

FP 306 - Gepulste Kernspinresonanz

Versuchsprotokoll

-

Betreuer: Dr. Gerhard Reicherz

Versuchsdurchführung: 13. November 2019

Abgabe des Protokolls: 28. November 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Kernspin	5
2.1.1	Quantenmechanische Definition	5
2.1.2	Magnetisches Moment	6
2.1.3	Zeemann-Aufspaltung	7
2.2	Magnetisierung	7
2.2.1	Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht	8
2.2.2	Bloch-Gleichungen	8
2.2.3	Chemische Verschiebung	10
2.3	Gepulste Kernspinresonanz	10
3	Versuchsaufbau	12
3.1	Komponenten des pNMR-Spektrometers	12
3.1.1	Magnete	12
3.1.2	Schwingkreis	12
3.1.3	Receiver	13
3.1.4	Synthesizer	14
3.1.5	Pulse Programmer	14
3.2	Messmethoden	14
3.2.1	Spin-Gitter-Relaxation	15
3.2.2	Spin-Spin-Relaxation über Spin-Echo	16
3.2.3	Spin-Spin-Relaxation über Meiboom-Gill	17
3.2.4	Chemische Verschiebung	20
3.3	Kalibrierung	20
3.3.1	Pickup Probe	20
3.3.2	180°-Puls	21
3.3.3	Einstellung der Feldgradienten	22
4	Messung & Auswertung	24
4.1	Bestimmung der Relaxationszeiten von schwerem Mineralöl	24
4.1.1	Spin-Gitter-Relaxationszeit	24
4.1.2	Spin-Spin-Relaxationszeit mit Spin-Echo	25
4.1.3	Spin-Spin-Relaxationszeit mit Meiboom-Gill	26
4.2	Bestimmung der Relaxationszeiten von Ringelblumensalbe	28
4.2.1	Spin-Gitter-Relaxationszeit	28

4.2.2	Spin-Spin-Relaxationszeit mit Spin-Echo	29
4.2.3	Spin-Spin-Relaxationszeit mit Meiboom-Gill	30
4.3	Chemische Verschiebung	31
4.3.1	FC-43	32
4.3.2	FC-70	32
4.3.3	FC-770	32
4.3.4	PFS-1	33
4.3.5	HT-110	33
5	Fazit	34
	Anhang	36
	Literatur	38

1 Einleitung

Eine Menge von Atomkernen in einem äußeren, lokal homogenen, konstanten B-Feld erfährt aufgrund der Kernspins und der daraus resultierenden magnetische Momente eine konstante Magnetisierung. Diese lässt sich in einer longitudinalen Komponente M_z parallel zum B-Feld und einer transversalen Komponente M_{xy} senkrecht zum B-Feld darstellen. Wird die Magnetisierung aus der Ruhelage ausgelenkt, so strebt das System die Rückkehr in diese Ruhelage an. Diesen Prozess nennt man Relaxation. Man definiert die longitudinale Relaxationszeit T_1 und die transversale Relaxationszeit T_2 . Diese sind charakteristisch für unterschiedliche Kerne.

Bei der gepulsten Kernspinresonanz (pulsed Nuclear Magnetic Resonance, pNMR) wird die Magnetisierung eines Materials gezielt durch ein gepulstes magnetisches Wechselfeld beeinflusst und der Relaxationsprozess durch Induktion gemessen. Das pNMR-Verfahren ist ein Standardverfahren zu Materialanalyse und findet zudem als bildgebendes Verfahren Anwendung in der Medizin. Ein Beispiel für ein solches Bild ist in Abb. 1 dargestellt.



Abbildung 1: MRT-Aufnahme eines menschlichen Kniegelenks [1].

In diesem Versuch sollen T_1 und T_2 von Protonen in schwerem Mineralöl und Ringelblumensalbe sowie von Fluorkernen in verschiedenen Verbindungen bestimmt werden.

2 Physikalische Grundlagen

Im Folgenden werden einige physikalische Konzepte angesprochen, die für das Verständnis des Versuchs notwendig sind.

2.1 Kernspin

Da der Kernspin von zentraler Bedeutung für diesen Versuch ist, werden zunächst einige grundlegende Eigenschaften des Kernspins erklärt.

2.1.1 Quantenmechanische Definition

In der Quantenmechanik wird der Gesamtdrehimpuls eines Teilchens durch die Gesamtdrehimpulszahl j und die Magnetquantenzahl m_j beschrieben. Dabei gilt

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

Das Quadrat des Drehimpulsoperators \hat{J}^2 hat definitionsgemäß den Eigenwert

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

und der Drehimpulsoperators in z-Richtung \hat{J}_z den Eigenwert

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

Dabei ist \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Klassisch würde man also einen Drehimpuls von

$$J = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (4)$$

erwarten.

Den Gesamtdrehimpuls eines Atomkerns nennt man Kernspin und ordnet ihm eine Kernspinzahl I zu. Diese ergibt sich in Vektorform als Summe der Spins \vec{s}_i und der Bahndrehimpulse \vec{l}_i der Kernbausteine zu

$$\vec{I} = \sum_i \vec{s}_i + \vec{l}_i. \quad (5)$$

2.1.2 Magnetisches Moment

In der klassischen Physik ist das magnetische Moment eines Teilchens definiert über

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}, \quad (6)$$

wobei \vec{T} das Drehmoment ist, welches auf das Teilchen wirkt bei einem äußeren Magnetfeld \vec{B} . Dabei gilt für die potentielle Energie E_{pot} des Teilchens im Magnetfeld

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (7)$$

Für Kerne ist das magnetische Moment $\vec{\mu}_I$ definiert über

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

Dabei ist g_I der experimentell bestimmte gyromagnetische Faktor des Kerns, welcher angibt, wie groß das tatsächlich gemessene magnetische Moment im Verhältnis zum klassisch erwarteten ist; μ_N bezeichnet das Kernmagneton. Man definiert das gyromagnetische Verhältnis γ als

$$\gamma_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar}. \quad (9)$$

Damit folgt sofort

$$\vec{\mu}_I = \gamma_I \vec{I}. \quad (10)$$

Ableiten von (10) und Einsetzen von (6) liefert

$$\dot{\vec{\mu}}_I = \gamma_I (\vec{\mu}_I \times \vec{B}). \quad (11)$$

Dies entspricht einer Präzessionsbewegung von $\vec{\mu}_I$ um \vec{B} . Klassisch betrachtet präzediert das magnetische Moment des Kerns also um die Vorzugsachse. Dabei kann das Drehmoment auf den Kern ausgedrückt werden als

$$T = |\vec{\mu}_I \times \vec{B}| = \mu_I B \sin(\vartheta). \quad (12)$$

Allgemein gilt für das Drehmoment

$$T = \dot{I} = I \sin(\vartheta) \dot{\varphi} =: I \sin(\vartheta) \omega_L. \quad (13)$$

Man nennt ω_L die Larmor-Frequenz. Ein Vergleich von (12) und (13) liefert

$$\omega_L = \frac{\mu_I B}{I} = \frac{\gamma_I I B}{I} = \gamma_I B \quad (14)$$

Man findet in [2]

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

und

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

2.1.3 Zeemann-Aufspaltung

Das Linienspektrum geladener Teilchen wird abhängig von der Magnetquantenzahl m_j aufgespalten. Sowohl Protonen als auch Fluorkerne haben einen Kernspin von $\frac{1}{2}$. Nach (1) ist dann $m_j = \pm \frac{1}{2}$ (siehe Abb. 2).

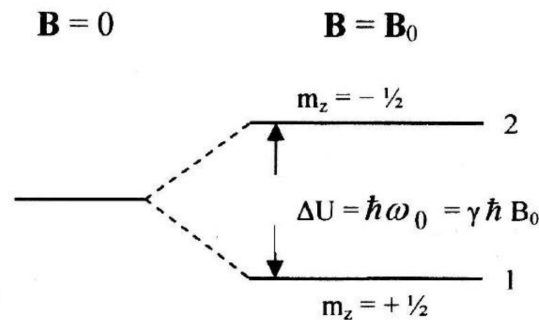


Abbildung 2: (Anomale) Zeemann-Aufspaltung eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens [2, S.8];
 $\omega_0 \hat{=} \omega_L$, $\Delta U \hat{=} \Delta E$.

Die Energiedifferenz der beiden Energieniveaus beträgt

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

2.2 Magnetisierung

Im Folgenden wird auf die Magnetisierung und damit verbundene Phänomene wie Relaxation eingegangen.

2.2.1 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

Eine Menge von Atomkernen in einem Magnetfeld besetzt die Energiezustände im thermischen Gleichgewicht entsprechend der Boltzmannverteilung:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left\{\frac{\Delta E}{k_B T}\right\}. \quad (18)$$

Dabei bezeichnet N_i die Besetzungsdichte im Energiezustand E_i , k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Die Magnetisierung ist per Definition die Summe aller magnetischen Momente aller Kerne in der betrachteten Menge:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (19)$$

Da die Magnetisierung in der Ruhelage ausschließlich parallel oder antiparallel zur durch das äußere Magnetfeld definierten Vorzugsrichtung (z-Achse) ist, zeigt die Magnetisierung in der Ruhelage ausschließlich in z-Richtung:

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

Im thermischen Gleichgewicht beträgt die auf das Volumen normierte Magnetisierung M_0 für N Teilchen:

$$M_0 = N\mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (21)$$

(21) kann für $E_{pot} \ll E_{thermisch}$ entwickelt werden zu

$$M_0 \approx N \frac{\mu^2 B}{k_B T}. \quad (22)$$

Aus (11) und (19) folgt

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

Das heißt, dass die Magnetisierung bei Auslenkung aus der Ruhelage um die Vorzugsachse präzediert.

2.2.2 Bloch-Gleichungen

Wird die Magnetisierung aus der Ruhelage ausgelenkt, so kommt es zu Relaxation (siehe Abschnitt 1). Die Relaxation lässt sich aufteilen in die Spin-Gitter-Relaxation in longitudinaler

Richtung zum B-Feld und die Spin-Spin-Relaxation in transversaler Richtung zum Magnetfeld mit charakteristischer Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 .

Der Relaxationsprozess der Magnetisierung $M(\vec{r}) = (M_x, M_y, M_z)^T$ wird beschrieben durch die sogenannten Blochgleichungen:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = -\frac{M_x(t)}{T_2}, \quad \frac{dM_y(t)}{dt} = -\frac{M_y(t)}{T_2}, \quad \frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1}. \quad (24)$$

Wird nun ein zusätzliches B-Feld

$$\vec{B}_{HF} = 2B_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) + B_1 \cos(-\omega t) \\ B_1 \sin(\omega t) + B_1 \sin(-\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

angelegt, so ergibt sich nach einem Wechsel in ein mit ω drehendes Bezugssystem unter Vernachlässigung der Komponente des B-Felds, welche mit $-\omega$ rotiert, ein effektives B-Feld von

$$\vec{B}_{eff}^* = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega}{\gamma_I} \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Durch Transformation von (23) und (24) ins rotierende Bezugssystem (siehe [2]) erhält man:

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

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

$$\dot{\vec{M}}_z^* = -\gamma_I B_1 M_y^* - \frac{M_z^* - M_0}{T_1}. \quad (29)$$

Man sieht, dass bei der Wahl $\omega = \omega_L$ gerade die Präzession um die z-Achse verschwindet (im rotierenden System) und ausschließlich eine Präzession um die x*-Achse vorliegt, wodurch der Spin ausschließlich um die x*-Achse gedreht werden kann. Man kann dieses Verhalten steuern, indem man B_1 pulst. Der Auslenkwinkel von \vec{I} im Bezug auf die z-Achse

eine Pulses der Länge t lässt sich berechnen durch

$$\theta = \gamma_I B_1 t. \quad (30)$$

Dadurch ist es möglich, den Kernspin gezielt um 90° oder 180° in Bezug auf die z-Achse zu drehen, man spricht dann von einem 90° - bzw. 180° -Flip.

2.2.3 Chemische Verschiebung

Die Elektronenwolken in chemischen Verbindungen schirmen einen Teil des äußeren Magnetfelds \vec{B} ab. Dadurch kann es dazu kommen, dass gleiche Atome an unterschiedlichen Positionen in einem Molekül unterschiedliche Larmor-Frequenzen aufweisen. Man spricht dann auch von unterschiedlichen lokalen Umgebungen. Die chemische Verschiebung δ ist definiert über

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Gemessen}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}}, \quad (31)$$

wobei ν_{Gemessen} die gemessene Larmor-Frequenz ist und ν_{Referenz} eine frei wählbare Frequenz ist, deren chemische Verschiebung per Wahl 0 beträgt. Üblicherweise wird die chemische Verschiebung in ppm (parts per million, 10^{-6}) angegeben.

2.3 Gepulste Kernspinresonanz

Bei der gepulsten Kernspinresonanz (pNMR) befindet sich eine Probe in einem homogenen äußeren Magnetfeld, welches die Vorzugsrichtung vorgibt (siehe Abb. 3). Dieses System befindet sich im thermischen Gleichgewicht nach einer endlichen Zeit in der Ruhelage.

Die Grundidee der pNMR ist es, durch ein gepulste Magnetfeld die Magnetisierung aus der Ruhelage um einen festen Winkel auszulenken und anschließend die Relaxation (Free Induction Decay, FID) durch Induktion zu messen. Die Messung der Magnetisierung erfolgt dabei ausschließlich senkrecht zur Vorzugsachse. Die Spule, die man zum Erzeugen des Magnetfelds zum Umklappen der Spins benutzt, wird gleichzeitig als Messspule verwendet.

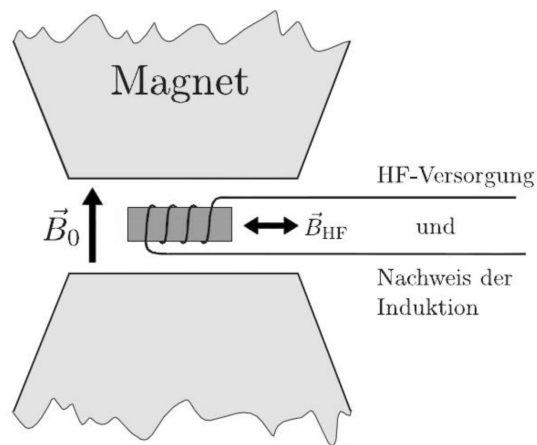


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der pNMR [2, S.12].

Zur Messung von T_1 und T_2 gibt es unterschiedliche Messmethoden, welche in Kapitel 3.2 erläutert werden.

3 Versuchsaufbau

3.1 Komponenten des pNMR-Spektrometers

Der Versuchsaufbau besteht aus 5 Hauptkomponenten, welche im Folgenden erläutert werden. In Abb. 4 ist ein Foto des Versuchsaufbaus zu sehen.

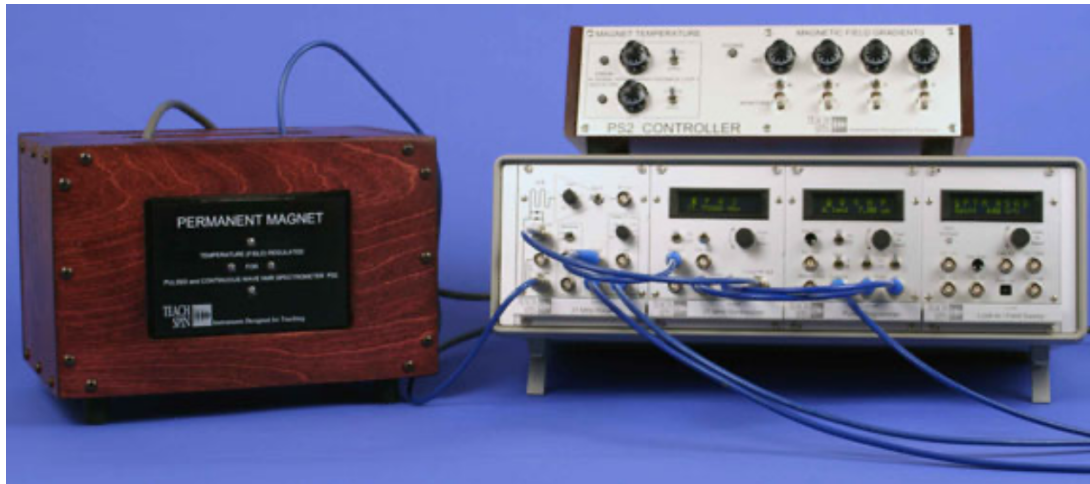


Abbildung 4: Foto des Versuchsaufbaus [2, S.16].

3.1.1 Magnete

Ein konstantes äußeres Magnetfeld und ein Hochfrequenzfeld sind entsprechend Abb. 3 aufgebaut. Dabei kann der x-, y-, z- und z^2 -Gradient des konstanten Magnetfelds angepasst werden, damit das Magnetfeld möglichst homogen ist.

3.1.2 Schwingkreis

Der Schwingkreis dient dazu, das Magnetfeld mit der korrekten Larmor-Frequenz zu erzeugen (siehe Abb. 5). Der Schwingkreis selbst besteht aus einer Spule sowie Kondensatoren zur Veränderung der Resonanzfrequenz (Tuning Capacitors) und Kondensatoren zum Anpassen der Impedanz (Matching Capacitors), um Reflektion zu verhindern. Die Kapazität der Kondensatoren kann durch 2 Schrauben verändert werden, welche mit einem nichtmagnetischen Schraubenzieher bedient werden.

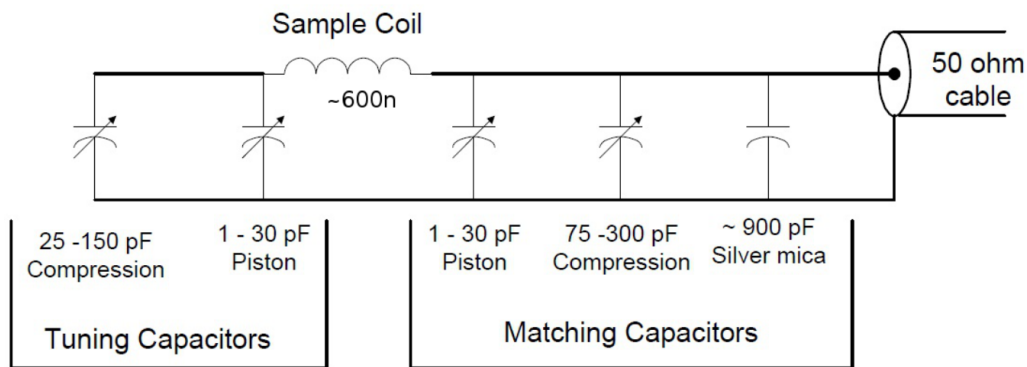


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Schwingkreises zur Erzeugung der Larmor-Frequenz [2, S.19].

3.1.3 Receiver

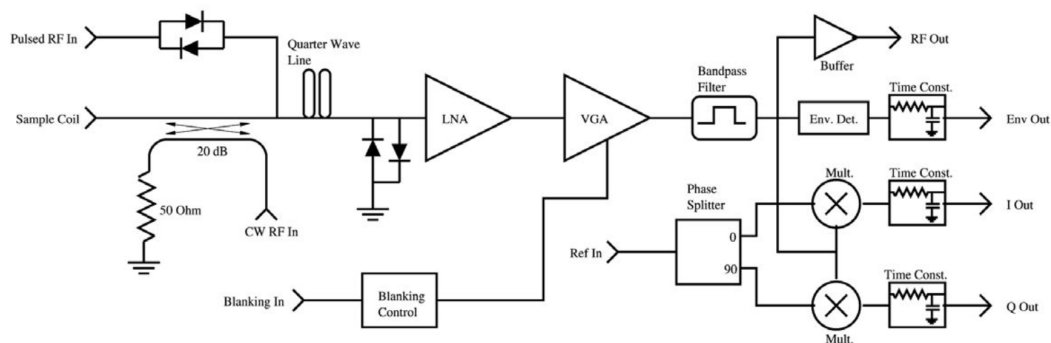


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Receivers [2, S.16].

Der Receiver (Abb. 6) hat die Aufgabe, einerseits die im Schwingkreis erzeugte Wechselspannung an die Spule weiterzuleiten und andererseits die zeitlich kurz danach durch die Relaxation induzierte Spannung in einem Oszilloskop sichtbar zu machen. Dafür verwendet man Back-to-back-Dioden. Bei hohen Spannungen während Pulsen verhalten diese sich wie ein offener Schalter. Das heißt, dass bei einem RF-Signal des Schwingkreises das Signal auf Erde geschaltet ist (also nicht in den Low Noise Amplifier (LNA) geht). Bei der Erde wird es reflektiert (also 180-Grad phasenverschoben). Durch den Einbau eines $\frac{\lambda}{4}$ -Kabels (siehe Abb. 6) wird die Gesamtphasenverschiebung nach zweimaligen Durchlaufen 0 und das reflektierte Signal interferiert konstruktiv mit dem ursprünglichen Signal, sodass der Schwingkreis mit der Spule gekoppelt ist.

Nach dem Puls sind die Dioden wie ein geschlossener Schalter, da die gemessenen Signale sehr klein sind, und die Spule ist mit dem LNA verbunden.

Im LNA wird das Signal aus der Spule um 20 dB verstärkt. Im Variable Gain Amplifier (VGA) kann das Signal nochmals von 0 dB bis 80 dB verstärkt werden. Anschließend

durchläuft das Signal zur Rauschbereinigung einen Bandpass, der auf die Resonanzfrequenz der Probe (Protonen bzw. Fluor) eingestellt ist. Das Signal kann nun folgendermaßen entnommen werden und auf einem Oszilloskop angezeigt werden:

- **RF Out:** Eine gepufferte Version des Signals.
- **Env Out:** Alle negativen Schwingungssignale werden ins positive geklappt und die entstehende Einhüllende kann entnommen werden.
- **I Out, Q Out:** Das Ausgangssignal wird mit einem Referenzsignal gemischt. Somit entspricht die Ausgangsfrequenz genau der Differenz zwischen Ausgangsfrequenz und Referenzfrequenz. Beim Q Ausgang wird das Referenzsignal vor dem Mischen noch um 90° phasenverschoben.

3.1.4 Synthesizer

Der Synthesizer erzeugt die benötigte Radiofrequenz, welche für den Versuch benötigt wird. Eingestellt werden können:

- **F:** Frequenz, die erzeugt wird.
- **P:** Relative Phase des Referenzsignals.

3.1.5 Pulse Programmer

Eigenschaften des Pulses können über ein Eingabefeld eingestellt werden. Eingestellt werden können:

- **A:** Zeitliche Länge des ersten Pulses.
- **B:** Zeitliche Länge der auf den ersten folgenden Pulse.
- τ : Zeitlicher Abstand der Pulse.
- **N:** Anzahl der B-Pulse nach dem ersten Puls.
- **P:** Periodendauer des gesamten Durchlaufs.

3.2 Messmethoden

Im Folgenden sind die verwendeten Messmethoden zur Messung der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation erläutert.

3.2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Bei dieser Messmethode wird von einer vollständig relaxierten Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht ausgegangen. Zunächst wird ein 180° -Puls eingestrahlt, der die Magnetisierung um 180° von z auf $-z$ umklappt. Anschließend wird nach einer variablen Zeit τ ein 90° -Puls eingestrahlt, der den Spin um 90° umklappt. Direkt nach dem 90° -Puls wird also die unmittelbar vor dem Puls vorhandene Magnetisierung in z -Richtung gemessen.

Die Magnetisierung in z -Richtung wird beschrieben durch (24):

$$\frac{dM_z(\tau)}{d\tau} = \frac{M_0 - M_z(\tau)}{T_1}. \quad (32)$$

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

$$\frac{dM'_z(\tau)}{d\tau} = -\frac{M'_z(\tau)}{T_1} \quad (33)$$

und somit

$$M'_z(\tau) = M'_{z,0} \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\} \quad (34)$$

bzw. nach Rücksubstitution

$$M_z(\tau) = (M_{z,0} - M_0) \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\} + M_0 \quad (35)$$

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

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

Die gemessene Kurve muss noch korrigiert werden, da messtechnisch bedingt nur die Beträge der Magnetisierung angezeigt werden. Die auf dieses Experiment angepasste Formel lautet folglich:

$$M_z(\tau) = M_0 \left|1 - 2 \cdot \exp\left\{-\frac{\tau}{T_1}\right\}\right|. \quad (37)$$

Im Experiment ist bei der Messung mit variablen τ darauf zu achten, dass der Zustand des thermischen Gleichgewichts und somit einem über die Messung konsistenten M_0 nach jeder Messung wieder erreicht wird. Daher ist es nützlich, T_1 über eine Faustformel abzuschätzen, um so die Messparameter einzustellen. Dazu wird die Periode so lange verkürzt, bis das Signal $\frac{1}{3}$ des Maximalsignals beträgt. Die dann eingestellte Periodendauer entspricht

ungefähr T_1 . Man wählt nun die Periode mindestens 5 mal so groß wie T_1 .

Nach Aufnahme der Daten kann (37) an die Messdaten angefitet werden und somit T_1 bestimmt werden. Eine weitere einfache Methode zur Abschätzung von T_1 ist die Nullstellen- bzw. (die im Experiment erwartete) Minimabestimmung der gemessenen Kurve. Über

$$0 = M_0 \left| 1 - 2 \cdot \exp \left\{ -\frac{\tau_0}{T_1} \right\} \right| \quad (38)$$

folgt sofort

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln 2}. \quad (39)$$

3.2.2 Spin-Spin-Relaxation über Spin-Echo

Im realen Experiment haben alle Kerne eine geringfügig voneinander abweichende Larmorfrequenz, da das Magnetfeld nicht perfekt homogen ist. Deshalb präzedieren manche Kerne schneller und manche langsamer und die Magnetisierung „verschimmt“.

Dieses Phänomen kann man umgehen, indem man die Spin-Echo-Methode nutzt. Dabei wird zunächst wieder von einer relaxierten Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht ausgegangen. Ein 90° -Puls klappt die Magnetisierung in x-y-Richtung. Die Magnetisierung „verschimmt“ nun. Nach einer variablen Zeit τ wird nun ein 180° -Puls eingestrahlt. Dannach laufen die Magnetisierungen wieder zusammen, weil die Präzessionsrichtung unverändert bleibt (siehe Abb. 7) und man misst nach einer Zeit von 2τ das Echo.

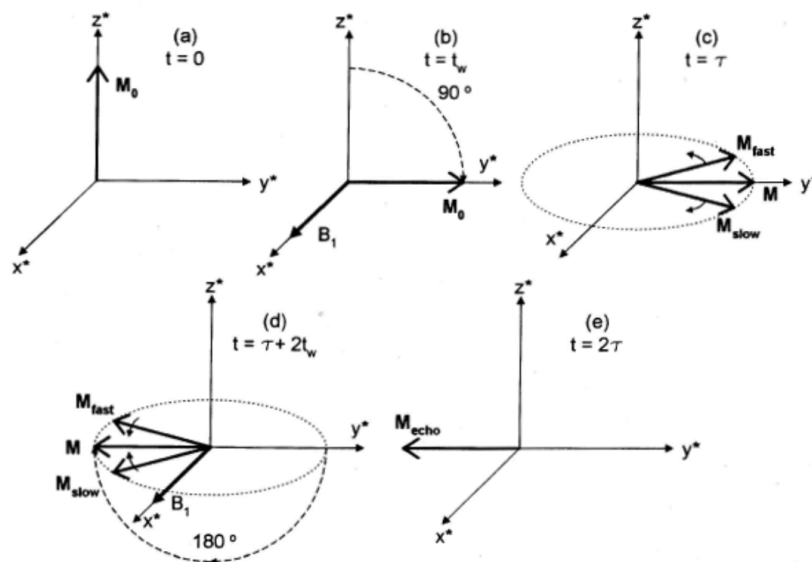


Abbildung 7: Spin-Echo-Methode zur Messung von T_2 [2, S.14]. M_{fast} und M_{slow} stehen symbolisch für höhere und niedrigere Präzessionsfrequenzen.

Nach (24) gilt:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2}. \quad (40)$$

Da das Echo jeweils nach 2τ gemessen wird, folgt

$$M_{xy}(2\tau) = M_{xy,0} \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2}\right\} \quad (41)$$

und mit $M_{xy,0} = M_0$

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2}\right\}. \quad (42)$$

Durch das Anfitzen von (42) an die Messergebnisse lässt sich T_2 bestimmen.

3.2.3 Spin-Spin-Relaxation über Meiboom-Gill

Bei der Spin-Echo-Methode wird die Diffusion der Spins nicht berücksichtigt. Die korrigierte Formel für M_{xy} lautet nach [3]:

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 \exp\left\{-\frac{2\tau}{T_2}\right\} \exp\left\{-\left(\gamma_I \frac{\partial B}{\partial z}\right)^2 \frac{2}{3} D \tau^3\right\}. \quad (43)$$

Dabei bezeichnet D die Diffusionskonstante. (43) führt bei großen Diffusionszeiten zu einem zu kleinen Wert für T_2 . Dieses Problem löst man dadurch, dass man nach dem anfänglichen 90° -Puls eine Sequenz von 180° -Pulsen bei τ , 3τ , 5τ usw. einstrahlt, wobei 2τ klein im Vergleich zur Diffusionszeit der Spins ist. Dadurch wird eine Serie von Echos im Abstand von 2τ erzeugt. Man nennt diese Methode Car-Purcell-Methode (siehe Abb. 8).

In Abb. 8 (a) sieht man das anfängliche Umklappen des Spins in die x-y-Ebene durch einen 90° -Puls. In Abb. 8 (b) sieht man die Auffächerung der Magnetisierung aufgrund der unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen der Spins. Nach einer Zeit von τ folgt dann in Abb. 8 (c) ein 180° -Puls und die Spins laufen in Abb. 8 (e) zusammen und erzeugen ein Echo. Dies wiederholt sich analog in Abb. 8 (f) bis (i).

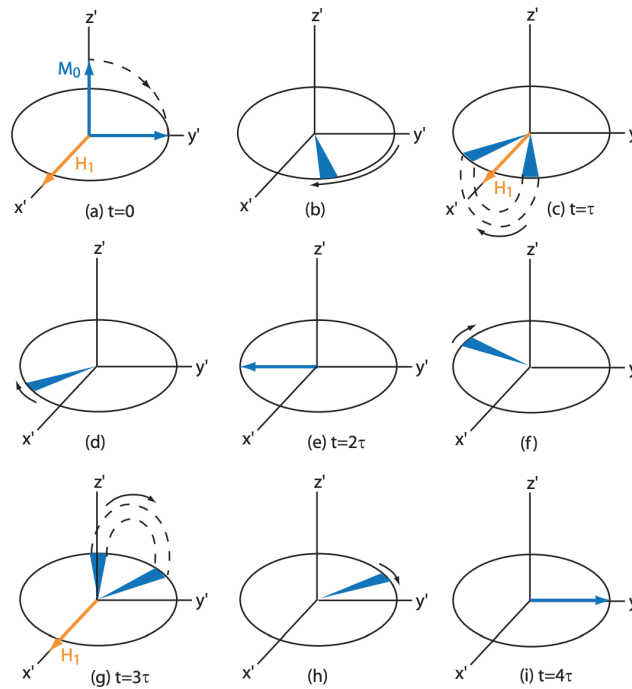
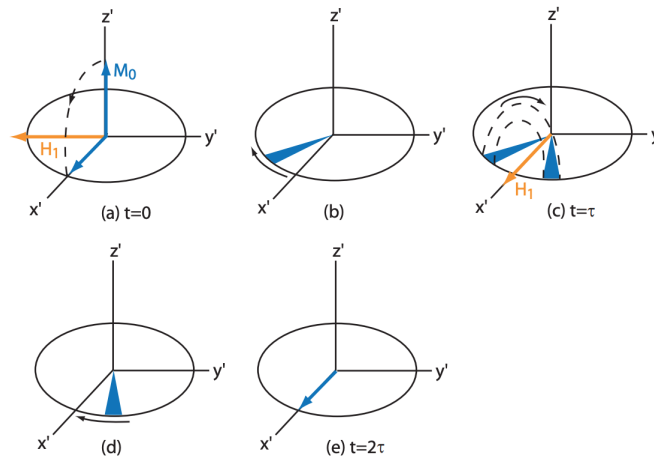


Abbildung 8: Car-Purcell-Methode zur Messung von T_2 [3, S.16].

Die Car-Purcell-Methode erfordert einen sehr genauen 180° -Puls, denn kleine Winkelabweichungen summieren sich über die Pulse auf. Dieser ist jedoch häufig praktisch nicht umsetzbar. Um dieses Problem zu umgehen, erfolgt die Einstrahlung des 180° -Pulses um 90° phasenverschoben zum 90° -Puls (siehe Abb. 9). Dabei nutzt man effektiv aus, dass der 180° -Puls die Magnetisierung zwar nicht perfekt um 180° umklappt, aber dennoch in guter Näherung konsistent, das heißt immer um denselben Winkel nah an 180° .

In Abb. 9 (a) sieht man das anfängliche Umklappen des Spins in die x-y-Ebene durch einen 90° -Puls. In Abb. 9 (b) sieht man die Auffächerung der Magnetisierung. In Abb. 9 (c) wird die Magnetisierung umgeklappt und läuft in Abb. 9 (d) wieder zusammen und erzeugt ein Echo Abb. 9 (e). Falls der Spin nicht perfekt in der x-y-Ebene liegt, akkumulieren sich die Fehler nicht wie beim Car-Purcell-Verfahren, wo immer in dieselbe Richtung geklappt wird, sondern löschen sich gegenseitig aus, weil beim zweiten Durchlauf in die andere Richtung geklappt wird.

Abbildung 9: Meiboom-Gill-Methode zur Messung von T_2 [3, S.17].

An die entstandene Kurve wird die Funktion

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\}. \quad (44)$$

angefittet und daraus T_2 bestimmt.

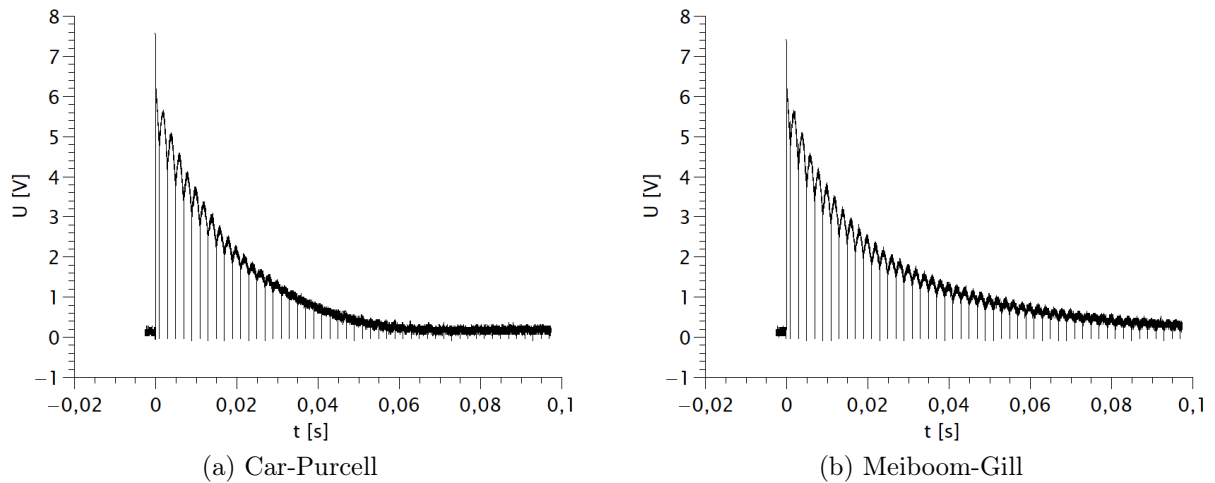


Abbildung 10: Vergleich von Car-Purcell- und Meiboom-Gill-Methode bei schwerem Mineralöl (Messeinstellungen nach Tab. 4).

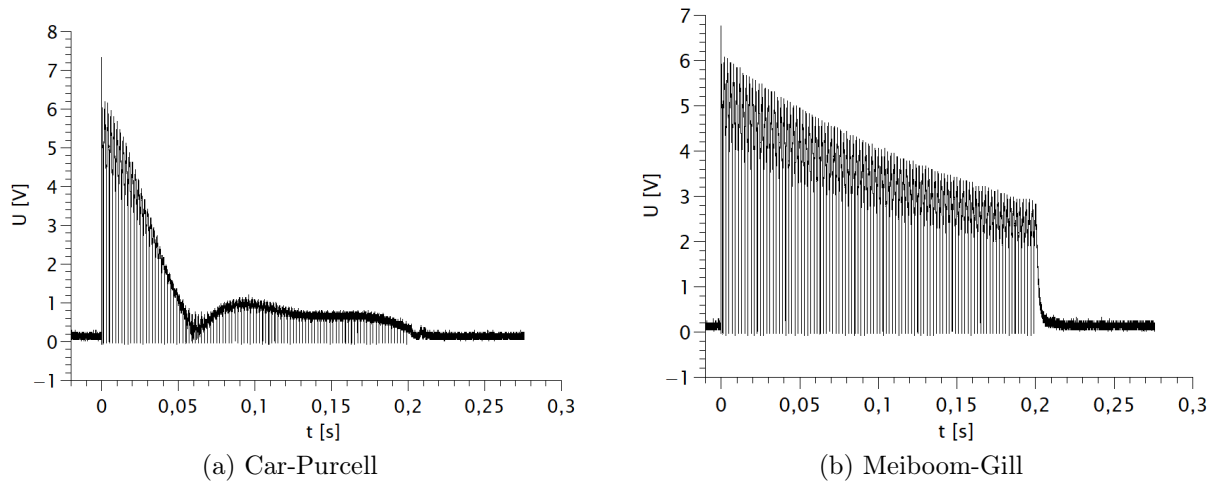


Abbildung 11: Vergleich von Car-Purcell- und Meiboom-Gill-Methode bei Ringelblumensalbe (Messeinstellungen nach Tab. 7).

3.2.4 Chemische Verschiebung

Zur Messung der chemischen Verschiebung wird anfänglich ein 90° -Puls eingestrahlt und der FID von Fluor gemessen. Im Oszilloskop wird auf das Signal der Fast-Fourier-Transform-Algorithmus (FFT) angewandt. Die chemischen Verschiebungen werden über (31) berechnet:

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{Hauptpeak}}{\nu_{Hauptpeak}}. \quad (45)$$

Dabei ist $\nu_{Hauptpeak}$ die Frequenz des Peaks mit der höchsten Intensität und ν_i die Frequenz des i -ten Peaks.

3.3 Kalibrierung

Der Aufbau muss bei jedem Probenwechsel neu kalibriert werden. Dazu werden verschiedene Methoden genutzt, die im Folgenden am Beispiel von schwerem Mineralöl beschrieben werden.

3.3.1 Pickup Probe

Um ein gutes Messsignal zu erzielen, muss der Schwingkreis ungefähr die Larmorfrequenz von Protonen als Resonanzfrequenz besitzen. Diese Larmorfrequenz liegt bei ca. 21,6 MHz. Der Schwingkreis kann nun mithilfe von diversen Kondensatoren auf diese Resonanzbedingung gebracht werden (siehe Kapitel 3.1.2).

Zur Kalibration wird eine kleine Spule, die Pickup Probe, an die Position der später zu untersuchenden Probe gebracht und das 21,6 MHz-Signal über diese gemessen. Die konstante Positionierung wird dadurch realisiert, dass ein Gummiring, welcher ein Rutschen der Probe in den Magneten verhindert, stets 36 mm über dem unteren Ende der Probe angebracht wird.

Es wurden folgende Einstellungen verwendet: Die Länge des A-Pulses ist $A_{len} = 2,5 \mu\text{s}$, Periode $P = 100 \text{ ns}$ und $N = 0$.

Durch Verstellen der Kondensatoren mit einem Keramikschaubendreher wurde die Amplitude des Signals der Pickup Probe maximiert und damit der Schwingkreis ungefähr auf Resonanz eingestellt. Das Ergebnis ist in Abb. 12 zu sehen.

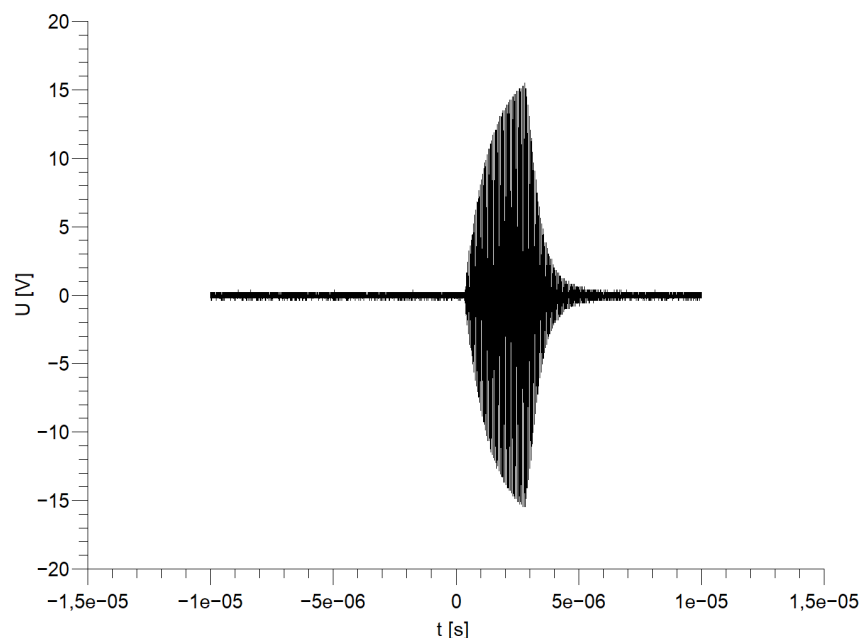


Abbildung 12: Maximales Signal der Pickup Probe.

3.3.2 180°-Puls

Zunächst tauscht man die Pickup Probe mit der Probe des schweren Mineralöls aus. Auch hier ist auf die passende Positionierung zu achten. Für die folgenden Messungen werden genaue 90°- bzw. 180°-Pulse benötigt. Da diese über die jeweilige Pulslänge definiert sind, gilt es, diese möglichst genau zu bestimmen.

Ein 180°-Puls zeichnet sich dadurch aus, dass die Magnetisierung von der $+z$ -Richtung in die $-z$ -Richtung gekippt wird. Dem zufolge liegt dann keine Magnetisierung in der xy -Ebene vor, welche gemessen wird. Es gilt also das FID-Signal zu minimieren. Dazu wird die Pulslänge variiert bis das kleinste Signal erreicht ist und folgend die Kondensatoren angepasst, um ein noch kleineres Signal zu erzielen. Nun muss die Pulslänge wieder

angepasst werden, sodass das Signal minimiert wird. Darüber hinaus kann auch die angelegte Frequenz von 21,6 MHz leicht angepasst werden. So kann sukzessive die Pulslänge für einen 180°-Puls ermittelt und der Schwingkreis weiter justiert werden.

Mithilfe dieser Methode wurden folgende Einstellungen festgelegt:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	8,06 μ s
Periodendauer P	1 s
Anzahl der B-Pulse N in P	0

Tabelle 1: Einstellungen aus der 180°-Puls Methode.

3.3.3 Einstellung der Feldgradienten

Das konstante Magnetfeld soll möglichst homogen sein, jedoch kommt es durch durch Temperaturschwankungen zu Inhomogenitäten. Diese können jedoch mithilfe der Gradientenspulen verringert werden.

Ein möglichst homogenes Magnetfeld zeichnet sich durch ein starkes Signal der Präzession der Magnetisierung in der xy -Ebene aus. Ist das Feld inhomogen, so existiert eine Komponente der Magnetisierung, die in der xz - bzw. yz -Ebene präzidiert. Die Folge ist ein schwächeres Signal in der Spule, welche nur die Magnetisierung in der xy -Ebene misst.

Um eine Magnetisierung in der xy -Ebene zu erhalten, wird ein 90°-Pulss erzeugt. Für diesen verwenden wir die halbe Länge des 180°-Pulses (siehe Gl. 30). Diese wäre eigentlich 4,03 s, es kann durch die Elektronik bedingt allerdings nur eine Länge von $n \cdot 0,02$ s, $n \in \mathbb{N}$ gewählt werden. Wir wählten 4,04 s.

Unter den übrigen Einstellungen von Tab. 1 wurden die Feldgradienten so angepasst, dass die Fläche unter dem FID-Signal nach Augenmaß maximal wurde. Die Einhüllende bei den verwendeten Einstellungen ist in Abb. 13 dargestellt.

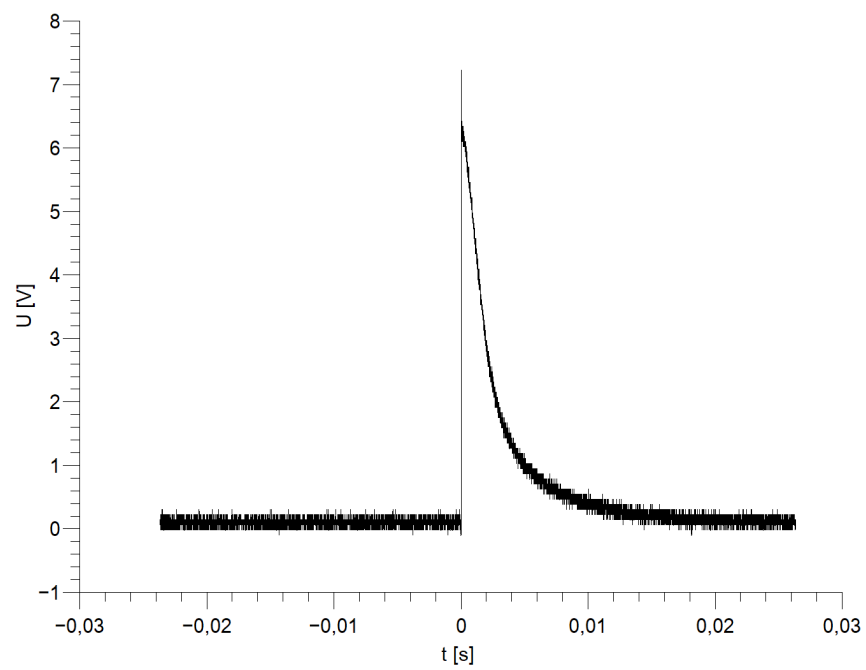


Abbildung 13: Maximales FID-Signal bei 90°-Puls.

4 Messung & Auswertung

Nach erfolgreicher Kalibrierung wurde zunächst die Probe des schweren Mineralöls mit den oben beschriebenen Messmethoden untersucht. Nach erneuter Kalibrierung wurde mit den selben Methoden einer Probe Ringelblumensalbe gemessen. Abschließend wird noch die chemische Verschiebung bei verschiedenen Fluorproben untersucht.

4.1 Bestimmung der Relaxationszeiten von schwerem Mineralöl

Zunächst sollen die Relaxationszeiten von schwerem Mineralöl bestimmt werden.

4.1.1 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Wir verfahren wie in Kapitel 3.2.1. Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	8,06 μ s
Pulslänge B_{len}	4,04 μ s
Periodendauer P	1 s
Anzahl der B-Pulse N in P	1

Tabelle 2: Messeinstellungen zur Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit von schwerem Mineralöl.

Demnach kann eine erste Abschätzung für die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 über die Bestimmung von τ_0 gewonnen werden. Für T_1 gilt dann nach Gl. 39:

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln 2}. \quad (46)$$

Dazu wird die Zeit τ variiert, bis das Messsignal ein Minimum bei τ_0 erreicht. Entsprechend der obigen Kalibrierung wurde für den 180° Puls eine Länge von $A_{len} = 8,06 \mu$ s und für den 90° Puls eine Länge von $B_{len} = 4,04 \mu$ s gewählt. Des Weiteren wurde eine Pulslänge von $P = 1$ s verwendet.

Wir erhielten so ein Minimum bei $\tau_0 \approx 24,3$ ms. Es folgt für T_1 ein Wert von

$$T_{1,\tau_0} = \frac{\tau_0}{\ln 2} \approx 35,1 \text{ ms}. \quad (47)$$

Nach fünf Spin-Gitter Relaxationszeiten T_1 hat sich die Magnetisierung bereits auf mehr als 1% an den Ausgangswert M_0 angenähert. Eine sinnvolle Wahl für die Periodendauer P

ist somit mindestens das Fünffache von T_1 . Da eine noch längere Periodendauer zu einer noch besseren Annäherung an M_0 führt, beließen wir P bei 1 s.

Die Methode der $\frac{1}{3}$ -Abschätzung ergab

$$T_{1,\frac{1}{3}} \approx 14 \text{ ms} \quad (48)$$

und liegt damit zwar in der Größenordnung von τ_{1,τ_0} , aber dennoch etwa um einen Faktor 2 darunter.

Die Bestimmung von T_1 über das Anfitten von (37) ist in Abb. 14 dargestellt.

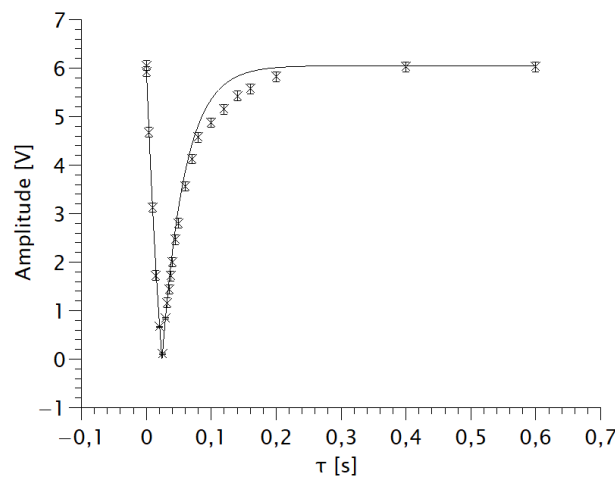


Abbildung 14: Amplituden der FIDs bei schwerem Öl. τ bezeichnet die Zeit zwischen A- und B-Puls. Die Fitfunktion wurde nach (37) angefitet. Dies ergab $T_1 = 35,03(17) \text{ ms}$ bei $R^2 \approx 0,9989$. Die Amplitude M_0 wurde als erster Messwert gewählt, da dieser Messwert bei $\tau = 0,1 \text{ ms}$ aufgenommen wurde.

Es ergibt sich

$$T_{1,fit} = 35,03(17) \text{ ms} \quad (49)$$

bei $R^2 \approx 0,9989$. Das heißt, dass die Abschätzung $T_{1,approx} \approx 35,1 \text{ ms}$ über τ_0 im Fehlerintervall liegt.

4.1.2 Spin-Spin-Relaxationszeit mit Spin-Echo

Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	4,04 μ s
Pulslänge B_{len}	8,06 μ s
Periodendauer P	1 s
Anzahl der B-Pulse N in P	1

Tabelle 3: Messeinstellungen zur Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit von schwerem Mineralöl.

T_2 wurde durch Anfitten an (42) bestimmt (siehe Abb. 15).

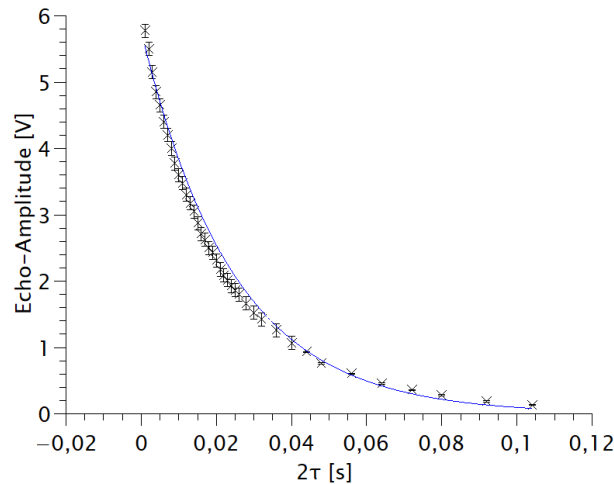


Abbildung 15: Amplituden der Echos bei schwerem Öl. τ bezeichnet die Zeit zwischen A- und B-Puls. Die Fitfunktion wurde nach (42) angefitet. Dies ergab $T_2 = 24,40(2)$ ms bei $R^2 \approx 0,9991$. Die Amplitude M_0 wurde als erster Messwert gewählt, da dieser Messwert bei $\tau = 0,5$ ms aufgenommen wurde.

Daraus ergibt sich

$$T_{2,SE} = 24,40(2) \text{ ms} \quad (50)$$

bei $R^2 \approx 0,9991$. Wie erwartet ist T_2 kleiner als T_1 , da bei Relaxation in z-Richtung auf M_0 keine Magnetisierung mehr in x-y-Richtung vorliegen kann.

4.1.3 Spin-Spin-Relaxationszeit mit Meiboom-Gill

Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	4,04 μ s
Pulslänge B_{len}	8,06 μ s
Periodendauer P	4 s
Anzahl der B-Pulse N in P	50
Halbe Zeit zwischen Pulsen τ	1 ms

Tabelle 4: Messeinstellungen zur Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit von schwerem Mineralöl.

T_2 wurde durch Anfitten an (44) bestimmt (siehe Abb. 16).

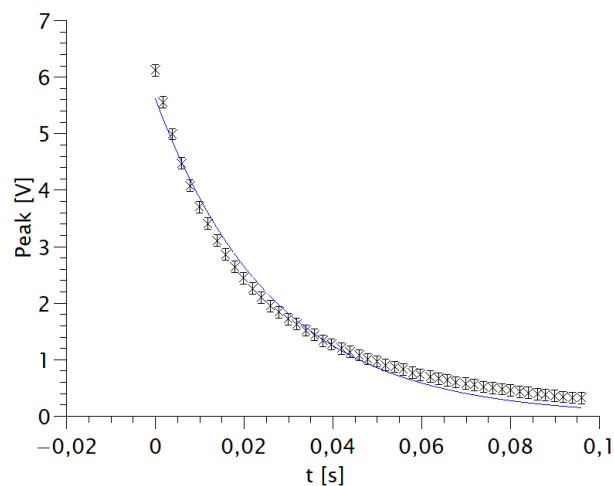


Abbildung 16: Amplituden der Echos bei schwerem Öl. τ bezeichnet die Zeit zwischen A- und B-Puls. Die Fitfunktion wurde nach (44) angefittet. Dies ergab $T_2 = 26,57(63)$ ms bei $R^2 \approx 0,9988$.

Daraus ergibt sich

$$T_{2,MG} = 26,57(63) \text{ ms} \quad (51)$$

bei $R^2 \approx 0,9988$. Wie erwartet ist $T_{2,MG}$ größer als $T_{2,SE}$, da Diffusionsprozesse bei der Meiboom-Gill-Methode (fast) keine Rolle mehr spielen.

4.2 Bestimmung der Relaxationszeiten von Ringelblumensalbe

4.2.1 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	8,42 μ s
Pulslänge B_{len}	4,22 μ s
Periodendauer P	3 s
Anzahl der B-Pulse N in P	1

Tabelle 5: Messeinstellungen zur Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit von Ringelblumensalbe.

Eine erste Abschätzung über τ_0 ergibt nach (39)

$$T_{1,\tau_0} \approx 1,17 \text{ s} \quad (52)$$

Über die $\frac{1}{3}$ -Methode folgt

$$T_{1,\frac{1}{3}} \approx 0,45 \text{ s} \quad (53)$$

Wie beim schweren Mineralöl liegt $T_{1,\frac{1}{3}}$ in der Größenordnung von T_{1,τ_0} , allerdings etwa 2,5 mal darunter. Durch eine Unachtsamkeit während der Versuchsdurchführung wurde die Periodendauer am Maßstab von $T_{1,\frac{1}{3}}$ zu $P = 10 \cdot T_{1,\frac{1}{3}} = 3 \text{ s}$ bestimmt und nicht am Maßstab von T_{1,τ_0} . Ausgehend davon wurde T_1 durch Anfitten von (37) bestimmt (siehe Abb. 17).

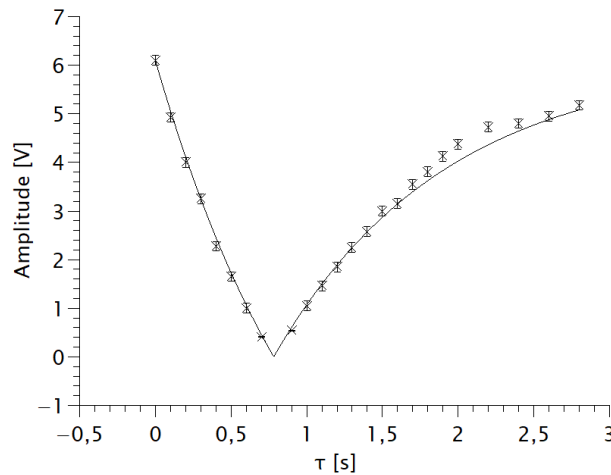


Abbildung 17: Amplituden der FIDs bei Ringelblumensalbe. τ bezeichnet die Zeit zwischen A- und B-Puls. Die Fitfunktion wurde nach (37) angefügt. Dies ergab $T_1 = 1,128(4)\text{ s}$ bei $R^2 \approx 0,9991$. Die Amplitude M_0 wurde als erster Messwert gewählt, da dieser Messwert bei $\tau = 0,1\text{ ms}$ aufgenommen wurde.

Es ergibt sich

$$T_{1,fit} = 1,128(4)\text{ s} \quad (54)$$

bei $R^2 \approx 0,9991$. Das bedeutet, dass die Periodendauer nur etwa 3 mal größer als T_1 ist, wodurch die Magnetisierung nur etwa $1 - \frac{1}{e^3} \approx 0,95M_0$ erreicht. Daher ist davon auszugehen, dass die reale Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 leicht über dem bestimmten Wert $T_{1,fit} = 1,128(4)\text{ s}$ liegt.

4.2.2 Spin-Spin-Relaxationszeit mit Spin-Echo

Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	4,22 μs
Pulslänge B_{len}	8,42 μs
Periodendauer P	3 s
Anzahl der B-Pulse N in P	1

Tabelle 6: Messeinstellungen zur Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit von Ringelblumensalbe.

T_2 wurde durch Anfüten an (42) bestimmt (siehe Abb. 18).

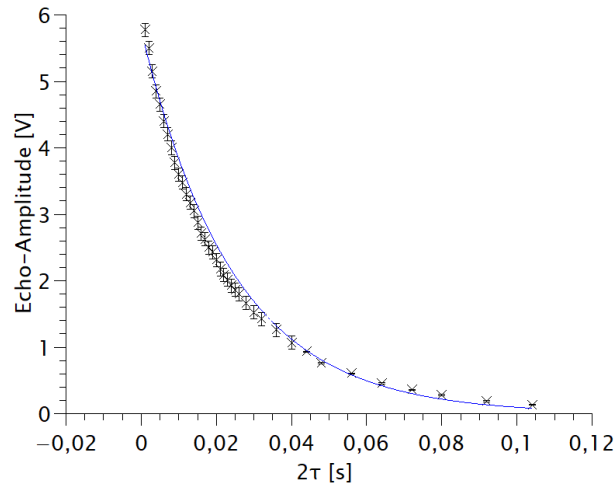


Abbildung 18: Amplituden der Echos bei Ringelblumensalbe. τ bezeichnet die Zeit zwischen A- und B-Puls. Die Fitfunktion wurde nach (42) angefitet. Dies ergab $T_2 = 122,71(18)$ ms bei $R^2 \approx 0,9988$. Die Amplitude M_0 wurde als erster Messwert gewählt, da dieser Messwert bei $\tau = 0,5$ ms aufgenommen wurde.

Daraus ergibt sich

$$T_{2,SE} = 122,71(18) \text{ ms} \quad (55)$$

bei $R^2 \approx 0,9988$. Wie bei schwerem Mineralöl liegt T_2 unter T_1 . Allerdings ist der Unterschied zwischen T_1 und T_2 mit einem Faktor von ungefähr 10 deutlich höher als bei schwerem Mineralöl.

4.2.3 Spin-Spin-Relaxationszeit mit Meiboom-Gill

Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	21,581 42 MHz
Pulslänge A_{len}	4,22 μ s
Pulslänge B_{len}	8,42 μ s
Periodendauer P	3 s
Anzahl der B-Pulse N in P	100
Halbe Zeit zwischen Pulsen τ	1 ms

Tabelle 7: Messeinstellungen zur Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit von Ringelblumensalbe.

T_2 wurde durch Anfitten an (44) bestimmt (siehe Abb. 19).

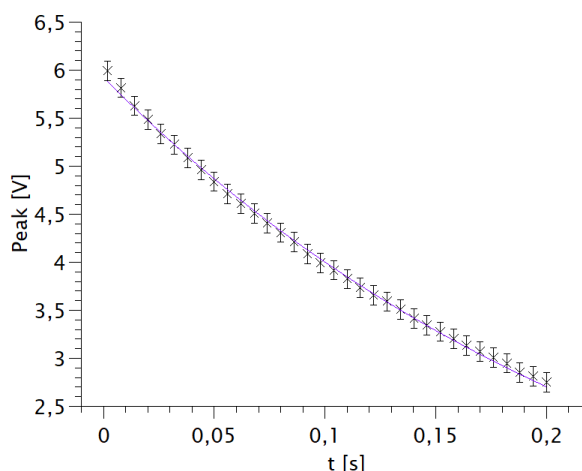


Abbildung 19: Amplituden der Echos bei Ringelblumensalbe. τ bezeichnet die Zeit zwischen A- und B-Puls. Die Fitfunktion wurde nach (44) angefitet. Dies ergab $T_2 = 255,0(10)$ ms bei $R^2 \approx 0,9985$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder vierte Peak dargestellt.

Daraus ergibt sich

$$T_{2,MG} = 255,0(10) \text{ ms} \quad (56)$$

bei $R^2 \approx 0,9985$. Wie erwartet ist $T_{2,MG}$ größer als $T_{2,SE}$, da Diffusionsprozesse wiederum bei dieser Methode (fast) keine Rolle mehr spielen.

4.3 Chemische Verschiebung

Die Messeinstellungen sind:

Variable	eingestellter Wert
Frequenz ν	20,306 00 MHz
Pulslänge A_{len}	4,6 μ s
Periodendauer P	1 s

Tabelle 8: Messeinstellungen zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen einiger Fluorverbindungen. Alle Werte wurden über 16 Perioden gemittelt.

Alle Werte wurden mit dem Oszilloskop über 16 Perioden gemittelt aufgenommen. Zur Berechnung der chemischen Verschiebung wurde (31) genutzt. Dabei ist der Peak

mit der höchsten Intensität der Referenzpeak. Die Fehler der chemischen Verschiebung wurden nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung bestimmt. Alle Abbildungen der (normierten) fouriertransformierten Messreihen sind im Anhang. Die Literaturwerte sind der Anleitung [2, S.33] entnommen.

4.3.1 FC-43

Die berechneten chemischen Verschiebungen für FC-43 ($\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$) sind:

Gemessener Frequenzpeak [Hz]	chemische Verschiebung [ppm]	Literaturwert [ppm]
7850 ± 300	25 ± 11	32
8050 ± 300	33 ± 11	43,18
9200 ± 100	75 ± 4	

Tabelle 9: Berechnete chemische Verschiebungen für FC-43 (Abb. 20) bei Referenzpeak bei 7150 Hz (entspricht Referenzfrequenz von 27,456 MHz).

4.3.2 FC-70

Die berechneten chemischen Verschiebungen für FC-70 ($\text{N}(\text{C}_5\text{F}_{11})_3$) sind:

Gemessener Frequenzpeak [Hz]	chemische Verschiebung [ppm]	Literaturwert [ppm]
8050 ± 300	33 ± 11	44
9300 ± 150	78 ± 5	

Tabelle 10: Berechnete chemische Verschiebungen für FC-70 (Abb. 21) bei Referenzpeak bei 7150 Hz (entspricht Referenzfrequenz von 27,456 MHz).

4.3.3 FC-770

Die berechneten chemischen Verschiebungen für FC-770 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{NO}$) sind:

Gemessener Frequenzpeak [Hz]	chemische Verschiebung [ppm]	Literaturwert [ppm]
7250 ± 300	7 ± 4	14
8150 ± 100	40 ± 4	
8800 ± 50	$64,0 \pm 1,8$	

Tabelle 11: Berechnete chemische Verschiebungen für FC-770 (Abb. 22) bei Referenzpeak bei 7050 Hz (entspricht Referenzfrequenz von 27,356 MHz).

4.3.4 PFS-1

Die berechneten chemischen Verschiebungen für PFS-1 sind:

Gemessener Frequenzpeak [Hz]	chemische Verschiebung [ppm]	Literaturwert [ppm]
6500 ± 100	-24 ± 4	
8450 ± 100	47 ± 4	

Tabelle 12: Berechnete chemische Verschiebungen für PFS-1 (Abb. 23) bei Referenzpeak bei 7150 Hz (entspricht Referenzfrequenz von 27,456 MHz).

4.3.5 HT-110

Die berechneten chemischen Verschiebungen für HT-110 sind:

Gemessener Frequenzpeak [Hz]	chemische Verschiebung [ppm]	Literaturwert [ppm]
6600 ± 150	-20 ± 5	
7300 ± 100	5 ± 4	
8500 ± 75	49 ± 3	67

Tabelle 13: Berechnete chemische Verschiebungen für HT-110 (Abb. 24) bei Referenzpeak bei 7150 Hz (entspricht Referenzfrequenz von 27,456 MHz).

5 Fazit

In diesem Versuch konnten die Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten von schwerem Mineralöl und Ringelblumensalbe bestimmt werden. Zudem wurde die chemischen Verschiebung von diversen Fluor-Präparaten bestimmt.

Die Werte von $T_1 = 35,03(17)$ ms für schweres Mineralöl liegen zwar von der Größenordnung im Bereich des Literaturwerts $T_{1,lit} = 36$ ms, weichen aber um etwa 2,7 % von ihm ab. Ähnliches gilt für den Literaturwert von $T_{2,lit} = 30,9$ ms bei schwerem Mineralöl. Der über die MG-Methode bestimmte Wert $T_{2,MG} = 26,57(63)$ ms weicht um etwa 14 % von ihm ab. Dabei wurde der nach der MG-Methode bestimmte Wert für den Vergleich herangezogen, da diese Methode von den verwendeten theoretisch die genaueste ist.

Die Literaturwerte liegen nicht im Fehlerintervall, sodass entweder von einer falschen Fehlerabschätzung oder von systematischen Fehlerquellen ausgegangen werden muss. Denkbar wäre, dass die Larmor-Frequenz der Kerne nicht genau genug mit der Resonanzfrequenz der Schwingkreise übereinstimmt oder Temperaturänderungen zu zusätzlichen Inhomogenitäten im Magnetfeld geführt haben.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit von Ringelblumensalbe wurde zu $T_1 = 1,128(4)$ s bestimmt. Allerdings ist der Wert vermutlich etwas zu klein, da die Periode (3 s) durch eine Unachtsamkeit nur etwa $3 \cdot T_1$ entsprach und der Zustand des thermischen Gleichgewichts nur zu etwa 95 % erreicht wurde. Dennoch gibt die Messung eine Tendenz wieder: Der Wert liegt über eine Größenordnung über dem von T_1 bei schwerem Mineralöl. Die Spin-Spin-Relaxationszeit wurde zu $T_{2,MG} = 255,0(10)$ ms bestimmt. Bemerkenswert ist der hohe Unterschied zu $T_{2,SE} = 122,71(18)$ ms. Dies deutet darauf hin, dass Diffusionsprozesse in Ringelblumensalbe eine große Rolle spielen. Die Messung von T_2 hat eine deutlich höhere Qualität als die von T_1 , da die Periodendauer mehr als 10 mal so groß wie T_2 gewählt wurde.

Die Literaturwerte der chemischen Verschiebungen liegen bei FC-43 und FC-70 im Fehlerintervall, auch wenn der berechnete Wert immer deutlich darunter liegt. Bei FC-770 und HT-110 liegt das Fehlerintervall unterhalb des Bestwerts. Die zu kleine chemische Verschiebung könnte ihren Ursprung darin haben, dass durch die Überlappung von Peaks die gemessenen Bestwerte für die Peakposition aneinander rücken und somit die chemische Verschiebung kleiner wird. Dieses Problem könnte z.B. dadurch minimiert werden, indem die Messzeit erhöht wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Messung noch Verbesserungspotential aufweist, z.B. durch vergrößerte Messzeiten oder durch größere Perioden, sodass der Zustand des thermischen Gleichgewichts möglichst gut erreicht wird. Darüber hinaus könnte zur Verminderung des Rauschens häufiger eine Mittelung über mehrere Perioden genutzt werden, wie bei der Messung der chemischen Verschiebung. Dennoch sind die

wesentlichen Versuchsziele erreicht worden und somit ist der Versuch als ein Erfolg zu werten.

Anhang

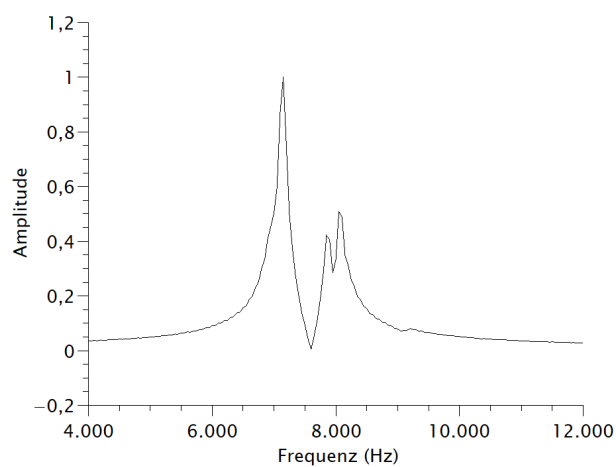


Abbildung 20: Fourier-Transformation des FID von FC-43 (Bedingungen siehe Tab. 8).

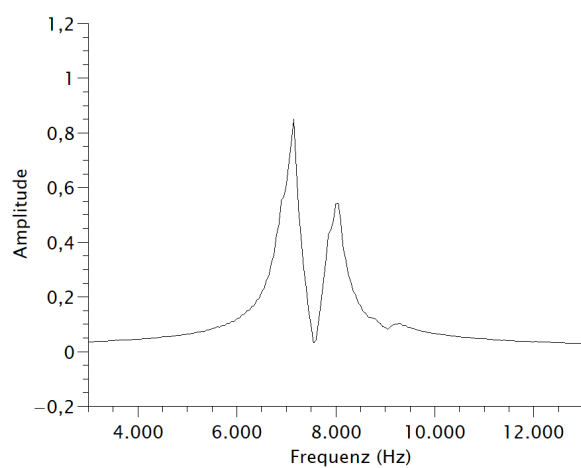


Abbildung 21: Fourier-Transformation des FID von FC-70 (Bedingungen siehe Tab. 8).

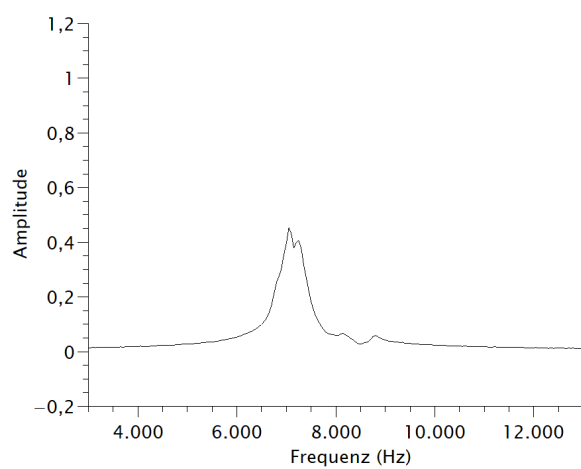


Abbildung 22: Fourier-Transformation des FID von FC-770 (Bedingungen siehe Tab. 8).

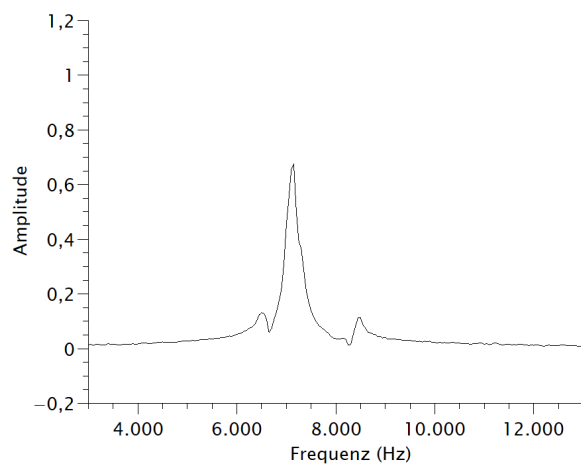


Abbildung 23: Fourier-Transformation des FID von PFS-1 (Bedingungen siehe Tab. 8).

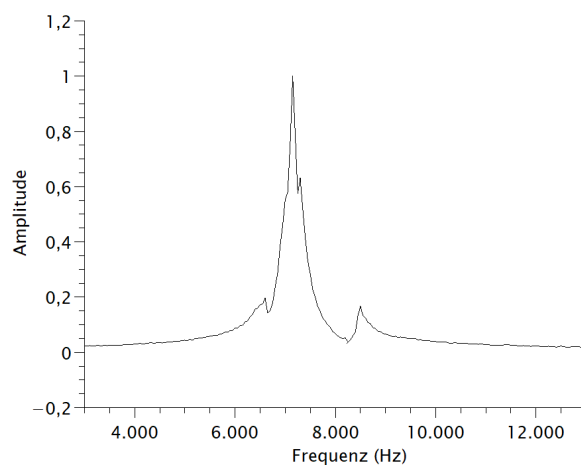


Abbildung 24: Fourier-Transformation des FID von HT-110 (Bedingungen siehe Tab. 8).

Literatur

- [1] MRT-Aufnahme eines menschlichen Kniegelenks, in sagittaler Schichtung. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=681509>. [CC BY-SA 3.0; Zugriff am 17. November 2019].
- [2] D. Wiesche und G. Reicherz. *pNMR Versuchsanleitung V306*. Fortgeschrittenenpraktikum, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität Bochum, 2018, Version 1.4.
- [3] RWTH Aachen II. Physikalisches Institut. Physikalisches Praktikum im Bachelor-Studiengang an der RWTH Aachen. Versuch: Nuclear Magnetic Resonance (NMR). <https://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/NMRscript.pdf>, 2013.