappt. Direkt nach dem 90°-Puls ist also die vor dem 90°-Puls vorhandene Magnetisierung in z-Richtung messbar. Die Magnetisierung in z-Richtung wird durch (25) beschrieben:

$$\frac{dM_z(\tau)}{d\tau} = \frac{M_0 - M_z(\tau)}{T_1} \quad (31)$$

Mit der Substitution $M'_z = M_z(\tau) - M_0$ folgt

$$\frac{dM'_z(\tau)}{d\tau} = -\frac{M'_z(\tau)}{T_1} \quad (32)$$

und somit

$$M'_z(\tau) = M'_{z,0} \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\} \quad (33)$$

und nach Rücksubstitution

$$M_z(\tau) = (M_{z,0} - M_0) \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\} + M_0 \quad (34)$$

und mit $M_{z,0} = -M_0$

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \cdot \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\}\right) \quad (35)$$

Die gemessene Kurve zeigt uns allerdings nur positive Werte, also die Beträge der Magnetisierung. Die auf dieses Experiment angepasste Formel lautet folglich:

$$M_z(\tau) = M_0 \left|1 - 2 \cdot \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\}\right| \quad (36)$$

Es ist darauf zu achten, dass nach jedem Messvorgang das thermische Gleichgewicht wieder erreicht wird, um ein konstantes M_0 zu gewährleisten.

Messdaten können nun an (5.4) angefitet werden und T_1 bestimmt werden.

5.5. Spin-Spin-Relaxation über Spin-Echo

Da das Magnetfeld nicht perfekt homogen ist, haben nicht alle Kerne die exakt gleiche Larmor-Frequenz. Daher gibt es Kerne, welche schneller bzw. langsamer präzidieren. Dieses "Verschwimmen" der Magnetisierung kann mit dieser Methode umgangen werden. Hier wird ebenfalls eine relaxierte Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht angenommen. Ein 90° -Puls klappt die Magnetisierung in xy -Richtung, nach einer variablen Zeit τ wird ein 180° -Puls eingestrahlt. Da die Präzessionsrichtung unverändert bleibt, hebt der 180° -Puls den Unterschied in der Präzessionsgeschwindigkeit der einzelnen Kerne auf, welcher beim 90° -Puls vorhanden war. Die Magnetisierungen laufen also nach dem 180° -Puls wieder zusammen (siehe Abb.9) und man misst nach 2τ das Echo.

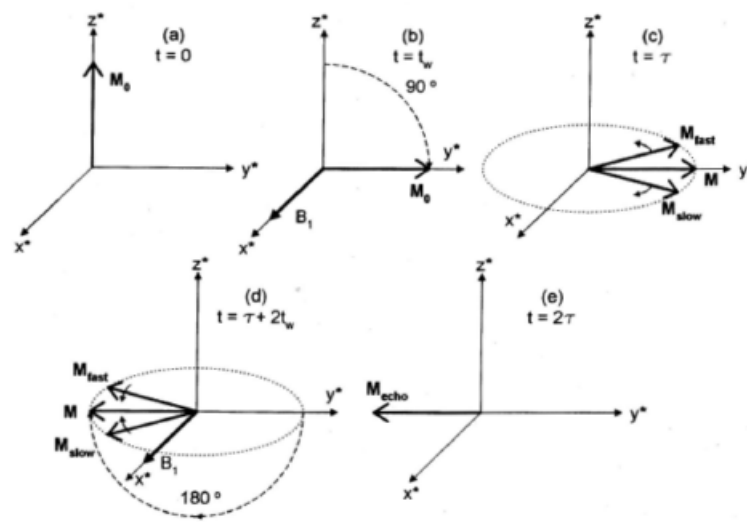


Abbildung 9: Spin-Echo Methode zur Messung von T_2 . Bildquelle: [1]

Nach (25) gilt:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2} \quad (37)$$

Das Echo wird nach 2τ gemessen, daraus folgt

$$M_{xy}(2\tau) = M_{xy,0} \exp \left\{ -\frac{2\tau}{T_2} \right\} \quad (38)$$

mit $M_{xy,0} = M_0$

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 \exp \left\{ -\frac{2\tau}{T_2} \right\} \quad (39)$$

T_2 lässt sich durch anfitten der Messwerte an (5.5) bestimmen.

5.6. Spin-Spin-Relaxation über Meiboom-Gill

Die Diffusion der Spins wird in der Spin-Echo-Methode nicht berücksichtigt. Die korrigierte Formel für M_{xy} lautet nach [2]:

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2}\right\} \exp\left\{-\left(\gamma_I \frac{\partial B}{\partial z}\right)^2 \frac{2}{3} D \tau^3\right\} \quad (40)$$

Wobei D die Diffusionskonstante bezeichnet. (40) führt bei großen Diffusionszeiten zu einem zu kleinem Wert für T_2 . Dieses Problem löst man, in dem nach dem 90° -Puls eine Sequenz von 180° -Pulsen in $\tau(2n + 1)$ Abständen eistrahlt, wobei 2τ klein im Vergleich zur Diffusionszeit der Spins sein muss. Hiermit wird eine Serie von Echos in 2τ Abständen erzeugt. Diese Methode wird Carr-Purcell-Methode(siehe Abb.10) genannt.

In Abb.10(a) fangen die Spins an durch den 90° -Puls in die xy -Ebene zu klappen. In Abb.10(b) verschimmt die Magnetisierung wegen der unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen der einzelnen Spins. Nach einer Zeit von τ folgt in Abb.10(c) ein 180° -Puls. Die Spins laufen in Abb.10(e) wieder zusammen und erzeugen ein Echo. Der Prozess wird in Abb.10 (f) bis (i) wiederholt.

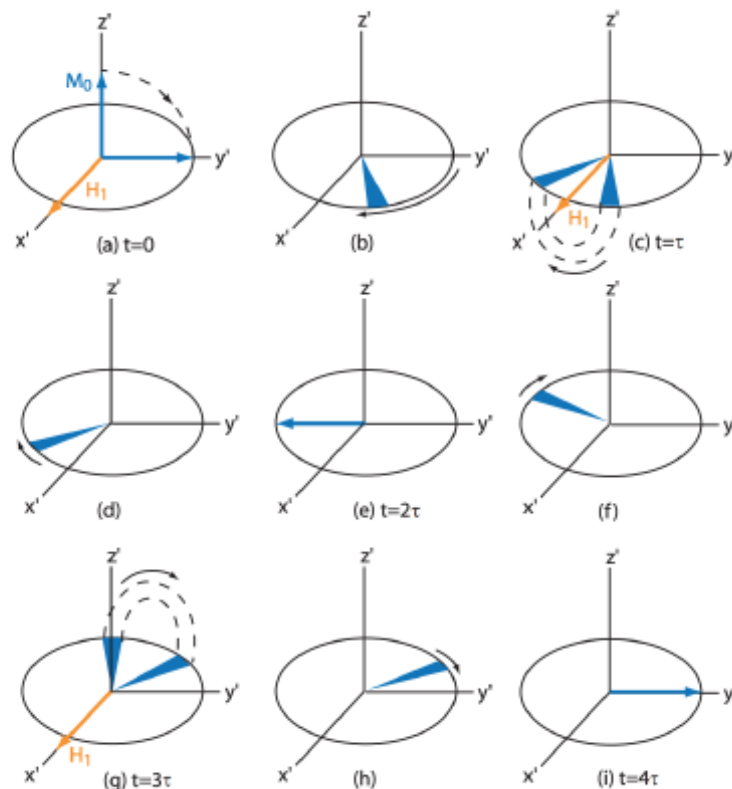


Abbildung 10: Carr-Purcell-Methode zur Messung von T_2 . Bildquelle: [2]

Der 180° -Puls bei der Carr-Purcell-Methode muss sehr genau sein, kleine Winkelabweichungen summieren sich über die Pulse nämlich auf. Praktischer ist es die Phase jedes

eingestrahnten 180° -Puls immer weiter um 90° zu verschieben (siehe Abb.11). So ist z.B. der erste und dritte Puls um π phasenverschoben und es heben sich die Ungenauigkeiten in dem 180° -Puls auf.

In Abb.11(a) fangen die Spins an durch den 90° -Puls in die xy -Ebene zu klappen. In Abb.11(b) fächert der die Magnetisierung auf. In Abb.11(c) wird die Magnetisierung umgeklappt und läuft in Abb.11(d) wieder zusammen, sodass ein Echo entsteht Abb.11(e). Wenn der Spin nicht exakt in der xy -Ebene liegt, akkumulieren die Fehler nicht wie bei der Car-Purcell-Methode.

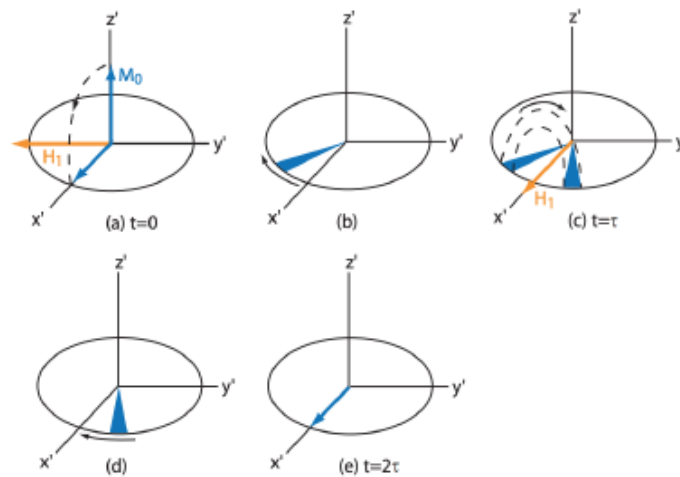


Abbildung 11: Meibomm-Gill-Methode zur Messung von T_2 . Bildquelle: [2]

5.7. Chemische Verschiebung

Anfänglich wird ein 90° -Puls eingestrahlt und das FID von Fluor gemessen. Im Oszilloskop wird auf das Signal der FFT-Algorithmus angewandt. Die chemische Verschiebung wird über (30) berechnet:

$$\partial_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (41)$$

Wobei ν_{Ref} die Frequenz des Peak mit der höchsten Intensität und ν_i die Frequenz des i -ten Peaks.

6. Auswertung

6.1. Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit T_1

6.1.1. Leichtes Mineralöl

Zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 wurde vor der Durchführung der eigentlichen Messung eine Messreihe aufgenommen, um eine grobe Schätzung der Relaxationszeit zu erhalten. Dazu wurde die Periode verringert, bis die Amplitude der gemessenen Spannung auf ca. $\frac{1}{3}$ ($\approx e^{-1}$) gefallen ist, sodass die dort verwendete Periodenlänge eine zu erwartende Größenordnung für die Spin-Gitter Relaxationszeit gibt. So ergibt sich als erste Abschätzung

$$T_{1,\frac{1}{3}} = 42ms. \quad (42)$$

Da die Probe nach $5T_1$ auf ca. 1% der ursprünglichen Magnetisierung zurückgekehrt ist, ist es üblich mindestens 5, besser aber 10 oder mehr, Periodendauern zwischen den Messungen abzuwarten. Eine Periodendauer von $P = 1s$ reicht somit eindeutig aus.

Für die eigentliche Messung wurden folgende Einstellungen verwendet:

Frequenz ν	Länge 1. Puls t_{180}	Länge 2. Puls t_{90}	Periodendauer P
21,63192 MHz	8,28 ms	4,14 ms	1 s

Tabelle 1: Messparameter zur Bestimmung von T_1 für leichtes Mineralöl

Hierbei wurde die Resonanzfrequenz mit der Pickup Probe eingestellt. Es wurde die induzierte Spannung nach einem 180° Puls und einem darauffolgenden 90° Puls gemessen, wobei Letzterer nur nötig ist, um in der xy-Ebene die Magnetisierung in z-Richtung unmittelbar vor dem Puls messen zu können.

Nun wird die Spin-Gitter Relaxationszeit mit Hilfe der Gleichung (24) abgeschätzt. Dazu ermittelt man den Wert τ_0 aus der Zeit τ zwischen den 180° und 90° Pulsen, bei dem die induzierte Spannung und somit auch die Magnetisierung, bis auf ein Offset, 0 wird. Aus Gleichung (24) ergibt sich somit

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln 2} \quad (43)$$

für die Spin-Gitter Relaxationszeit.

Um das Offset des Rauschens zu umgehen wird das Minimum in Abbildung 12 verwendet. Aus $\tau_0 = 42ms$ ergibt sich folgende Relaxationszeit nach Gleichung (43):

$$T_{1,\tau_0} = 60,6ms \quad (44)$$

Zuletzt wird die Methode, wie in 5.4 beschrieben, verwendet, um über den Fit der bekannten Funktion (5.4) an die Messwerte einen Wert für die Spin-Gitter Relaxationszeit zu erhalten.

Es kann hier die Funktion für die Magnetisierung an die gemessenen Spannungen gefittet werden, da die Magnetisierung proportional zur gemessenen Spannung ist. Hier wird die Konstante b verwendet, um den offset durch das Rauschen zu umgehen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 12 aufgezeichnet.

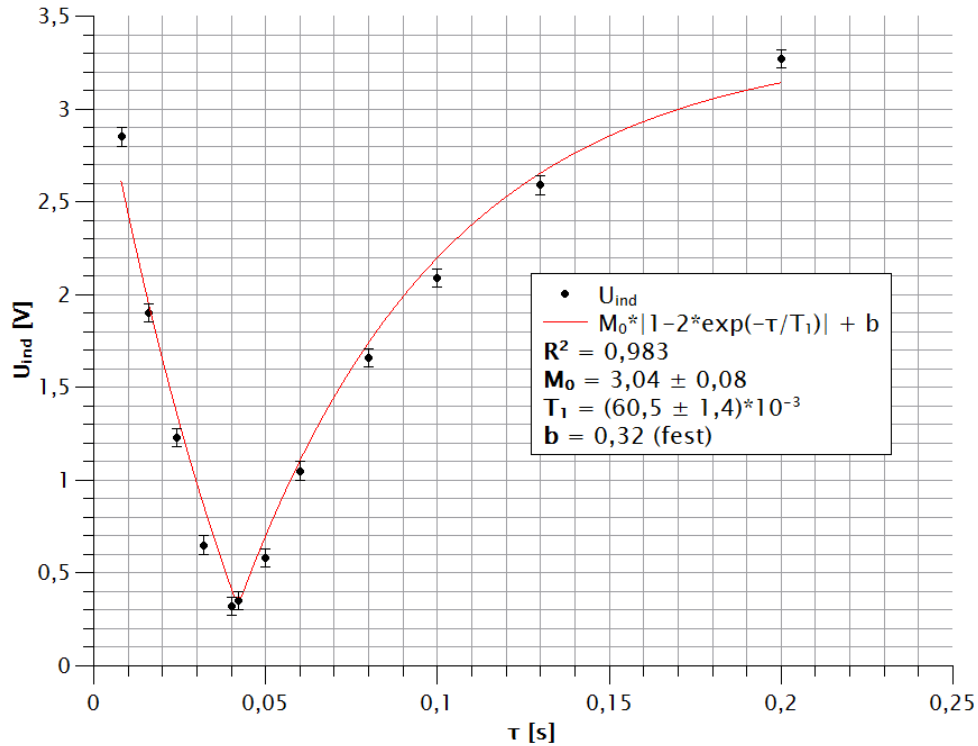


Abbildung 12: Gemessene Induzierte Spannung U_{ind} gegen die verwendete Zeit zwischen 180° und 90° Puls für Mineralöl. Messeinstellungen sind in Tabelle 1 einzusehen

Wie in Abbildung 12 zu sehen ergibt sich aus der Fit-Funktion die Spin-Gitter Relaxationszeit zu

$$T_{1,Fit} = (60,5 \pm 1,4)ms. \quad (45)$$

Auch für diese beiden Werte ist die Periodendauer von $P = 1s$ mehr als 10 mal größer als T_1 .

6.1.2. Biskin Öl

Es wird analog zum letzten Kapitel 6.1.1 vorgegangen:

Die Amplitude wurde für eine Periodendauer von $P \approx 80ms$ gedrittelt. Als erste Schätzung ergibt sich somit

$$T_{1,\frac{1}{3}} \approx 80ms. \quad (46)$$

Für die eigentliche Messung wurden folgende Einstellungen verwendet:

Frequenz ν	Länge 1. Puls t_{180}	Länge 2. Puls t_{90}	Periodendauer P
21,60150 MHz	8,54 ms	4,26 ms	1 s

Tabelle 2: Messparameter zur Bestimmung von T_1 für leichtes Mineralöl

Das Minimum in Abbildung 13 ergibt sich zu $\tau_0 = 85\text{ms}$. Nach Gleichung (43) ergibt sich somit

$$T_{1,\tau_0} = 123\text{ms} \quad (47)$$

als Näherung.

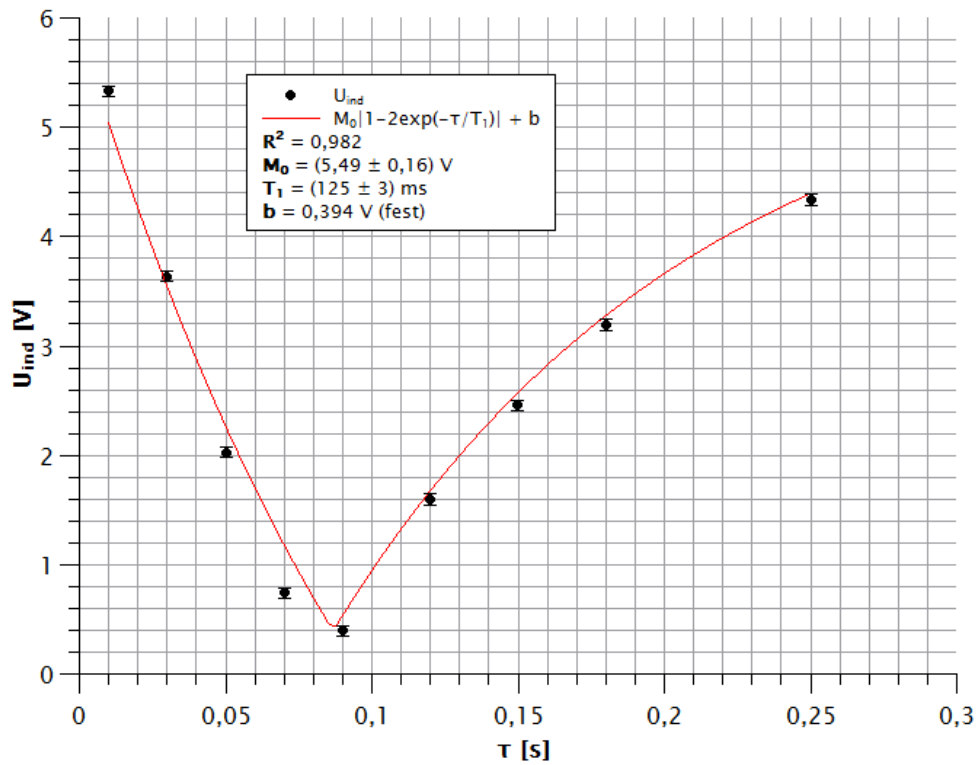


Abbildung 13: Gemessene Induzierte Spannung U_{ind} gegen die verwendete Zeit zwischen 180° und 90° Puls für Biskin Öl. Messeinstellungen sind in Tabelle 2 einzusehen

Für die Methode 5.4 gibt die Fit Funktion einen Wert von

$$T_{1,Fit} = (125 \pm 3)\text{ms}. \quad (48)$$

6.2. Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 über das Spin-Echo

6.2.1. Leichtes Mineralöl

Die Bestimmung dieser Relaxationszeit über das Spin-Echo geschieht, nach der Methode in 5.5 beschrieben, durch einen Fit der Gleichung

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right). \quad (49)$$

Die Messeinstellungen sind in Tabelle 1 einzusehen. Es wurde die induzierte Spannung nach einem 90° Puls und einem darauffolgenden 180° Puls gemessen.

In Abbildung 14 ist der Verlauf der Amplituden der Spin-Echos aufgezeichnet. Hier wurde

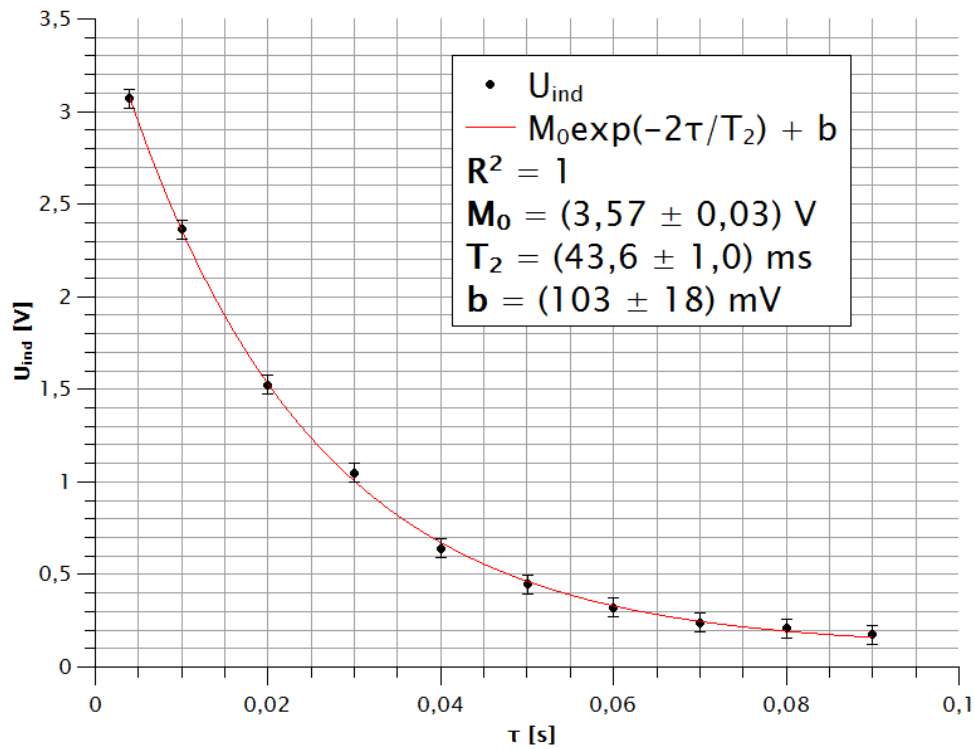


Abbildung 14: Gemessene Induzierte Spannung U_{ind} der Spin-Echos gegen die verwendete Zeit τ zwischen 90° und 180° Puls für Mineralöl. Messeinstellungen sind in Tabelle 1 einzusehen

eine zusätzliche Konstante b aufgrund des offsets der gemessenen Spannungen in der Fit-Funktion verwendet.

Wie in Abbildung 14 zu sehen ergibt sich somit eine Spin-Spin Relaxationszeit von

$$T_{2,SE} = (43,6 \pm 1,0) \text{ ms}. \quad (50)$$

6.2.2. Biskin Öl

Es wird analog zum letzten Kapitel 6.2.1 vorgegangen:

Die Messeinstellungen sind in Tabelle 2 einzusehen.

In Abbildung 15 ist der Verlauf der Amplituden der Spin-Echos aufgezeichnet. Es ergibt

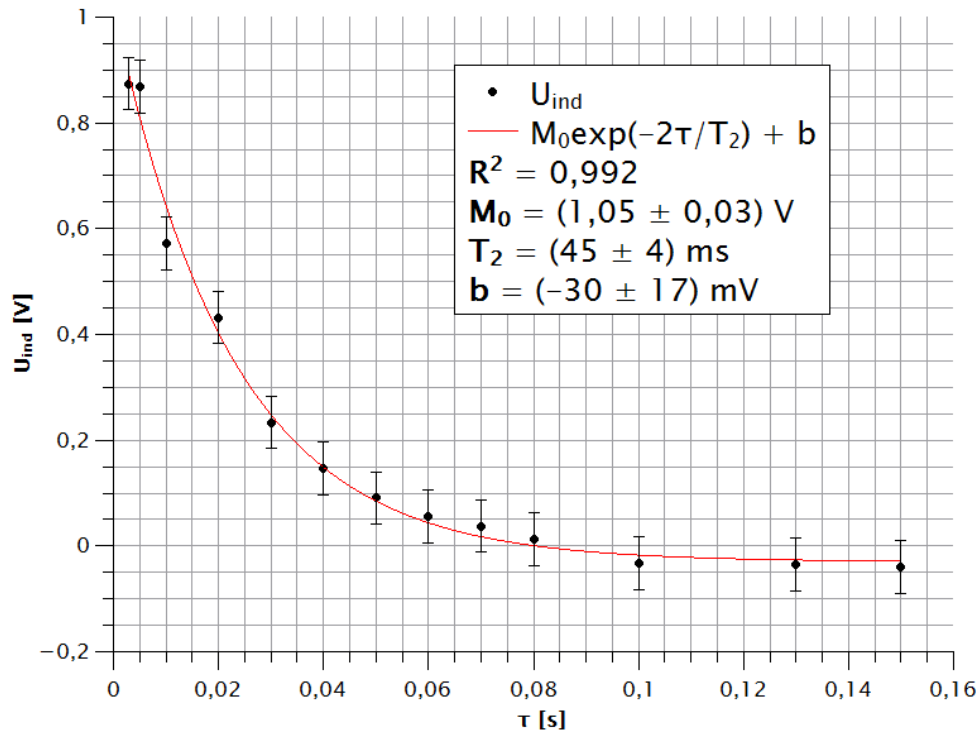


Abbildung 15: Gemessene Induzierte Spannung U_{ind} der Spin-Echos gegen die verwendete Zeit τ zwischen 90° und 180° Puls für Biskin Öl. Messeinstellungen sind in Tabelle 2 einzusehen

sich hier ein Wert von

$$T_{2,SE} = (45 \pm 4)ms \quad (51)$$

für die Spin-Spin Relaxationszeit.

6.3. Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 mit Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methoden

6.3.1. Leichtes Mineralöl

Für die Messungen wurden folgende Einstellungen verwendet:

ν	t_{180}	t_{90}	P	Anzahl 180° Pulse N	τ
21,63192 MHz	8,28 ms	4,14 ms	1 s	50	2 ms

Tabelle 3: Messparameter zur Bestimmung von T_2 für leichtes Mineralöl mittels Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methoden

Es wurde die induzierte Spannung nach einem 90° Puls und N darauffolgenden 180° Pulsen gemessen.

Nun gilt es, die Spin-Spin Relaxationszeit für die Messungen nach der Carr-Purcell Methode und der Meiboom-Gill Methode zu ermitteln. Dazu wird der Verlauf der gemessenen induzierten Spannungen jeweils aufgetragen und die Peaks nach den einzelnen 180° Pulsen bestimmt, siehe Abbildung 16. Die Spannungswerte der Peaks werden gegen die Zeit nach dem 90° Puls aufgetragen und an die Funktion (40) angefitet, wie es in Abbildung 17 zu sehen ist. Der automatische Fit ermittelt die Spin-Spin Relaxationszeit für die jeweiligen Messmethoden zu

$$T_{2,CP} = (47,5 \pm 0,8)ms \quad (52)$$

$$T_{2,MG} = (47,1 \pm 1,0)ms. \quad (53)$$

Es ist zu erwähnen, dass für die Carr-Purcell Methode, wie zu erwarten war, die Maxima ab einer gewissen Zeit unscharf waren und deshalb nicht alle Maxima bestimmt werden konnten.

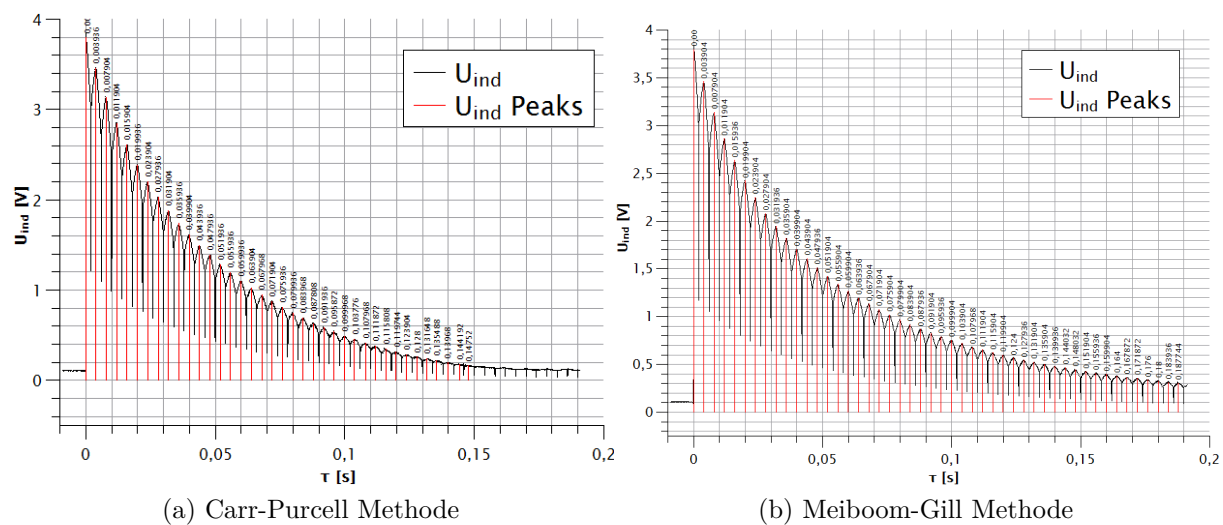


Abbildung 16: Gemessene Induzierte Spannung U_{ind} gegen die Zeit τ seit dem 90° Puls für leichtes Mineralöl. Messeinstellungen sind in Tabelle 3 einzusehen

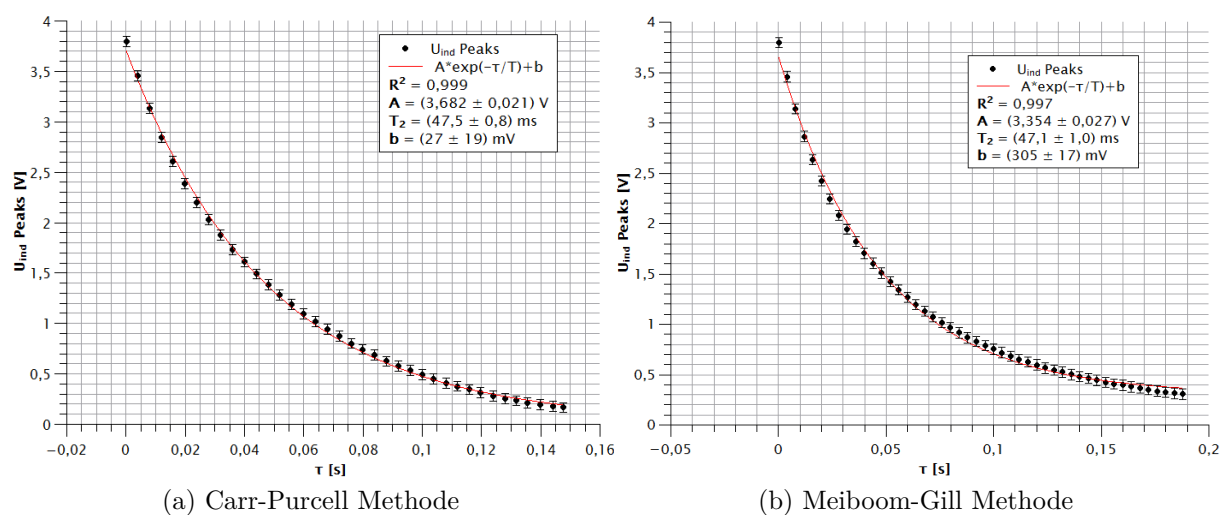


Abbildung 17: Peaks der gemessenen induzierten Spannung U_{ind} gegen die Zeit τ seit dem 90° Puls für leichtes Mineralöl. Messeinstellungen sind in Tabelle 3 einzusehen

6.3.2. Biskin Öl

Es wird analog zum letzten Kapitel 6.3.1 vorgegangen:

Für die Messungen wurden folgende Einstellungen verwendet:

ν	t_{180}	t_{90}	P	Anzahl 180° Pulse N	τ
$21,60150 \text{ MHz}$	$8,54 \text{ ms}$	$4,26 \text{ ms}$	1 s	50	2 ms

Tabelle 4: Messparameter zur Bestimmung von T_2 für Biskin Öl mittels Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methoden

Nun gilt es die Spin-Spin Relaxationszeit für die Messungen nach der Carr-Purcell Methode und der Meiboom-Gill Methode zu ermitteln. Auftragen des Spannungsverlaufs der gemessenen induzierten Spannungen und Bestimmung der einzelnen Peaks nach den 180° Pulsen wurde in Abbildung 18 durchgeführt. Der Funktionenfit ist in Abbildung 19 zu sehen. Der automatische Fit ermittelt die Spin-Spin Relaxationszeit für die jeweiligen Messmethoden zu

$$T_{2,CP} = (69,5 \pm 0,7) \text{ ms} \quad (54)$$

$$T_{2,MG} = (93,4 \pm 0,8) \text{ ms} . \quad (55)$$

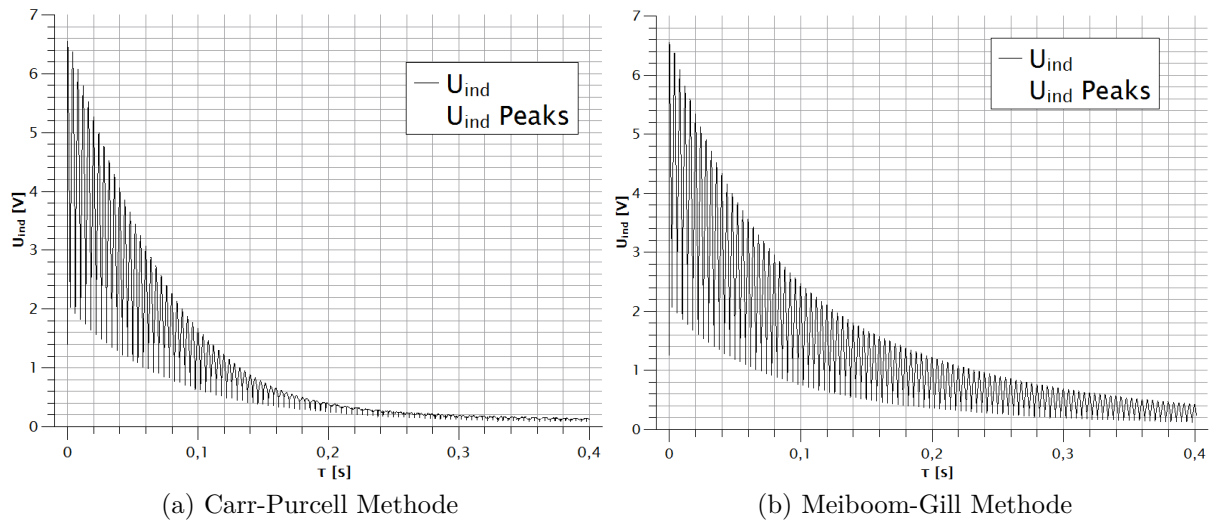


Abbildung 18: Gemessene Induzierte Spannung U_{ind} gegen die Zeit τ seit dem 90° Puls für Biskin Öl. Messeinstellungen sind in Tabelle 4 einzusehen

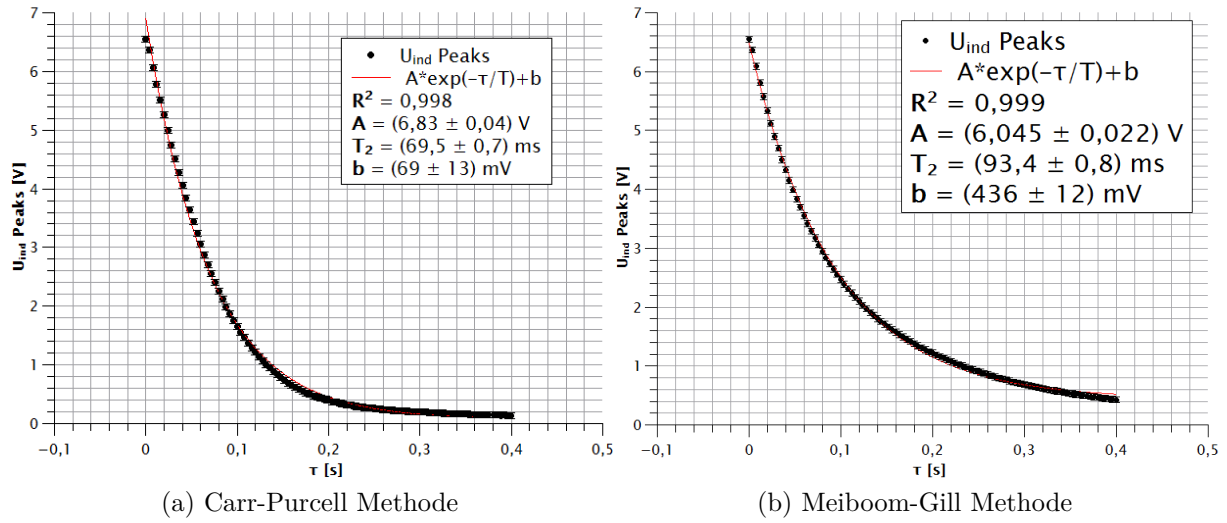


Abbildung 19: Peaks der gemessenen induzierten Spannung U_{ind} gegen die Zeit τ seit dem 90° Puls für Biskin Öl. Messeinstellungen sind in Tabelle 4 einzusehen

6.4. Bestimmung der Chemischen Verschiebung von verschiedenen Flourverbindungen

Für die Messungen wurde eine Pulslänge von $t_{90} = 4,7s$ und eine Periodendauer von $P = 1s$ verwendet. Die Larmor-Frequenz liegt unterhalb der benutzten anregenden Frequenz F . Nun wird die chemische Verschiebung nach 30 berechnet, dabei ist zu beachten, dass die Frequenzen in der FFT im Abstand von der genutzten Anregungsfrequenz F gegeben sind, weshalb sich die Gleichung zu

$$\partial_i = \frac{\nu_i - \nu_{Ref}}{F + \nu_{Ref}} \quad (56)$$

modifiziert. Aus den Verläufen der FFT werden die Peaks bestimmt, die Werte für diese sind in Tabelle 5 einzusehen. In der selben Tabelle sind auch die Ergebnisse für die chemische Verschiebung zu jedem Peak gegeben. Als Referenz wird jeweils der höchste Peak jeder Messung verwendet, weshalb sich die chemische Verschiebung zum höchsten Peak ergibt. Der Fehler der chemischen Verschiebung ergibt sich durch die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta\partial_i = \sqrt{\left(\frac{\Delta\nu_i}{F + \nu_{Ref}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_{Ref}}{F + \nu_{Ref}} + \frac{\nu_i - \nu_{Ref}}{(F + \nu_{Ref})^2} \Delta\nu_{Ref}\right)^2} \quad (57)$$

mit den gewählten Fehlern für die Peaks in der FFT $\Delta\nu_i = \Delta\nu_{Ref} = 100Hz$.

Die verwendeten FFT Diagramme sind im Anhang zu finden.

Probe	F	Frequenz [kHz]			chemische Verschiebung [ppm]		Literaturwert
		Ref.-Peak	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	
FC-43	20.295	21, 8	20, 8		49 ± 7		43,18
FC-70	20.295	21, 7	20, 8	19, 5	44 ± 7	113 ± 7	44
FC-770	20.295	21, 6	19, 8		89 ± 7		14
PFS-1	20.300	16, 5	15, 1		69 ± 7		
HT-110	20.300	16, 6	15, 1		74 ± 7		67
HT-110	20.305	12, 2	11, 6	10, 2	30 ± 7	99 ± 7	

Tabelle 5: Aus FFT (siehe Anhang) bestimmte Peaks und die daraus errechneten chemischen Verschiebungen vom Haupt-Peak für diverse Flourverbindungen

7. Diskussion und Fazit

Wie vorgesehen konnte sowohl die Spin-Gitter Relaxationszeit als auch die Spin-Spin Relaxationszeit für leichtes Mineralöl und Biskin Öl bestimmt werden. Des Weiteren wurde die chemische Verschiebung einiger Flourverbindungen ermittelt.

Für leichtes Mineralöl ergab sich ein Wert von $T_{1,Fit} = (60,5 \pm 1,4)ms$, was einer Abweichung von ca. 16% von dem Literaturwert $T_{1,Lit} = 70ms$ [1] entspricht. Da sich allerdings durch die Methode der Bestimmung der Zeit τ_0 ein Wert von $T_{1,\tau_0} = 60,6ms$, welcher sehr nahe an dem Messwert der Fit-Methode gelegen ist, ergibt ist davon auszugehen, dass es entweder geringfügige Unterschiede zwischen den Proben, oder systematische Fehler wie Temperaturschwankungen, die sich unter anderem auf die Homogenität des Magnetfeldes auswirken, oder es eine leichte Abweichung der Frequenz von der Larmor-Frequenz gegeben hat.

Für Biskin Öl errechnet sich ein Wert von $T_{1,Fit} = (125 \pm 3)ms$, was in einer realistischen Größenordnung liegt, wobei der Wert $T_{1,\tau_0} = 123ms$ ebenfalls im Fehlerintervall um den Messwert nach Fit-Methode liegt.

Für die Spin-Spin Relaxationszeit ergibt sich für leichtes Mineralöl bei der Messung der Spin-Echos eine Zeit von $T_{2,SE} = (45 \pm 4)ms$. Wie zu erwarten war, ist diese geringer als die Zeiten, die nach Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methoden zu $T_{2,CP} = (47,5 \pm 0,8)ms$ und $T_{2,MG} = (47,1 \pm 1,0)ms$ bestimmt wurden, da bei den letzteren beiden Methoden die Diffusionsprozesse nur noch eine geringe Rolle spielen. Verglichen mit dem Literaturwert $T_{2,Lit} = 63,0ms$ [1] gibt es hier eine hohe Abweichung. Wie auch bei für die Spin-Gitter Relaxationszeit ist dies vermutlich auf ähnliche systematische Fehler zurückzuführen.

Für Biskin Öl ist noch deutlicher zu sehen, dass hier Diffusionsprozesse sehr relevant sind. Nach den einzelnen Methoden ergeben sich die Spin-Spin Relaxationszeiten zu $T_{2,SE} = (45 \pm 4)ms$, $T_{2,CP} = (69,5 \pm 0,7)ms$ und $T_{2,MG} = (93,4 \pm 0,8)ms$. Wie zuvor erwähnt, steigen die Werte für die Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode jeweils an.

Insgesamt ist zu erwähnen, dass die Meiboom-Gill Methode aufgrund der Phasenverschiebung von 90° die Verschiebung der 180° Pulse in der Carr-Purcell Methode, welche als systematischer Fehler angesehen werden kann, umgeht und somit vermutlich die besseren Ergebnisse liefert.

Für alle Fits ergaben sich sehr gute Fitparameter $R^2 \geq 0,98$, was für eine gute Bestimmung der Relaxationszeiten spricht.

Für die chemische Verschiebung der Flourverbindungen liegt der Literaturwert für FC-43, FC-70 und HT-110 (bei $F = 20,3MHz$) jeweils im Fehlerintervall um den Messwert, was als Erfolg zu sehen ist. Für FC-770 jedoch gibt es eine sehr starke Abweichung vom Litera-

turwert. Grund hierfür könnte sein, dass für diese Anregungsfrequenz 2 Peaks als einer erschienen und somit der Mittelwert der beiden Peaks gewählt wurde. Außerdem, wie in dem Fall von HT-110, scheint die Anregungsfrequenz deutlichen Einfluss auf die chemische Verschiebung zu haben, so gibt es für $F = 2,3\text{MHz}$ nur einen klaren Peak während es für $F = 2,305\text{MHz}$ 2 gibt. Zusätzlich verändert sich der Abstand zwischen Referenzpeak und 1. Peak stark, sodass sich sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen ergeben.

Insgesamt ist der Versuch trotz einiger Abweichungen als erfolgreich zu bewerten, da die Konzepte der Relaxationszeiten und chemischen Verschiebung genauer untersucht und besser verstanden werden konnten. Außerdem bot der Versuch eine gute Einführung in die Funktionsweise des pNMR und Messmethoden konnten kennengelernt und erfolgreich durchgeführt werden.

A. Anhang

A.1. FFT Diagramme verschiedener Flourverbindungen

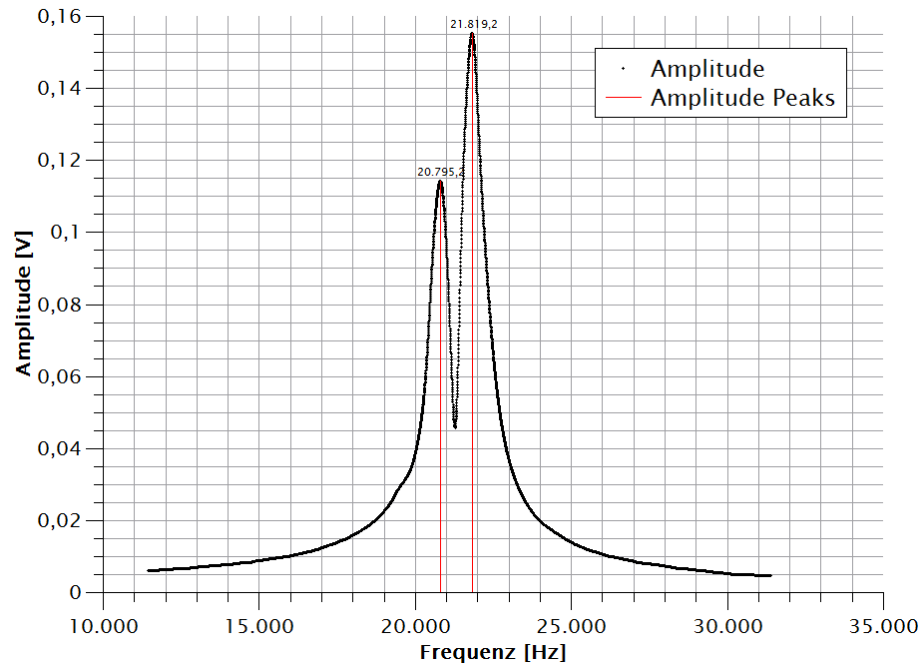


Abbildung 20: Verlauf der FFT Messwerte für FC 43 bei $F = 20,295 MHz$

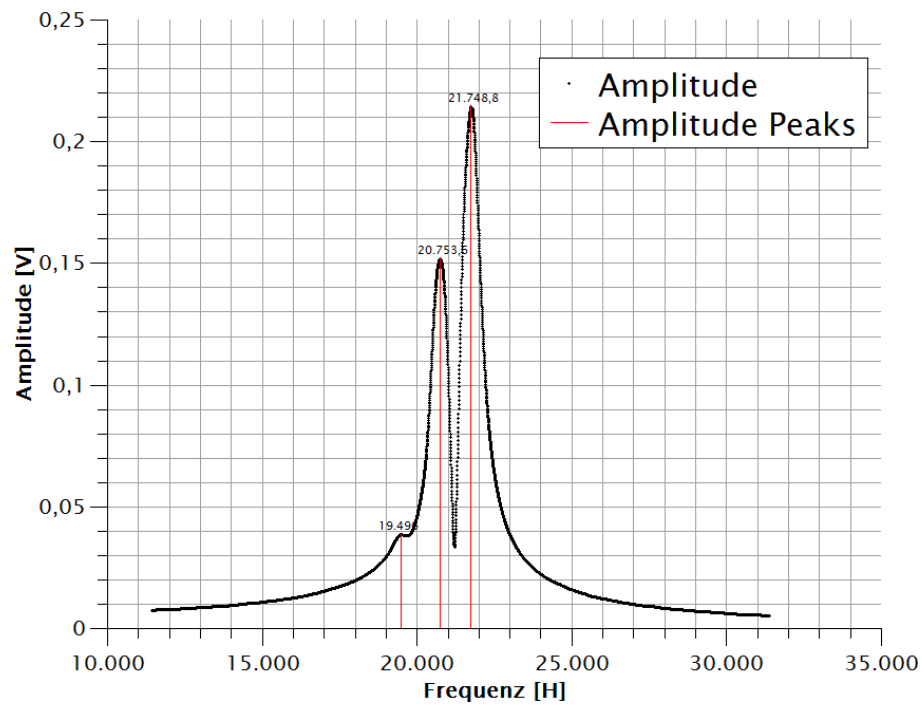


Abbildung 21: Verlauf der FFT Messwerte für FC 70 bei $F = 20,295\text{MHz}$

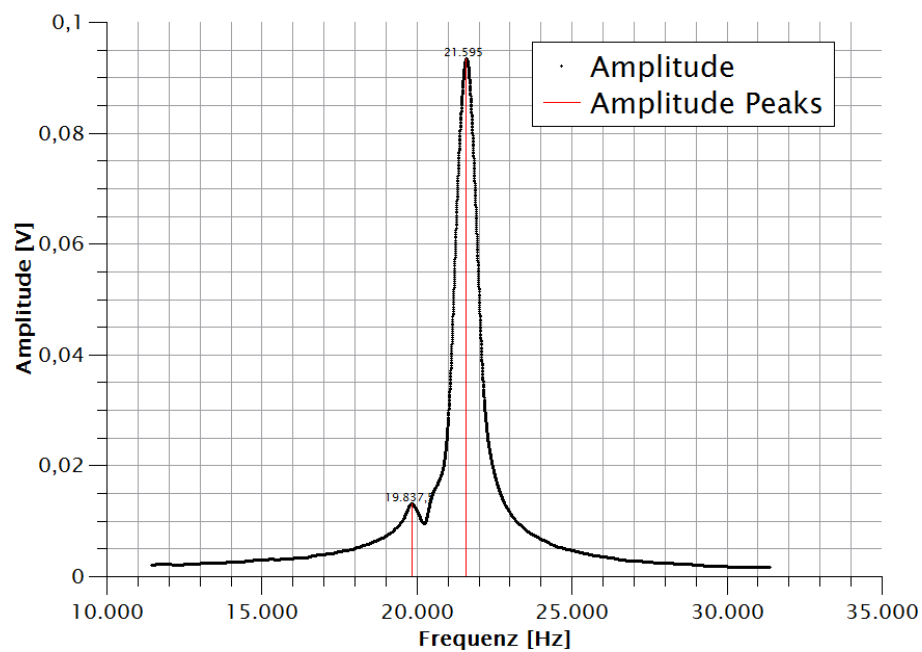


Abbildung 22: Verlauf der FFT Messwerte für FC 770 bei $F = 20,295\text{MHz}$

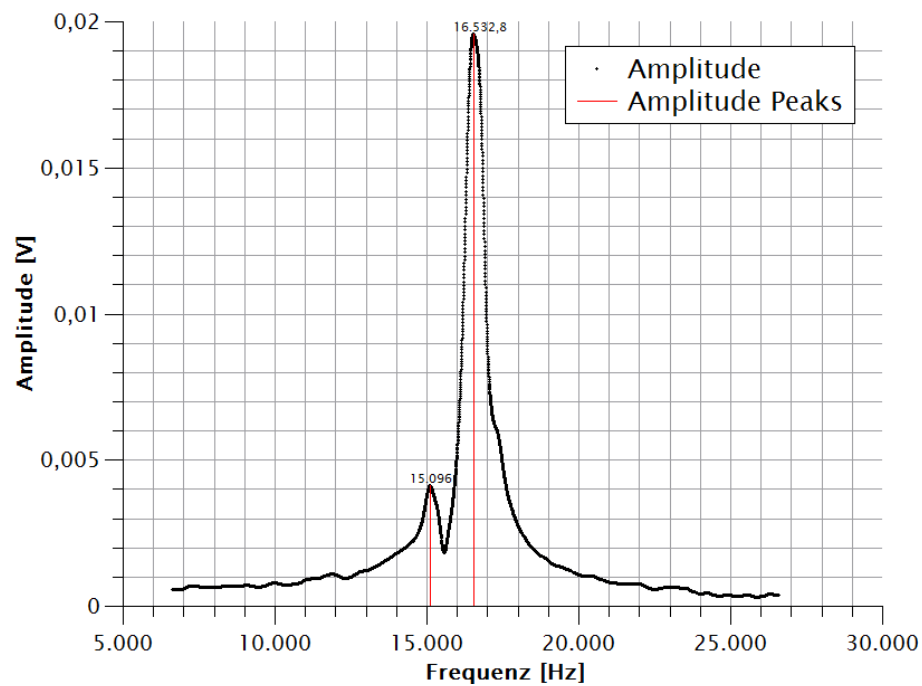


Abbildung 23: Verlauf der FFT Messwerte für PFS-1 bei $F = 20,3\text{MHz}$

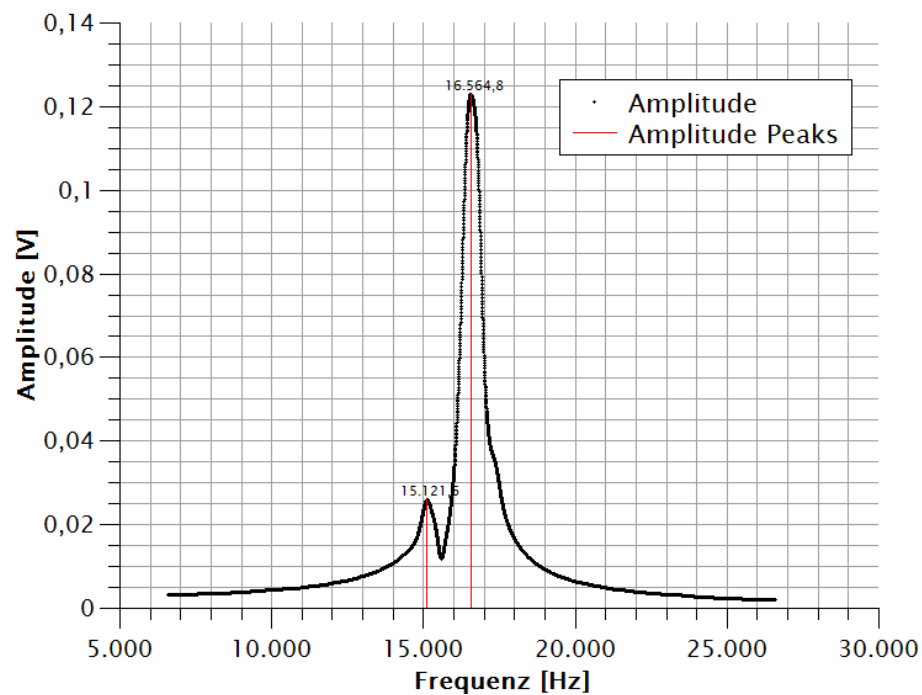


Abbildung 24: Verlauf der FFT Messwerte für HT-110 bei $F = 20,3\text{MHz}$

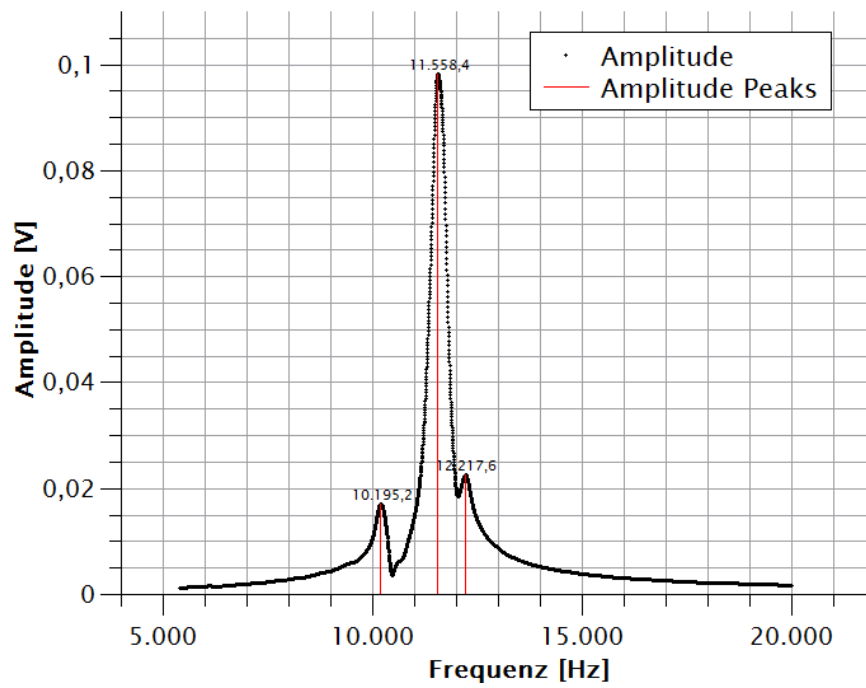


Abbildung 25: Verlauf der FFT Messwerte für HT-110 bei $F = 20,305 \text{ MHz}$

Literaturverzeichnis

- [1] D. Wiesche; G. Reicherz. *pNMR Versuchsanleitung V306 (Version 1.4)*. Ruhr-Universität Bochum. URL: <https://www.ep1.ruhr-uni-bochum.de/~f-prakt/anleitung/Vers306.pdf>.
- [2] RWTH Aachen II. Physikalisches Institut. Physikalisches Praktikum im Bachelor-Studiengang an der RWTH Aachen. Versuch: Nuclear Magnetic Resonance (NMR). 2020. URL: <https://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/NMRscript.pdf>.