

# **Versuch 306:**

## Gepulste NMR

Anonyme Praktikanten

Note: 2,0

Januar 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Vorbemerkung zum Antestat</b>	<b>3</b>
<b>2 Vorbemerkung zu diesem Protokoll</b>	<b>3</b>
<b>3 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>4 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
4.1 Spins im Magnetfeld . . . . .	3
4.1.1 Präzession . . . . .	4
4.1.2 Zeeman-Effekt . . . . .	4
4.1.3 Magnetisierung . . . . .	4
4.2 Relaxation: $T_1$ und $T_2$ . . . . .	5
4.3 Bloch-Gleichungen . . . . .	5
4.4 Chemische Verschiebung . . . . .	6
<b>5 Allgemeines zur NMR</b>	<b>7</b>
5.1 Messung von $T_1$ . . . . .	10
5.2 Messung von $T_2$ : Spin-Echo vs. Meiboom-Gill-Methode . . . . .	10
<b>6 Versuchsdurchführung</b>	<b>11</b>
6.1 Aufbau . . . . .	11
6.1.1 Receiver . . . . .	12
6.1.2 Synthesizer . . . . .	12
6.1.3 Pulse Programmer . . . . .	13
6.1.4 Schwingkreis . . . . .	13
6.1.5 Magnet . . . . .	13
6.1.6 Oszilloskop . . . . .	13
6.2 Justierung des Aufbaus . . . . .	15
6.2.1 Pickup-Probe . . . . .	15
6.2.2 FID und 90°-Puls . . . . .	15
6.2.3 180°-Puls . . . . .	16
<b>7 Auswertung</b>	<b>17</b>
7.1 Vermessung $T_1$ & $T_2$ von schwerem Mineralöl und Ringelblumensalbe . . . . .	17
7.1.1 Spin-Gitter Relaxationszeit . . . . .	17
7.1.2 Spin-Spin Relaxationszeit . . . . .	19
7.2 Vermessung der Chemischen Verschiebung von Fluor . . . . .	23
<b>8 Diskussion</b>	<b>25</b>
<b>9 Literaturverzeichnis</b>	<b>26</b>
<b>10 Anhang</b>	<b>27</b>

# 1 Vorbemerkung zum Antestat

Das Antestat fand im Versuchsräum auf NB05 statt und dauerte zwischen 1,5 und 2 Stunden. Beide Praktikanten wurden nach Vorschrift separat benotet. Herr Reicherz war sehr freundlich und fragte uns ausführlich aus bzw. erklärte auch ein bisschen was zum Versuch. Als Vorbereitung ist es zu empfehlen, den Versuch, soweit es die Anleitung erlaubt, gut verstanden zu haben. Zudem ist es hilfreich, die Anleitung mitzunehmen, um die Aufgaben mit den richtigen Einstellungen erfüllen zu können. Nach unserer Erfahrung dauert der Versuch übrigens recht lang, vielleicht inklusive Antestat und winziger Mittagspause 7 Stunden.

**WICHTIGER HINWEIS:** Das Oszilloskop speichert nur Tabellendateien seiner gerade auf dem Bildschirm angezeigten Kurven. D.h. den Bereich der Triggerperiode, den man nicht sieht (obwohl das Oszi ihn misst), wird NICHT gespeichert. Zudem kann es sein, dass das Oszi nicht fortlaufend neue intelligente Dateinamen wählt, sondern seine alten aus USB-Sticks gespeicherten Messungen überschreibt. Man kann sie aber umbenennen, oder sie in verschiedene Ordner mit aussagekräftigen Namen stecken.

Ihr merkt, wir hatten ein paar Probleme damit.

# 2 Vorbemerkung zu diesem Protokoll

Es gab kein Feedback-Gespräch und nur weniger Kritikpunkte, diese waren allerdings schwerwiegender inhaltlicher Natur. Wir hatten bei zwei Werten vergessen, die korrekt auf signifikante Stellen zu runden und die die Spin-Gitter-Relaxationszeit für die Ringelblumensalbe falsch berechnet. Jedenfalls ist sie wohl eher 1500 ms als 1000 ms. Nach Abgabe des Protokolls hat Herr Reicherz dieses sofort zurückgeschickt und um Korrektur gebeten. Wir wissen nicht, inwiefern dies in die Bewertung miteingeflossen ist.

Und unser Protokoll hatte vor Einbringen der Vorbemerkungen weniger Leerseiten.

# 3 Einleitung

Die gepulste *nuclear magnetic resonance* (NMR) ist eine Methode, die das kumulative Verhalten von Kernspins in einer Probe manipulieren und messen kann. In dem man Proben mit Spins in ein externes, homogenes und genügend stabilisiertes Magnetfeld bringt, erwirkt man automatisch eine sog. Präzessionsbewegung der makroskopischen Magnetisierung (Summe über die magnetischen Momente der Kerne) der Probe.

Ihre Manipulation wird mithilfe von (gepulsten) Radiowellen durchgeführt, die hochfrequente Magnetfelder in der Probe erzeugen. Befinden sich diese in Resonanz zur natürlichen Präzessionsbewegung, kann man die Magnetisierung im Prinzip beliebig ausrichten. Die Messung der Magnetisierung beruht dabei auf den HF-Induktionsströmen, die die präzidierende Magnetisierung in der auch für Pulseinstrahlung verwendeten Spulen hervorruft.

In diesem Versuch sollen hauptsächlich die Relaxationprozesse von manipulierten Zuständen der Magnetisierung zurück ins thermische Gleichgewicht der Spins mit dem permanenten Magnetfeld mit verschiedenen Methoden vermessen werden, die durch Exponentialgesetze und deren Zeitkonstanten  $T_1, T_2$  beschrieben werden können. Die Relaxationen stehen in engem Zusammenhang zu den mikroskopischen Eigenschaften der Probe und unterscheiden sich daher von Stoff zu Stoff.

Anwendung findet NMR etwa im Nuklear Magnetic Imaging (MRI, dt. Kernspintomografie), wo zerstörungsfrei und ohne Strahlenbelastung hochauflösende dreidimensionale „Bilder“ makroskopischer Objekte, wie etwa biologischen Organismen generiert werden können. Für die Unterscheidung verschiedener Gewebe oder Materialien sind die charakteristischen Relaxationszeiten relevant [3]. Zudem lassen sich auch die mikroskopischen Strukturen von Molekülen untersuchen, weil diese lokal unterschiedliche Magnetfelder verursachen. Die letzte Option soll in diesem Versuch bei der Messung der sog. Chemischen Verschiebung andeutungsweise an komplexen Fluormolekülen nachvollzogen werden.

# 4 Theoretische Grundlagen

Die folgende Darstellung basiert, sofern nicht anders gekennzeichnet, auf der Versuchsanleitung [4].

## 4.1 Spins im Magnetfeld

Das magnetische Moment, welches Kerne aufweisen, lässt sich abhängig von einem Drehimpuls (dem Kernspin) schreiben:

$$\vec{\mu}_I = -g_I \frac{2\hbar}{em_p} \vec{I} = -g_I \frac{\mu_K}{\hbar} \vec{I} = -\gamma \vec{I} \quad (1)$$

Dabei heißt  $\mu_K = 5,050 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T}$  das Kernmagneton,  $g_I$ , der Kern-Landé-Faktor, codiert die für ein System vorliegende Abweichung vom magnetischen Moment eines durch einen klassischen Ringstrom desselben Teilchens erzeugten Drehimpuls und  $\vec{I}$  ist der Spin-Vektor des Kerns. Eine Zusammenfassung der Vorfaktoren, die für jedes System wegen  $g_I$  unterschiedlich ist, findet sich in  $\gamma$ , dem sog. *gyromagnetischen Verhältnis*, welches von Bedeutung bei der Präzession von Kernspins bzw. Magnetisierungen ist.

#### 4.1.1 Präzession

Nun wird ein klassisches Phänomen beschrieben, welches die Kreisbewegung eines magnetischen Moments um die Achse eines festen äußeren Magnetfeldes beschreibt. Das hier vermittelte Verständnis ist sowohl für makroskopische Magnetisierungen als auch die scharf messbare  $z$ -Komponente von einzelnen Kernspins valide, weil erstere aus der vektoriellen Summe der magnetischen Momente letzterer entsteht.

Das Drehmoment, welches ein mag. Moment erfährt, ist über ein Kreuzprodukt definiert:

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad , \quad \Rightarrow \quad |\vec{T}| = |\vec{\mu}| B \sin \theta \quad (2)$$

Dabei gilt die rechte Gleichung wegen der Eigenschaften des Kreuproduktes, wenn  $\theta$  der Winkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{B}$  ist.

Nimmt man nun an, dass eine Präzessionsbewegung vorliegt, was wegen der physikalischen Situation mit konstantem Magnetfeldvektor gerechtfertigt ist, kann man  $\vec{T}$  ganz allgemein für Präzessionen ausdrücken:

$$|\vec{T}| = |\dot{\vec{L}}| = \frac{d\vec{L}}{dt} = L \sin \theta \cdot \dot{\phi} \quad (3)$$

Hier taucht wieder  $\sin \theta$  auf, weil das Drehmoment nur proportional zu dem vektoriellen Anteil von  $\vec{L}$  ist, der sowohl zu  $\vec{T}$  als auch zu  $\vec{B}$  orthogonal ist. Erkennt man nun  $\dot{\phi}$  als Präzessions- oder Larmor-Frequenz  $\omega_L$ , so kann man aus den beiden Ausdrücken für  $|\vec{T}|$  extrahieren:

$$\omega_L = \frac{|\vec{\mu}| B}{|\vec{L}|} = \gamma B \quad (4)$$

Diese Gleichung ist die fundamentale Resonanzbedingung der magnetischen Kernresonanz, weil sie die natürliche Präzessionsfrequenz von Kernen mit bestimmten  $\gamma$  mit dem äußeren Feld in Verbindung setzt. Für die in diesem Versuch verwendeten Kernsorten gilt zum Beispiel:

$$\gamma_{proton} = 2,675 \cdot 10^8 \quad \frac{rad}{sT} \quad \gamma_{Fluor} = 2,517 \cdot 10^8 \quad \frac{rad}{sT} \quad (5)$$

#### 4.1.2 Zeeman-Effekt

Als Aufspaltung des Linienspektrums geladener Teilchen in einem Magnetfeld gesehen, findet auch in diesem Versuchsaufbau ein einfacher Zeeman-Effekt statt. Dieser beschreibt die verschiedenen Energiezustände, die sich aus der Ausrichtung der Protonen- oder Fluor-Kernspins mit Spin  $\frac{1}{2}$  parallel oder antiparallel zum Magnetfeld ergeben und so erst einen einzigen möglichen Übergang bzw. eine Linie mit der Energie(differenz)

$$\Delta E = hf = \hbar \omega_L = \gamma \hbar B = 42,58 \frac{MHz}{T} \cdot \hbar \cdot B \quad (6)$$

erzeugen.

#### 4.1.3 Magnetisierung

Die Magnetisierung bezeichnet das makroskopische Magnetische Moment einer Probe, in welcher sich elementare magnetische Momente ausgerichtet haben. Im Falle eines äußeren Magnetfeldes  $\vec{B}$  vereinfacht sich die Situation, da die elementaren magnetischen Momente sich entweder parallel oder antiparallel zu diesem anordnen, was zwei verschiedenen Energiezuständen entspricht. Deren Besetzung im thermischen Gleichgewicht kann man mit der Boltzmann-Verteilung beschreiben:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left[ \frac{\Delta E}{k_B T} \right] = \exp \left[ \frac{\hbar \omega_L}{k_B T} \right] \quad M_Z = (N_2 - N_1) \cdot \mu \quad (7)$$

Dabei entspricht  $N_2$  der Anzahl der Spins pro Volumeneinheit oder pro Probe im höheren Energiezustand (parallel zum  $\vec{B}$ ),  $N_1$  analog. Die folgende Magnetisierung kann wie rechts mit dem makroskopischen magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  berechnet werden.

## 4.2 Relaxation: $T_1$ und $T_2$

### zu $T_1$ :

Die eben besprochene Magnetisierung in Richtung eines äußeren  $B$ -Feldes baut sich (wenn die Probe instantan in  $\vec{B}$  platziert wird) nach einem Exponentialgesetz auf. Zudem zerfällt  $M_z$ , sofern das thermische Gleichgewicht mit  $\vec{B}$  gestört wurde, auch wieder exponentiell. Bei beiden Prozessen taucht die wichtige Zeitkonstante *Spin-Gitter-Relaxationszeit*  $T_1$  auf. Dies ist eine stoffabhängige Konstante und beschreibt die Präzession um die durch das Magnetfeld vorgegebene  $z$ -Achse (wie viele Spins wann dort präzedieren), die sog. Longitudinalpräzession.

Den Aufbauprozess kann mit der Differenzialgleichung

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (8)$$

beschrieben werden, d.h. die (positive) Änderungsrate von  $M_z$  ist proportional zur noch zusätzlich zu  $M_z(t)$  möglichen Magnetisierung durch  $T_1$ . Für die Anfangsbedingung  $M_z(t=0) = 0$  ergibt sich durch Separation der Variablen und Integration von  $1/M_z \cdot dM_z$  die Lösung

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (9)$$

Die Werte für  $T_1$  in verschiedenen Stoffen reichen dabei typischerweise von Mikrosekunden bis Sekunden.

Vor der Ausrichtung sind die Spins in der Probe ungeordnet, es zeigt netto genauso viel Magnetisierung in  $z$ - wie in  $-z$ -Richtung. Wird die Probe ins Feld eingebbracht, sind im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur mehr Kernspins im niedrigeren Energiezustand (antiparallel zu  $\vec{B}_0$ ) als im höheren (parallel zu  $\vec{B}_0$ ). Dabei drehen sich also mehr Spins antiparallel zu  $\vec{B}_0$  als sich parallel dazu drehen, wobei Energie frei wird. Es fließt also Energie von der Magnetisierung aus ins Gitter.

### zu $T_2$ :

Die sog. Spin-Spin-Relaxationszeit bezieht sich auf die Relaxationsprozesse in der  $x - y$ -Ebene. Diese finden statt, weil die Kerne der Probe aufgrund deren Struktur verschiedenen Magnetfeldern ausgesetzt sind, was zu unterschiedlichen Larmor-Frequenzen führt. Dadurch laufen die Spins gewissermaßen auseinander, was als exponentieller Abfall der makrokopischen Magnetisierung mit Zeitkonstante  $T_2$  beschreiben kann. Mit Differenzialgleichungen formuliert liest sich dies

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{M_{0,x} + M_x(t)}{T_2} \quad \frac{dM_y}{dt} = \frac{M_{0,y} + M_y(t)}{T_2} \quad (10)$$

## 4.3 Bloch-Gleichungen

Die Bloch-Gleichung sind drei Differenzialgleichungen, die die Bewegung des makroskopischen Magnetischen Momentes einer Probe in allen Raumrichtungen beschreiben. Dabei fließen sowohl die Präzessionsbewegung als auch die Relaxationsprozesse in die Beschreibung mit ein. Dementsprechend handelt es sich um eine Beschreibung eines aus dem thermischen Gleichgewicht ausgelenkten magnetischen Momentes und dessen Rückkehr in dieses, welche nun einmal in für diesen Versuch anwendbarer Form vorgestellt werden sollen.

Die Präzessionsbewegung eines Magnetischen Momentes kann wie in Kap. 4.1.1 besprochen durch  $\dot{\vec{\mu}} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B})$  dargestellt werden, durch Summieren über die Spins der Probe ergibt sich deren makroskopische Magnetisierung:

$$\dot{\vec{M}} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \quad (11)$$

Im Bezug auf den konkreten Versuchsaufbau lässt sich das Magnetfeld, dem die Probe ausgesetzt ist, komponentenweise beschreiben. Per Konvention zeigt das permanente Magnetfeld in  $z$ -Richtung, dort wird  $B_0$  als dessen Betrag eingetragen. Die Spule erzeugt nun zusätzlich ein HF-Magnetfeld, das mit der Larmor-Frequenz oszilliert und auch deswegen als Überlagerung zweier rotierender Magnetfelder in der  $x - y$ -Ebene beschrieben werden kann:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Diese Form gewinnt man nur dadurch, dass man die Komponente mit  $-\omega$  vernachlässigt. Dies ist hier möglich, weil angenommen wird, dass  $\omega \approx \omega_L$  in der Nähe der Larmorfrequenz liegt und  $-\omega$  demnach kaum einen Einfluss auf die Spins hat. Durch Ausführung des Kreuzproduktes ergeben sich die gekoppelten Differenzialgleichungen für alle Raumrichtungen:

$$\dot{M}_x = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) \quad (13)$$

$$\dot{M}_y = -\gamma(M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) \quad (14)$$

$$\dot{M}_z = -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) \quad (15)$$

Dazu addiert man noch die Terme für die Relaxation für den Fall dass  $M_{0,x} = M_{0,y} = 0$  ist:

$$\dot{M}_z = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad \dot{M}_x = \frac{M_x(t)}{T_2} \quad \dot{M}_y = \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (16)$$

$$\implies \dot{M}_x = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) + \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (17)$$

$$\dot{M}_y = -\gamma(M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) + \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (18)$$

$$\dot{M}_z = -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \dot{M}_y = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (19)$$

Weil  $\omega = \omega_L$  während der Bewegung konstant bleibt, kann man die Bloch-Gleichungen leicht in ein mitrotierendes Bezugssystem transformieren, was das Lösen vereinfachen kann. Das Neue Koordinatensystem zeige mit der  $x$ -Achse in Richtung der HF-Komponente des Magnetfeldes:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ -B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{B}^* = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Anschließend muss man noch eine Korrektur der Zeitdifferentiation für mitrotierende Bezugssysteme anwenden, eine effektive Verringerung des äußeren Magnetfeldes um  $\frac{\omega}{\gamma}$  berücksichtigen und kann dann  $\dot{M}^*$  mit einem mitrotierenden effektiven Magnetfeld beschreiben.

Letztlich lauten die Bloch-Gleichungen im mitrotierenden System

$$\dot{M}_x^* = (\gamma B_0 - \omega) M_y^* - \frac{M_x^*}{T_2} \quad (21)$$

$$\dot{M}_y^* = -(\gamma B_0 - \omega) M_x^* + \gamma B_1 M_z^* - \frac{M_y^*}{T_2} \quad (22)$$

$$\dot{M}_z^* = -\gamma B_1 M_y^* - \frac{M_z^* - M_0}{T_1} \quad (23)$$

Die Terme mit  $1/T_{1,2}$  tragen dabei den Relaxationsprozessen Rechnung. Interessant sind die neu auftretenden Terme der Form  $(\gamma B_0 - \omega) M_{x,y}^*$ , sie beschreiben nämlich immer noch eine Präzessionsbewegung, allerdings nicht mehr um die Achse des äußeren Feldes, sondern um den Teil der Magnetisierung in der  $x^* - y^*$ -Ebene ( $M_z^*, \dot{M}_z^*$  kommen nicht vor), also demjenigen, der mit der Rotation verknüpft ist. Die Terme mit  $-\gamma B_1 M_{y,z}^*$  beschreiben eine Bewegung unabhängig von der  $x^*$ -Koordinate, d.h. sie entsprechen einer Bewegung um die  $x^*$ -Koordinate.

#### 4.4 Chemische Verschiebung

Zusätzlich zu den Relaxationszeiten der durch am äußeren Feld ausgerichtete Protonen verursachten Magnetisierung wird in diesem Versuch das Phänomen der chemischen Verschiebung untersucht bzw. vermessen. Dazu werden Proben mit komplexen Molekülen verwendet, die Fluor enthalten. Die Fluoratome befinden sich dabei an verschiedenen Stellen des Moleküls, sodass sie ortsabhängig mitunter verschiedenen internen Magnetfeldern unterworfen sind.

Diese wirken als kleineräumige, aber wegen der großen Anzahl der Moleküle sehr oft auftretende Korrektur zu äußeren Feld. Daher enthält die Probe verschiedene Populationen von Fluorkernen mit jeweils anderem  $\gamma$  bzw. unterschiedlichen Larmor-Frequenzen. Deren Messung ist eine anerkannte Methode, um unbekannte chemische Stoffe hinsichtlich ihrer molekularen Struktur zu untersuchen, da z.B. bestimmte Gruppen eindeutige Signaturen aufweisen [3].

Der Begriff „chemische Verschiebung“ definiert dabei den Ausdruck

$$\frac{\partial}{ppm} = \frac{(\nu_{Probe} - \nu_{Referenz})/Hz}{\nu_{Referenz}/MHz} \quad (24)$$

Die Referenzfrequenz kann an sich beliebig gewählt werden, hier macht es jedoch Sinn, eine der Larmorfrequenzen in den Fluorspektren zu verwenden, da so abgeschätzt werden kann, wie „verschieden“ die internen Magnetfelder in den Molekülen an den Orten der Fluorkerne sind. Bei Fluorkernen ist der Effekt übrigens deutlich größer als bei protonenhaltigen Flüssigkeiten wie den hier verwendeten Ölen.

## 5 Allgemeines zur NMR

Die folgende Darstellung basiert, sofern nicht anders gekennzeichnet, auf der Versuchsanleitung [4].

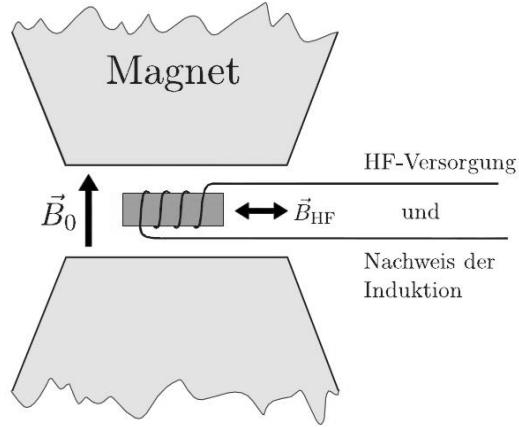


Abbildung 1: Permanentmagnet mit HF-Spule, in die die Probe eingebracht wird, und Magnetfeldrichtungen [4]

In diesem Versuch wird die gepulste Nukleare Magnetresonanz angewendet, d.h. auf eine in einem permanenten Magnetfeld platzierte Probe wird über eine HF-Spule nur kurzzeitig elektromagnetische Strahlung eingestrahlt und nach dem Puls wird über die Induktionsspannung in derselben Spule die Antwort der Probe gemessen. Da es sich um hinreichend kurze Pulse handelt, enthält deren Fourier-Transformation neben der eigentlichen Trägerfrequenz, welche oft der Larmor-Frequenz entspricht, auch zusätzliche Anteile mit ähnlichen Frequenzen.

Die Probe wird in eine Spule eingebracht, welche sich in einem konstanten Magnetfeld  $\vec{B}_0$  befindet, z.B. zwischen den Polen zweier Permanentmagneten. Durch Anlegen einer Wechselspannung an die Spule kann man nun ein zusätzliches Magnetfeld  $\vec{B}_{HF}(t)$  erzeugen, welches senkrecht zu  $\vec{B}_0$  steht. Dieses führt zu einer Auslenkung der Spins bzw. der Magnetisierung von ihren jeweiligen thermischen Gleichgewichtszuständen und die Präzession beginnt. Diese erzeugt ein rotierendes magnetisches Feld, dessen  $x - y$ -Komponenten als zeitliche Änderungen bzw. Induktionsspannungen in der Spule gemessen werden können.

Alternativ gibt es noch die sog. cw- (continuous wave-) NMR, bei der gleichzeitig Radiowellen eingestrahlt werden und die Resonanz der Probe vermessen wird. Dabei wird entweder das Magnetfeld oder die HF-Frequenz der Spule (wie hier) kontinuierlich variiert. Der Vorteil ist, dass die Polarisation der Probe während der Messung nicht vollständig zerstört wird, weil man die eingestrahlten Frequenzen besser kontrolliert. Allerdings dauern die Sweeps über Magnetfeld oder Anregungsfrequenz vergleichsweise lange, und man muss mit einem schlechteren SNR rechnen.

### PULSE UND FID:

Jenachdem, wie lange man das HF-Signal mit  $\omega_L$  über die Spule einstrahlt, verhält sich die Magnetisierung anders. Dabei entspricht das Einstrahlen der Larmor-Frequenz dem Anlegen eines Magnetfeldes  $B_1$  wie in den Bloch-Gleichungen. Von Interesse in diesem Versuch sind vor allem sog.  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Pulse, die die Magnetisierung aus der  $z$ -Richtung in die  $x - y$ -Ebene kippen bzw. räumlich spiegeln. Dies kann man durch die Pulslänge (konkret die Länge des ersten während einer Pulsabfolge angewandten Pulses) unterscheiden:  $\alpha = \gamma B_1 t_\omega$ . Demnach ist der  $180^\circ$ -Puls doppelt so lang wie der  $90^\circ$ -Puls, wovon später beim Einstellen der Apparatur ausgegangen wird.

Nach einem  $90^\circ$ -Puls kommt es zu einem sog. *free induction decay* (FID), also dem erwähnten exponentiellen Abfall der Magnetisierung aufgrund der Spin-Spin-Relaxation mit  $T_2$ . Kombiniert man dies nach einer beliebigen Zeit  $\tau$  mit einem zusätzlichen  $180^\circ$ -Puls, so werden alle Spins in der  $x^* - y^*$ -Ebene gespiegelt. Dadurch überholen die langsameren Spins die schnelleren Spins und haben jeweils eine derart verkürzte Strecke in ihrer Präzessionsbewegung,

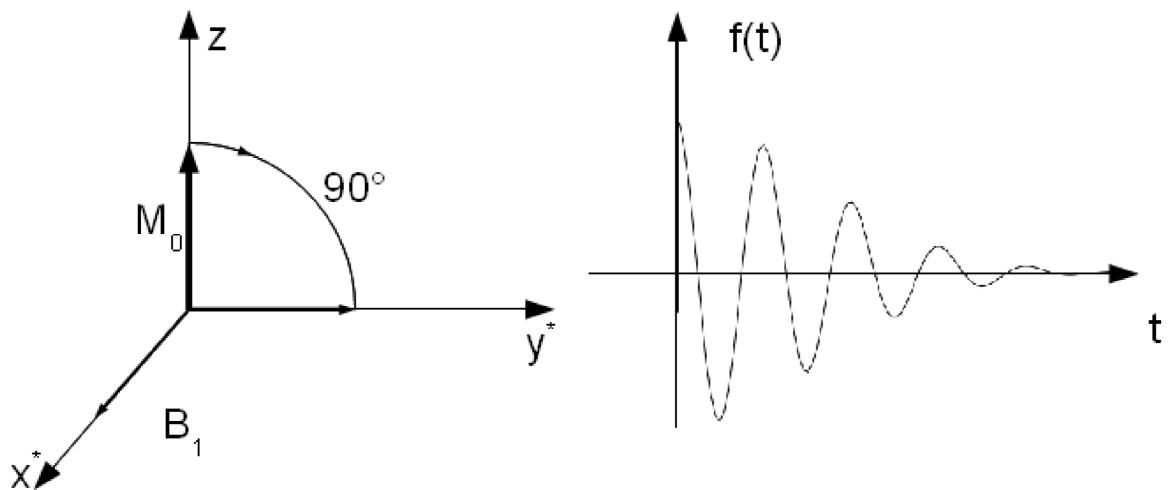


Abbildung 2: Auswirkungen eines  $90^\circ$ -Pulses auf die Magnetisierung und deren *free induction decay* [4]

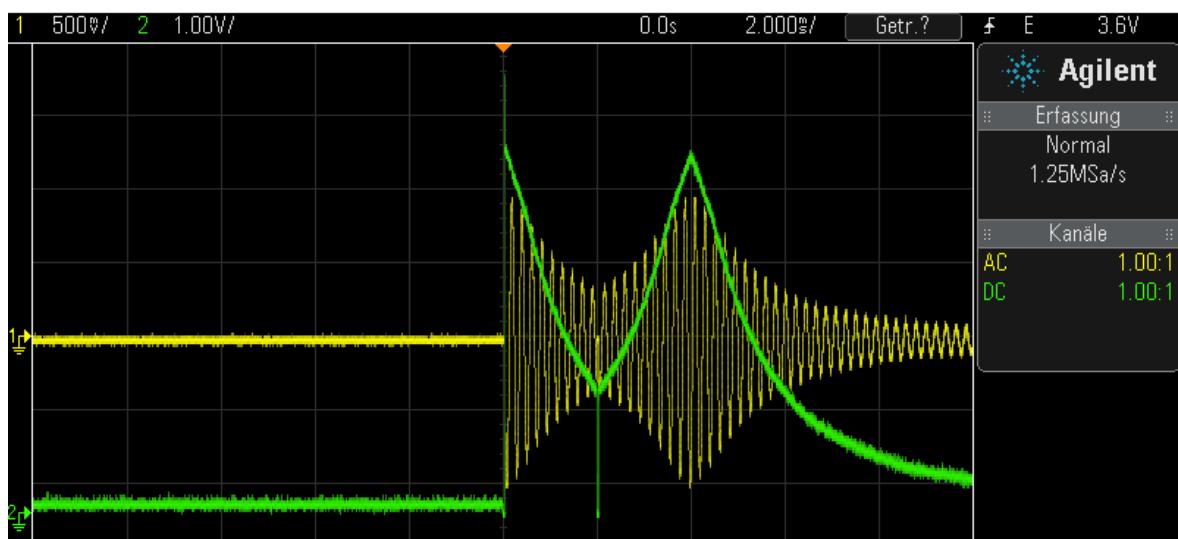


Abbildung 3: Ein Spin-Echo der Ringelblumensalbe-Probe nach  $\tau = 2ms$ . Der  $180^\circ$ -Puls ist nicht zu sehen, weil die Verstärker-Filter-Signalkette im Receiver während der Pulse von der Spule entkoppelt ist.

sodass die schnelleren Spins sie nach genau  $2\tau$  einholen. Dabei laufen alle noch außerhalb des thermischen Gleichgewichts wieder zusammen, erzeugen eine makroskopische Magnetisierung und damit ein *Spin-Echo* genanntes Signal. Anschließend kann wieder ein FID-Signal beobachtet werden.

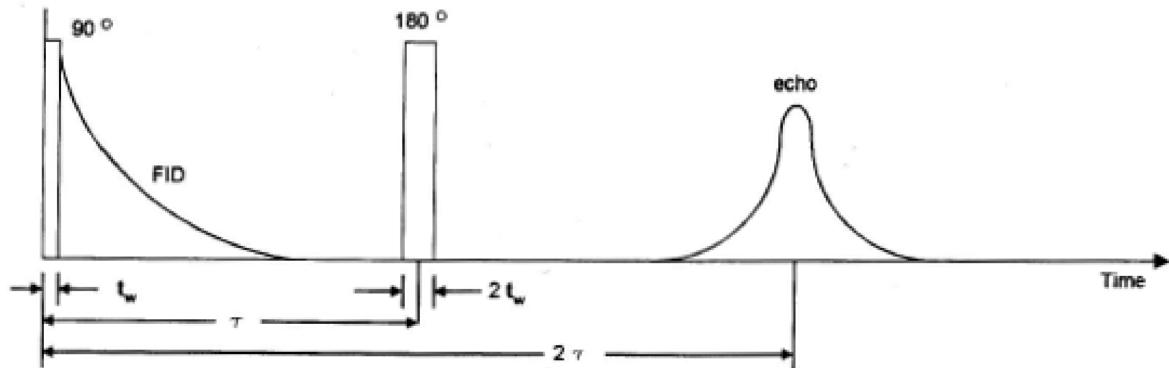


Abbildung 4: Signalstärke gegen Zeit bei Applikation eines  $90^\circ$  – und  $180^\circ$  – Pulses, die zum Spin-Echo führen [4]

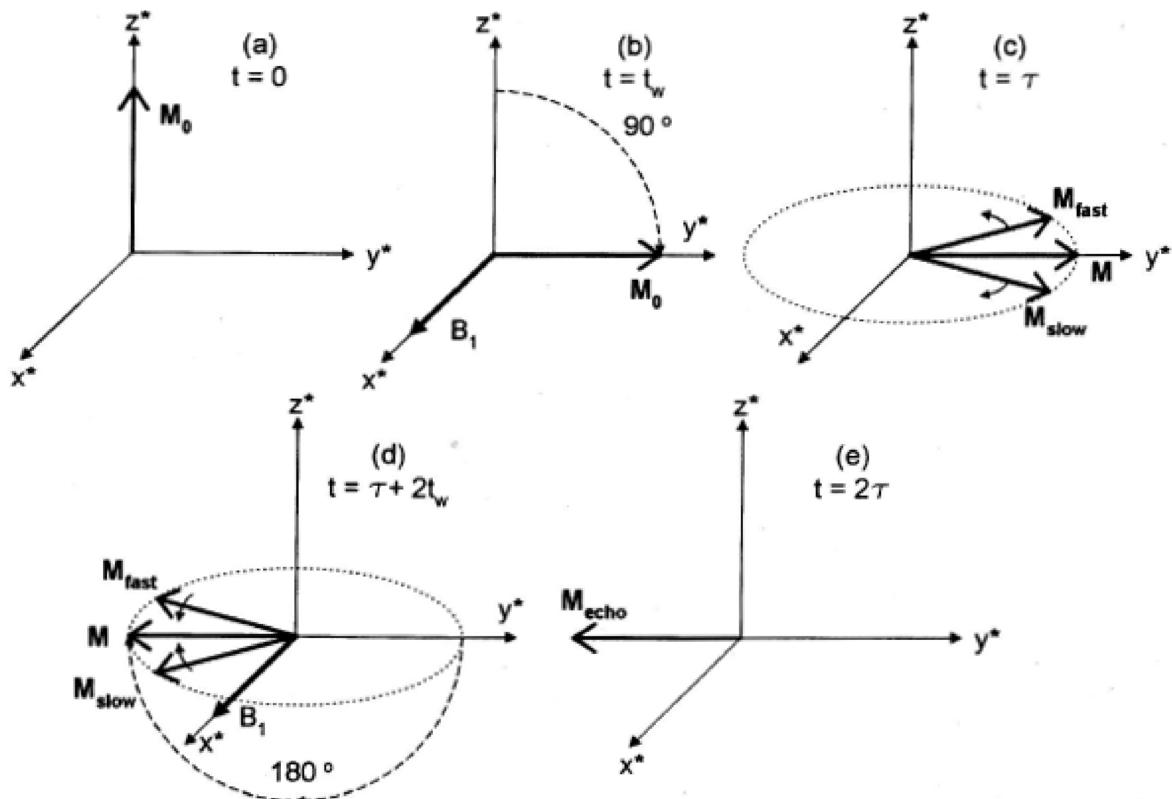


Abbildung 5: Darstellung der transversalen Spin-Relaxation im mitrotierenden Koordinatensystem beim Spin-Echo [4]

## 5.1 Messung von $T_1$

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  zu messen, wird die Rückkehr der entgegen dem thermischen Gleichgewicht ausgelenkten Magnetisierung in ihren Gleichgewichtszustand beobachten. Dazu wird die Magnetisierung durch einen  $180^\circ$ -Puls invertiert. Anschließend kehrt sie den Ausdrücken

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - \exp\left[\frac{-t}{T_1}\right]\right) \quad (25)$$

Genüge tuend ins thermische Gleichgewicht zurück. Die durch die rechte Gleichung beschriebene asymptotische Annäherung kann man mit dem vorliegenden Aufbau allerdings nicht direkt vermessen, weil die Spule die  $z$ -Komponente der Magnetisierung nicht direkt messen kann.

Abhilfe schafft es, nach jeweils einer zu variierenden Zeitspanne  $\tau$   $90^\circ$ -Puls einzustrahlen, der die nach  $\tau$  vorhandene Magnetisierung in die  $x - y$ -Ebene kippt, wo sie als Anfangsamplitude des so erzeugten FIDs gemessen werden kann.

Um die Messungen nicht zu verfälschen, darf die 2-Puls-Abfolge erst erneut eingestrahlt werden, wenn sich die Magnetisierung der Probe wieder im thermischen Gleichgewicht befindet. Dies geschieht wie in Abschnitt 5.1 besprochen durch eine gegen über  $T_1$  ausreichend lange Periodendauer bis zur Wiederholung der Pulssequenz von  $\sim 10T_1$ , was vorher eine Abschätzung von  $T_1$  erfordert. Diese kann gewonnen werden, indem man ein  $\tau$  findet, für das die Höhe des FID-Signals auf ca.  $1/3$  seines ursprünglichen Wertes abfällt.

## 5.2 Messung von $T_2$ : Spin-Echo vs. Meiboom-Gill-Methode

Zur Messung von  $T_2$  werden in diesem Versuch die Spin-Echo-Methode (SE) und die Meiboom-Gill-Methode (MG) verwendet. Nachfolgend soll das Prinzip der SE und der MG Methode erklärt werden und im Bezug auf ihre Aussagekraft hin verglichen werden.

Prinzipiell verwenden beide Methoden einen initialen Puls von  $90^\circ$  (Abbildung 5 (b)), der die Magnetisierung in die  $x-y$ -Ebene kippt. Dadurch, dass die Kerne alle eine leicht unterschiedliche Larmor-Frequenz haben, präzidieren ihre magnetischen Momente unterschiedlich schnell, wodurch die ursprüngliche Magnetisierung verschwimmt (c) [4].

### Spin-Echo-Methode:

Bei der Spin-Echo-Methode wird nach einer Zeit  $\tau$  ein  $180^\circ$  Puls eingegeben (d). Das hat zur Folge, dass die langsam präzidierenden Kernmomente sich vor die Schnelleren schieben und diese dann nach einer Zeit  $2\tau$  einholen (e). Dies führt dann zu einem Echo, welches beispielhaft in Abbildung 3 zu sehen ist. Indem die Amplitude des Spin-Echos für ausreichend viele  $2\tau$  gemessen wird, kann man den exponentiellen Abfall der  $x - y$ -Magnetisierung beobachten und als dessen Zeitkonstante  $T_2$  mit gewissen systematischen Fehlern (Diffusion der Spins) ermitteln.

### Meiboom-Gill-Methode

Die MG-Methode basiert auf dem gleichen Prinzip wie die SE Methode, nur wird hier eine Reihe von  $180^\circ$  Pulse mit Abstand  $(2n + 1)\tau$  eingestrahlt. Dadurch entstehen im Abstand von  $2\tau$  Echos. Dies hat den Vorteil, dass die Messzeit erheblich verkürzt werden kann und der Einfluss von Diffusionsprozessen mit berücksichtigt werden. Diesen Vorläufer der Meiboom-Gill Methode bezeichnet man als Carr-Purcell-Methode. Die nun korrigierte Formel lautet

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] \exp\left[\left(-\gamma_I \frac{\partial B}{\partial z}\right)^2 \frac{2}{3} D \tau^3\right], \quad (26)$$

mit der Diffusionskonstante  $D$ . [4]

Technisch ist es zudem sehr schwer, einen exakten  $180^\circ$  Puls zu konstruieren, wodurch es in der Praxis dazu kommt, dass sich bei der Carr-Purcell-Methode die kleinen systematisch wiederholten Ungenauigkeiten der der nicht richtig umgeklappten Magnetisierung zu einem nicht vernachlässigbaren Fehler akkumulieren. Um dies zu verhindern, wird die MG- Methode verwendet. Dabei wird der  $180^\circ$  Puls bei jedem Puls um  $90^\circ$  phasenverschoben. Dies hat zur Folge, dass das Magnetfeld beim dritten Puls um  $\pi$  phasenverschoben ist und dadurch entgegengesetzt zum ursprünglichen Magnetfeld zeigt, vergleiche hierzu (20), dadurch hebt sich die Ungenauigkeit bei der Einstellung des  $180^\circ$  Pulses exakt auf.

In Abbildung 6 ist eine Echosequenz unter Nutzung der MG-Methode zu sehen, dort sieht man den zu erwartenden exponentiellen Abfall der Peakhöhe.

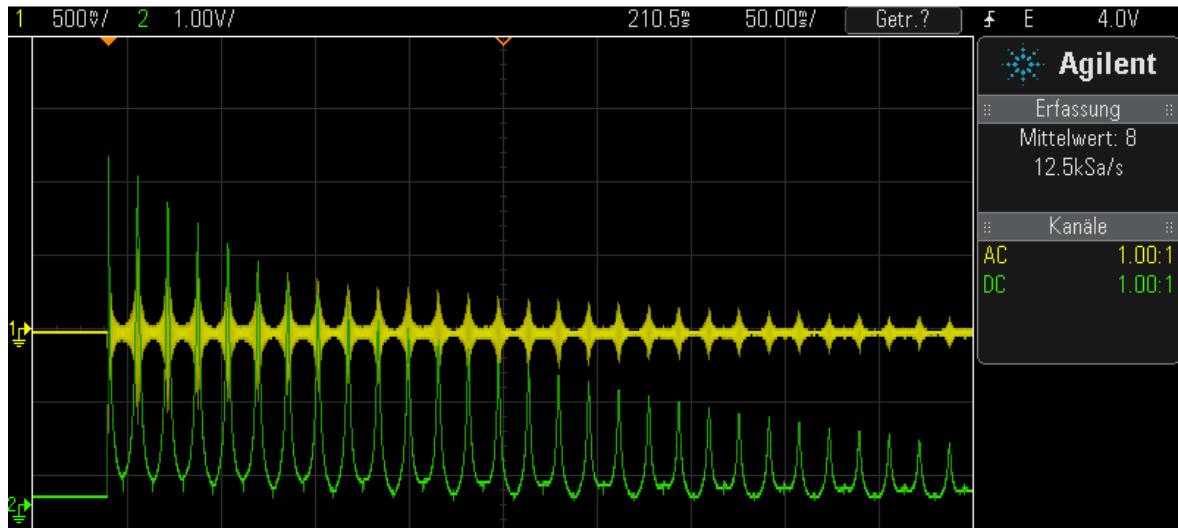


Abbildung 6: Verlauf der abklingenden Spin-Echos während einer Pulssequenz nach der Meiboom-Gill-Methode

## 6 Versuchsdurchführung

Die folgende Darstellung basiert, sofern nicht anders gekennzeichnet, auf der Versuchsanleitung [4] und den Erfahrungen während der Versuchsdurchführung [3].

### 6.1 Aufbau

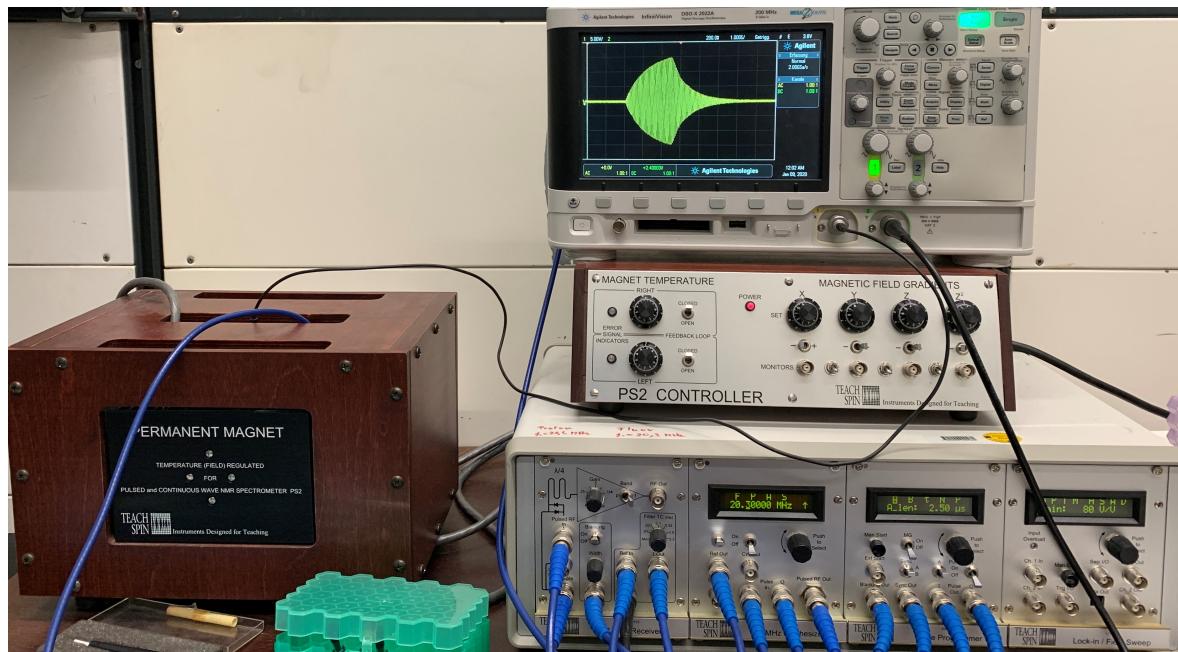


Abbildung 7: Verwendete Geräte inklusive Oszilloskop. Synthesizer, Receiver und Pulse Programmer sind im Gehäuse links unten eingebaut.

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Magnetaufbau (Holzbox), wo die HF-Spule bzw. eine Probe in das Magnetfeld eines Permanentmagneten eingebracht werden, einem Pulsgenerator, einem Receiver und einem Oszilloskop. Pulsgenerator und Receiver sind in einem Gehäuse untergebracht und bilden zusammen mit der Spule eine Schaltung. Die Spule ist zudem Teil eines Schwingkreises, der mit einstellbaren Kondensatoren auf die Resonanzfrequenz der jeweiligen Probe eingestellt werden sowie mit weiteren Kondensatoren an den Widerstand der restlichen Schaltung impedanzangepasst werden kann.

Die Messdaten werden mit einem vom Pulsgenerator getriggerten zweikanaligen Digitaloszilloskop aufgezeichnet. Die jeweils aktuelle Messung wurde mit dem Oszilloskop auf einem USB-Stick in jeweils einem vorbereiteten, aussage-

kräftig benannten Ordner gespeichert und zu Hause ausgewertet.

### 6.1.1 Receiver

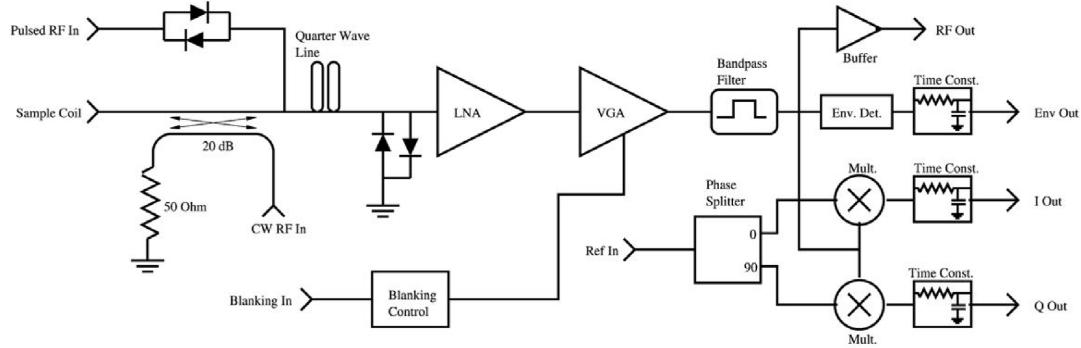


Abbildung 8: Blockdiagramm des Receivers [4]

Der Receiver verstärkt das Signal der Probe und verändert es so, dass es ohne größeren Aufwand mit dem Oszilloskop sichtbar gemacht werden kann. Zusätzlich verfügt seine Schaltung über Einrichtungen, die den Signalfluss während des gepulsten Betriebs steuern und seine Komponenten schützen.

Nach einem Puls wird das Signal der Probe zuerst mit einem *low noise amplifier* (LNA) um ca. 20 dB verstärkt und dann an einen **variable gain amplifier** weitergegeben, dessen Verstärkung von ca. 0 bis 80 dB vom Benutzer eingestellt werden kann. Anschließend passiert das Signal einen Bandpass-Filter, der entweder ein Band um die Larmorfrequenz von Protonen (ca. 21,6 MHz, Kippschalter auf **p**) oder Fluor (ca. 20,3 MHz, Kippschalter auf **f**) isoliert und das Signal dadurch von Rauschen außerhalb des interessanten Frequenzbereiches befreit. Dieses Signal wird nach einer fixen Zeitverzögerung (Buffer), die vermutlich so angepasst wurde, dass die Signale an allen vier Ausgängen zeitlich kohärent sind, am RF-Out ausgegeben.

Für den Versuch wird jedoch nicht der RF-Out aus Oszilloskop angeschlossen, sondern der Envelope-Out und entweder I- oder Q-Out. Ersterer liefert die Einhüllende des Signals, indem ein „envelope detector“ die negativen Wechselstrom-Werte ins positive klappt. Letztere stellen durch Mischen (Multiplizieren) des Signals mit einer Referenzfrequenz *Ref In* eine Schwebung mit der Differenzfrequenz beider Signale her. Diese eignet sich auch, um das Zerfallsverhalten der Magnetisierung zu beobachten, und hat wegen ihrer viel niedrigeren Frequenz den Vorteil, dass erheblich geringere Ressourcen notwendig sind, um sie mit ausreichender Auflösung zu digitalisieren [3]. Ob man nun die Mischung mit dem ursprünglichen oder dem um 90° phasenverschobenen Signal zur Analyse der Spinresonanzen benutzt, ist für die Messung nicht von Belang.

Um zwischen Puls- und Messbetrieb umzuschalten, ist der Receiver mit mehreren Paaren gekreuzter Dioden (*back-to-back Diode*) ausgestattet, die im Blockdiagramm repräsentativ als jeweils ein Diodenpaar an den Stellen X und Y eingezeichnet sind. In Wirklichkeit handelt es sich jedoch um mehrere Diodenpaare mit verschiedenen Eigenschaften, um den LNA im Pulsbetrieb vor allen möglichen auftretenden Strömen, Spannungen und Frequenzen zu schützen [3]. Die Dioden haben in Durchlassrichtung eine ausreichend hohe Schwellspannung, sodass die vom präzidierten magnetischen Moment der Probe induzierte Spannung weder zum Pulse Generator (RF in) noch zur Erdung vor dem LNA gelangen kann. Wenn also kein Puls anliegt, wirken die Diodenpaare wie offene Schalter und das Signal gelangt nur zum LNA. Wird jedoch ein Puls eingestrahlt, passiert das Wechselstromsignal je nach Phase jeweils eine der Dioden am *RF in* und teilt sich dann in einen Teil aus, der zur Spule läuft und einen Teil, der zum LNA propagiert. Letzterer wird an der Erdung des anderen Diodenpaares mit einer Phasenverschiebung von 180° reflektiert und läuft abermals durch das  $\frac{\lambda}{4}$ -Kabel zu Spule, wodurch dort das unreflektierte und das reflektierte Signal konstruktiv interferieren. Zudem fallen an den Dioden vor dem LNA nur so niedrige Spannungen ab, dass dieser nicht überlastet wird (ca. 0,1 V bis 0,3 V).

### 6.1.2 Synthesizer

Der Synthesizer ist ein HF-Generatot, der die eingestrahlten Radiofrequenzen erzeugt. Er ist bzgl. der Frequenz „F“ zwischen 1 MHz und 30 MHz einstellbar. Für Protonen beträgt die Anregungsfrequenz der hier verwendeten Apparatur 21,6 MHz, was vom konkreten Exemplar des eingesetzten Magneten abhängig ist [3]. Zusätzlich kann die Phasenlage des Referenzsignals, was zum *Ref in* des Receivers geführt und dort mit dem gemessenen Signal vermischt wird, eingestellt werden.

### 6.1.3 Pulse Programmer

Hier wird die eingestrahlte Pulsabfolge eingestellt. Dabei kann man einen Erstpuls mit zeitlicher Länge A und beliebig viele gleichartige Zweitpulse mit Länge B und Anzahl N einstellen, zwischen denen jeweils die Zeit  $\tau$  liegen soll. Da die Pulse fortwährend eingestrahlt werden, kann zudem die Periodendauer einer Pulsssequenz, die zudem das Triggern des Oszilloskopes bedingt, eingestellt werden.

### 6.1.4 Schwingkreis

Siehe Abb. 9.

Im Gehäuse des Magneten eingebaut liegt angeschlossen am *coil sample*-Eingang des Receivers Schwingkreis, welcher die Spule mit dem Rest der Schaltung verbindet. Im Versuch selbst werden nur die *tuning capacitors* mit einem Keramik-Schraubenzieher verstellt, um die Resonanzfrequenz des Schwingkreises auf die der Protonen abzustimmen. Der linke Kondensator dient dabei der Grob-, der Rechte der Feinjustierung. Die *matching capacitors* sind für die Impedanzanpassung des Schwingkreises an den Rest der HF-Schaltung z.B. des Receivers gedacht und sind für die hier geschilderten Versuchsaufgaben bereits ausreichend präzise eingestellt.

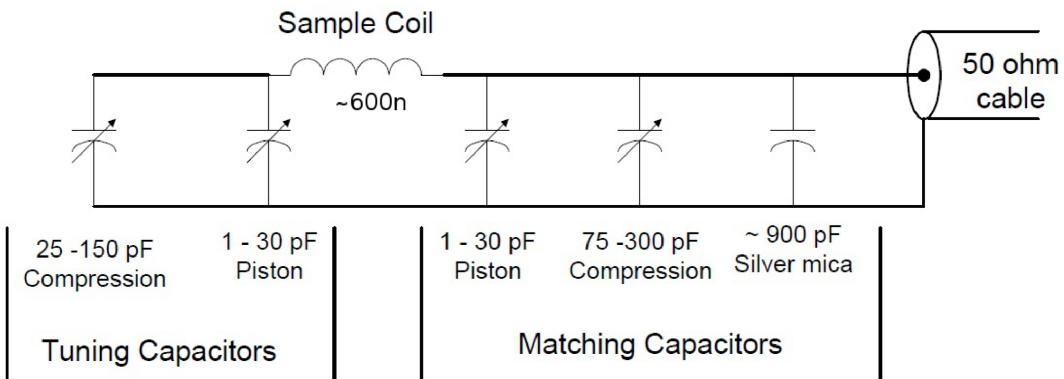


Abbildung 9: Schaltskizze des Schwingkreises mit Spule und Kondensatoren [4]

### 6.1.5 Magnet

Der Permanentmagnet ist in einem separaten Gehäuse untergebracht und erzeugt ein Feld mit 0,5 Tesla. Für den Versuch von besonderer Bedeutung sind die räumliche Homogenität und die zeitliche Konstanz des Magnetfeldes, weshalb sowohl ein System zur Korrektur des Magnetfeldes mit vier einstellbaren Gradientenfeldern als auch eines zur Stabilisierung der Temperatur verbaut sind.

Ersteres wird mit zwei Drehknöpfen bedient, die jeweils die Temperatur eines Pols beeinflussen. Zudem zeigen grün bzw. rot leuchtende LEDs an, ob die Temperatur zu niedrig oder zu hoch ist. Für genaue Instruktionen sei auf die Anleitung [4] verwiesen, bei den diesem Protokoll zugrundeliegenden Arbeiten war die Temperatur bereits korrekt, weshalb der Schalter für den *feedback loop* einfach auf *closed* gestellt wurde, sodass das System die Temperatur konstant hielt.

Die vier Gradientenfelder sind durch flache Spulen auf Platinen im Gehäuse realisiert. Es gibt drei lineare Gradienten in jeder Raumrichtung sowie einen Quadratischen in  $z$ -Richtung, d.h. in der Achse des Magnetfeldes. Die Einstellung der Gradienten läuft empirisch und iterativ ab, indem man die Einhüllende eines FID-Signales, welches am Oszilloskop beobachtet wird, maximiert.

Der Magnet muss zudem von temperaturverändernden Einflüssen wie atmosphärischer Konvektion, Heizungen, Netzteilen, starkem Licht etc. sowie metallenen oder magnetischen Objekten bewahrt werden. Im zur Verfügung stehenden Kellerraum und mit dem Keramik-Schraubenzieher war dies keine besondere Herausforderung.

### 6.1.6 Oszilloskop

Das verwendete Speicher-Oszilloskop Infinii Vision DSO-X 2022A von Agilent Technologies hat zwei Spezialitäten, die es bei der Durchführung des Versuches zu beachten gilt. Zum einen merkt es sich mitunter nicht die bereits verwendeten Dateinamen von vorherigen Messungen, sodass diese überschrieben werden. Dies kann durch Umbenennung am Oszilloskop oder das Speichern in vorbereitenden Ordnerstrukturen mit aussagekräftigen Namen, was hier praktiziert wurde, umgangen werden.

Zudem speichert das Oszilloskop, zumindest bei den hier gewählten Einstellungen, nicht etwa das Signal einer kompletten Triggerperiode (oder deren Mittel über viele Perioden), sondern immer nur den Teil, den der Bildschirm tatsächlich zeigt. Dieses Verhalten war den Praktikanten während des Versuches nicht bewusst, weshalb die Spin-Echo-Messreihen um einige Messwerte reduziert sind.

## 6.2 Justierung des Aufbaus

Alle Proben sind in kleinen Reagenzgläsern untergebracht, die mit Stopfen verschlossen sind und zudem Gummiringe aufweisen. Auf letzteren ruhen die Röhrchen, wenn sie in die Spule hineingesteckt werden, weshalb es wichtig ist, die Ringe auf der richtigen Höhe angebracht zu haben, damit sich der unterste Teil des Röhrchens in der Mitte der Spule befindet. Mittlerweile ist die Spule selbst ausreichend lang, sodass man auch ohne besondere Genauigkeit bei der Ringhöhe einen Bereich mit homogenen RF-Feld trifft [3]. Nichtsdestotrotz ist es sinnvoll, vor jeder Messung die Höhe des Gummirings an der dafür vorgesehenen 39 mm-Markierung in der Probenbox für protonenhaltige Flüssigkeiten zu überprüfen.

### 6.2.1 Pickup-Probe

Die Pickup-Probe ist eine kleine Spule, welche das Signal der mit dem Receiver verbundenen Spule, der *sample coil* wahrnimmt. Sie wird mit der oben beschriebenen Sorgfalt bezüglich ihres Gummirings in die *sample coil* gesteckt, ans Oszilloskop angeschlossen und macht nun die mit  $A_{len} = 2,5 \mu\text{sec}$ ,  $P = 100\text{ms}$  und  $N = 0$  eingestrahlten Pulse sichtbar. Nun kann können die *tuning capacitors* des Schwinkkreises mit dem Keramik-Schraubenzieher eingestellt werden, sodass sich ein möglichst starkes Pulssignal von über 30 V zeigt. Diese Prozedur ist sowohl für die Messungen an Protonen als auch für die an Fluorkernen durchzuführen, da beide Systeme deutlich verschiedene Larmor-Frequenzen aufweisen.

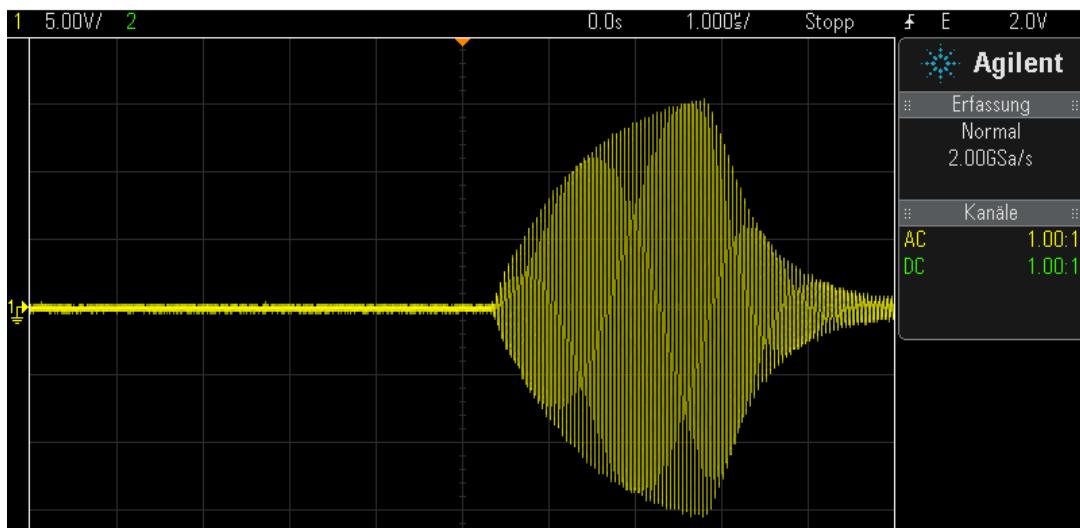


Abbildung 10: Mit der Pickup-Probe aufgenommener Puls nach Einstellung der Kondensatoren auf die Resonanzfrequenz von Protonen

### 6.2.2 FID und 90°-Puls

Zur korrekten Einstellung der Magnetfeldgradienten wird bereits eine Probe verwendet und deren Kernspinresonanz vermessen. Hier wurde Schweres Mineralöl (statt leichtem Mineralöl) verwendet, und aus praktischen Gründen schaltet man neben dem I- oder Q-Out des Receivers auch den Envelope Out hinzu. Dies macht es einfacher, dass Magnetfeld im Folgenden so einzustellen, dass möglichst viele Kerne eine ähnlich Flussdichte erfahren, was sich in einer maximalen Magnetisierung der Probe, d.h. größtmöglicher Fläche unter der Einhüllenden des FID manifestiert.

Die dafür zu treffenden Einstellungen können weitgehend durch Ausprobieren getroffen werden. Die Vergrößerung (Sweep-Auflösung) des Oszilloskops stellt man so ein, dass man das Signal sieht, wodurch man im Bereich von 0,5 bis 1,0 ms pro Skalenteil landet. Auch die Frequenz des eingestrahlten Pulses stellt man so ein, dass man den FID möglichst gut sieht. Anschließend kann man durch Verstellen der Drehknöpfe für die Magnetfeldgradienten die Fläche unter der Einhüllenden maximieren.

### 6.2.3 $180^\circ$ -Puls

Eine noch genauere Einstellung der Kondensatoren erlaubt die Minimierung eines Relikt-FIDs nach einem  $180^\circ$ -Puls. Theoretisch erwartet man nach dem Umklappen der Spins von der  $z$ - in die  $-z$ -Richtung kein FID, weil die Spule nur Signale messen kann, die durch Magnetisierungen mit  $x - y$ -Komponenten ungleich Null erzeugt werden. Eine optimale Einstellung des Schwingkreises auf die Resonanzfrequenz der Protonen entspricht genau diesem theoretischen Fall. Deshalb werden die Kondensatoren noch einmal so verstellt, dass der nun gemessene FID minimiert wird. Vorher justiert man allerdings noch einmal die Pulslänge auf dieselbe Weise, da so noch etwas größere Präzision als beim  $90^\circ$ -Puls erreicht werden kann.

Die Existenz eines Relikt-FIDs kann man folgendermaßen begründen:

Zum Einen baut sich der RF-Puls im Schwingkreis in endlicher Zeit (ca.  $0,2 \mu s$ ) ab, wodurch die Spins länger, als durch  $A_{len}$  definiert einem RF-Magnetfeld ausgesetzt sind. Hätte man jedoch die richtige Resonanzfrequenz eingestellt, wäre dies kein Problem, da dieser Effekt durch Einstellen der Pulslänge kompensiert werden würde. Jedoch lässt es die auf einem  $90^\circ$ -Puls basierte Methode der Einstellung der Kondensatoren (eben besprochen) nicht zu, die Resonanzfrequenzen von Schwingkreis und Kernspins wirklich genau aufeinander einzustellen, sodass die Energie, die direkt nach einem Puls noch in Ersterem gespeichert ist, nicht mit deren Resonanzfrequenz auf die Spins wirkt. Durch die zwei verschiedenen Frequenzen werden die Spins also abweichend von einer idealen Drehung um  $180^\circ$  ausgelenkt und präzedieren auch in der  $x - y$ -Ebene, weshalb man ihren FID beobachten kann.

## 7 Auswertung

Die folgende Darstellung der angewandten Verfahren, sowohl für die praktisch Einstellung der Pulsparameter als auch für die Auswerte-Methoden, basiert, sofern nicht anders gekennzeichnet, auf der Versuchsanleitung [4] und den Erfahrungen während der Versuchsdurchführung [3].

### 7.1 Vermessung $T_1$ & $T_2$ von schwerem Mineralöl und Ringelblumensalbe

In diesem Abschnitt werden die Spin-Gitter Relaxationszeiten ( $T_1$ ) mittels der in Abschnitt 5.1 besprochenen Methode vermessen. Für die Vermessung von der Spin-Spin Relaxationszeit ( $T_2$ ) werden die Spin-Echo Methode sowie die Meilboom-Gill Methode verwendet.

Um eine Abschätzung für die Zeit  $T_1$  zu bekommen und somit einen Maximalwert für die Periodendauer der Pulssequenz festzulegen, wird ganz zu Anfang ein  $90^\circ$ -Puls eingestrahlt und die Pulslänge wird solange variiert, bis die Maximalhöhe des FID  $\approx 1/3$  der ursprünglichen Maximalhöhe ist.

Die Periodendauer ergibt sich dann aus dem Zehnfachen der abgeschätzten Zeit für  $T_1$ , dies entspricht einem Wert von 99.995%, auf den sich die Magnetisierung nach dem Puls bezogen auf diejenige vor dem Puls wieder relaxiert hat und ist somit im Rahmen der Messunsicherheiten mehr als ausreichend.

Bei der Vermessung der Relaxationszeiten wird immer ein Offset gemessen, welcher durchs Rauschen der technischen Bauteile verursacht ist. Dieser Offset wurde im nachfolgenden Versuchsteil durch Analyse des Rauschens auf 0.1V bestimmt und in den Fits entsprechend berücksichtigt. Vergleiche hierzu Abbildung 11.

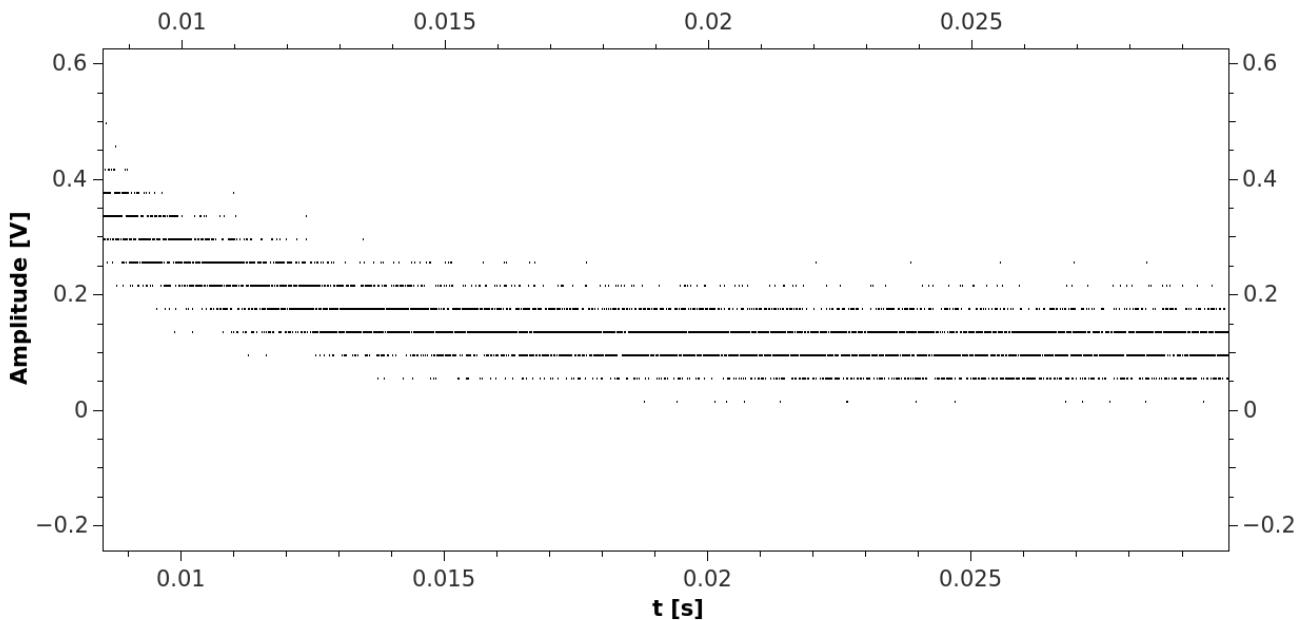


Abbildung 11: Rauschsignal bei der Messung mit der SE-Methode vom schweren Mineralöl,  $\tau=30\text{ms}$ ,

#### 7.1.1 Spin-Gitter Relaxationszeit

Zur Bestimmung  $T_1$  des schweren Mineralöls und der Ringelblumensalbe wurde die in Tabelle 1 hinterlegte Konfiguration verwendet. Es wurde jeweils das Maximum des FID vermessen und gegen  $\tau$  aufgetragen, wie in Abbildung 12 für das schwere Mineralöl bzw. Abbildung 13 für die Ringelblumensalbe zu sehen ist.

Die zugrunde liegende Theorie besagt, dass sich die Magnetisierung wie folgt verhält:

$$M_z(t) = y_0 + M_0[1 - 2\exp(-t/2\tau)] \quad (27)$$

Weil nur eine positive Magnetisierung gemessen werden kann, wurde der Absolutwert von (27) verwendet, um die Werte in Tabelle 6 zu fitten.

Mit der Definition von  $T_1$  und den nachfolgenden Werten

	schweres Mineralöl	Ringelblumensalbe
$\tau_0$ [ms]	$23.64 \pm 0.79$	$1013 \pm 24$
$M_o$ [V]	$4.52 \pm 0.12$	$4.98 \pm 0.12$

ergab sich

$$T_1^{schwer} = (38.6 \pm 1.3) \text{ ms}$$

$$T_1^{Ring} = (1505 \pm 35) \text{ ms}$$

Die Unsicherheit ergibt sich durch Fehlerfortpflanzung.

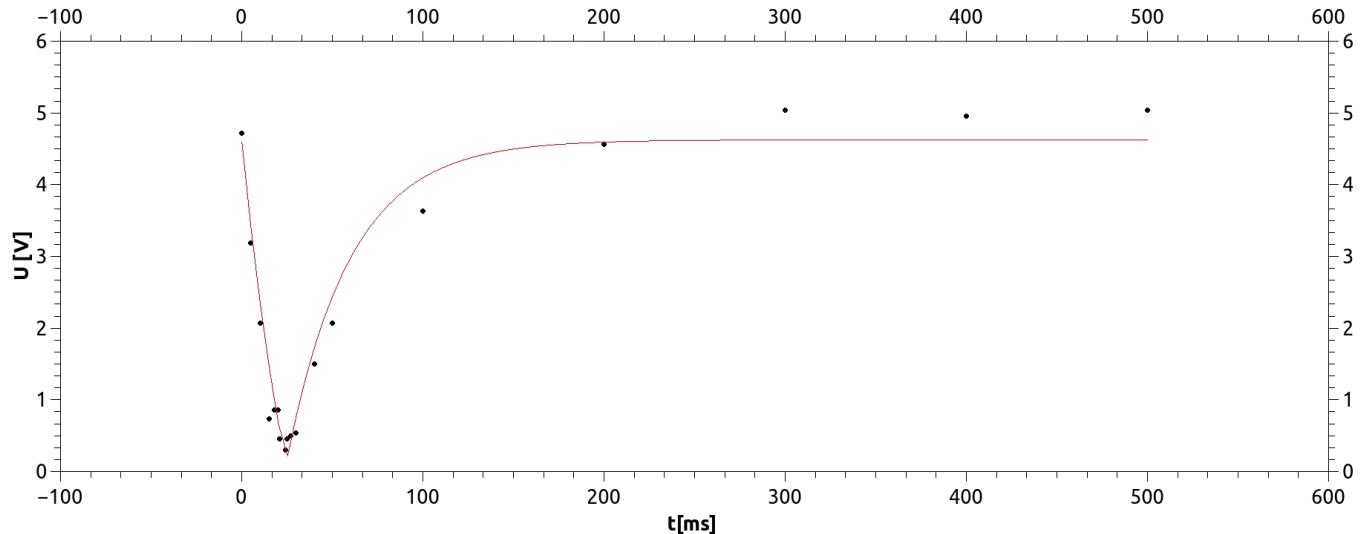


Abbildung 12: Maximalwert der Amplitude gegen Zeit  $\tau$  zwischen A-Puls und B-Puls für das schwere Mineralöl.  $R^2 = 0.971$

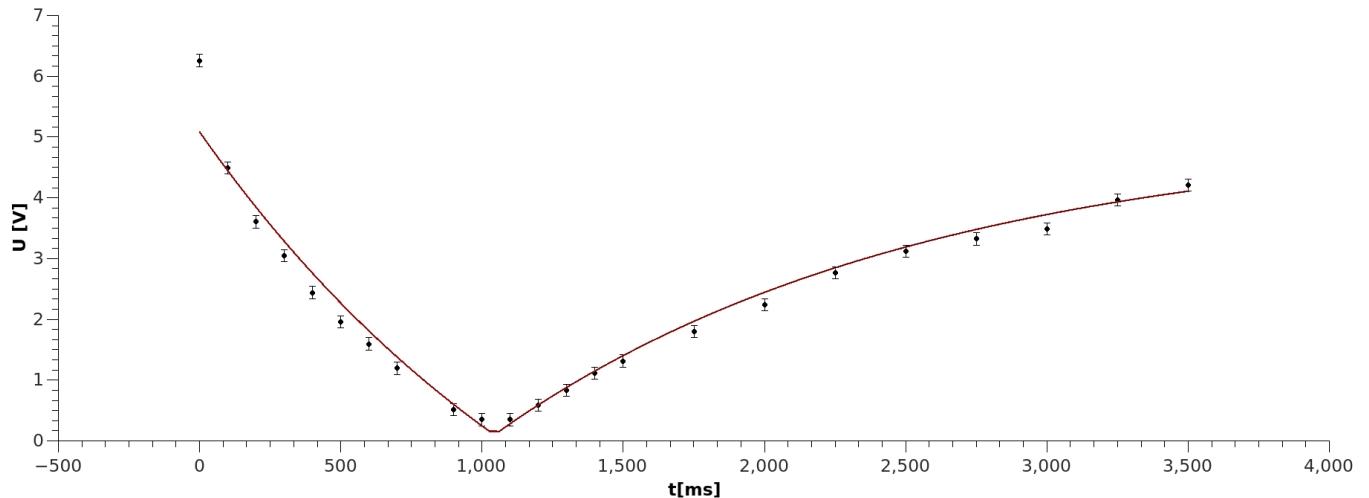


Abbildung 13: Maximalwert der Amplitude gegen Zeit  $\tau$  zwischen A-Puls und B-Puls für die Ringelblumensalbe.  $R^2 = 0.96$

F	$21.585 MHz$
A-Puls	$6.92 \mu s$
B-Puls	$3.46 \mu s$
Anzahl der B-Pulse	1
Länge der Pulse	s. Mineralöl 1s Ringelblumensalbe 10s

Tabelle 1: Konfigurationsdaten zur Bestimmung von  $T_1$

### 7.1.2 Spin-Spin Relaxationszeit

Zur Bestimmung von  $T_2$  wurden die in Abschnitt 5.2 genannten Methoden verwendet. Zuerst wird die Spin-Echo Methode diskutiert, anschließend die Meiboom-Gill Methode. Für beide Methoden wird das System mit den Werten aus Tabelle 3 konfiguriert.

#### Spin-Echo Methode

Für diesen Versuchsteil wurde zuerst der  $90^\circ$  Puls und nach einer Zeit  $\tau$  der  $180^\circ$  Puls hineingegeben.

Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, wird das Echo nach  $2\tau$  detektiert. Es wurde die Höhe des Echos aufgenommen, dies wurde für die Zeiten  $\tau$  entsprechend Tabelle 7 wiederholt. Die Höhe des Echos wurde gegen  $2\tau$  aufgetragen, siehe Abbildung 15 und 16. Wie in Abschnitt 4.2 besprochen erwartet man hier einen exponentielle Abnahme der Magnetisierung mit steigender Zeit  $\tau$  von der Form:

$$M_z(t) = y_0 + M_0 \exp(-2t/\tau) \quad (28)$$

Wie oben besprochen entspricht  $M(T_2) = M_0 e^{-1} + y_0$ , woraus folgt, dass  $2\tau = T_2$

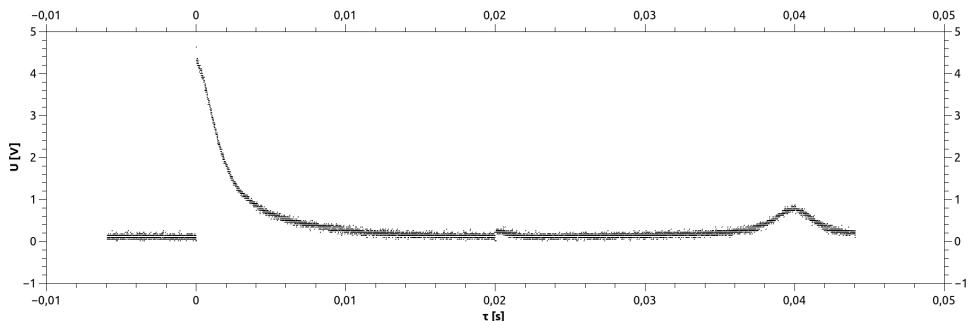


Abbildung 14: Spin-Echo Methode bei schwerem Mineralöl  $\tau = 20ms$

Mit der Durchführung eines Fits der Form (28) erhält man die Spin-Spin Relaxationszeit

$$T_2^{schwer} = (24.9 \pm 1.4)ms$$

$$T_2^{Ring} = (146.0 \pm 2,8)ms$$

Bei der Vermessung des Echos vom schweren Mineralöl ist es bei der Abspeicherung der Daten zu einem Fehler gekommen, wodurch es nicht möglich war, die Höhe des Echos für  $\tau > 20ms$  zu vermessen. Bei der Vermessung des Echos der Ringelblumensalbe wurde über ein zu kleines Zeitintervall gemessen, dadurch ist eine exponentielle Approximation der Daten mit einer gewissen Skepsis zu betrachten. Die unterlaufenen Bedienungsfehler schlagen sich in der Unsicherheit der Fits direkt nieder, da unangemessen wenige Datenpunkte für beide Proben vorliegen, und sind somit quantifizierbar.

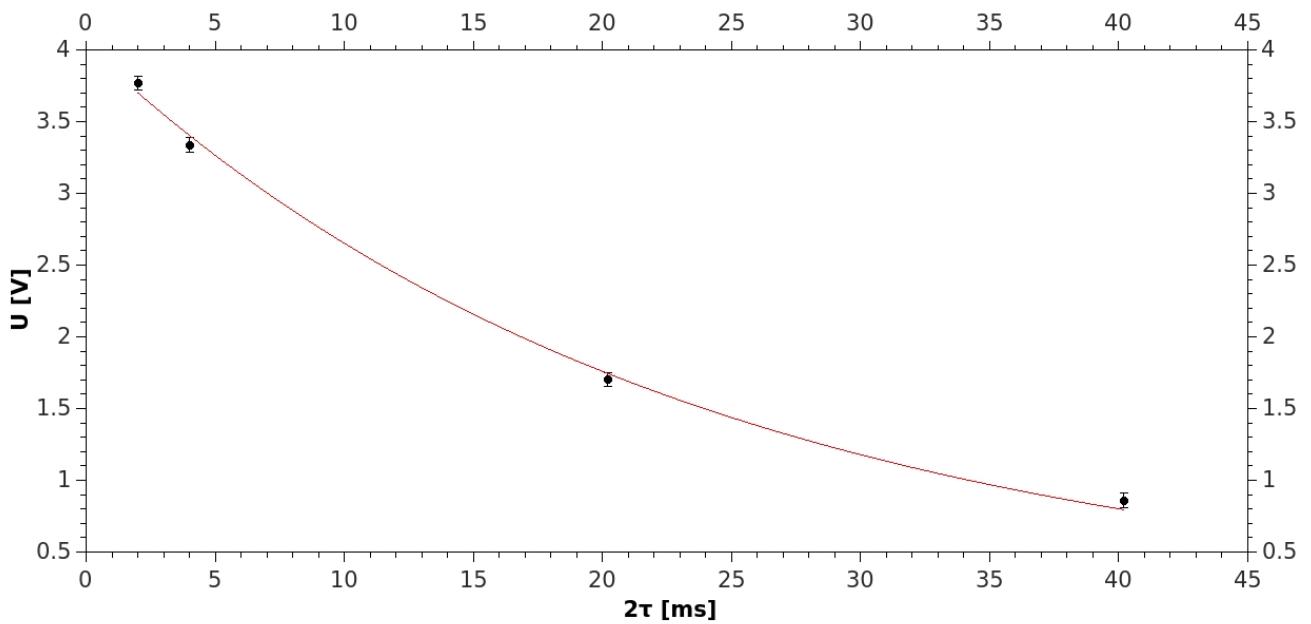


Abbildung 15: Magnetisierungskurve vom Schwerem Mineralöl bestimmt durch SE-Methode,  $R^2 = 0.997$

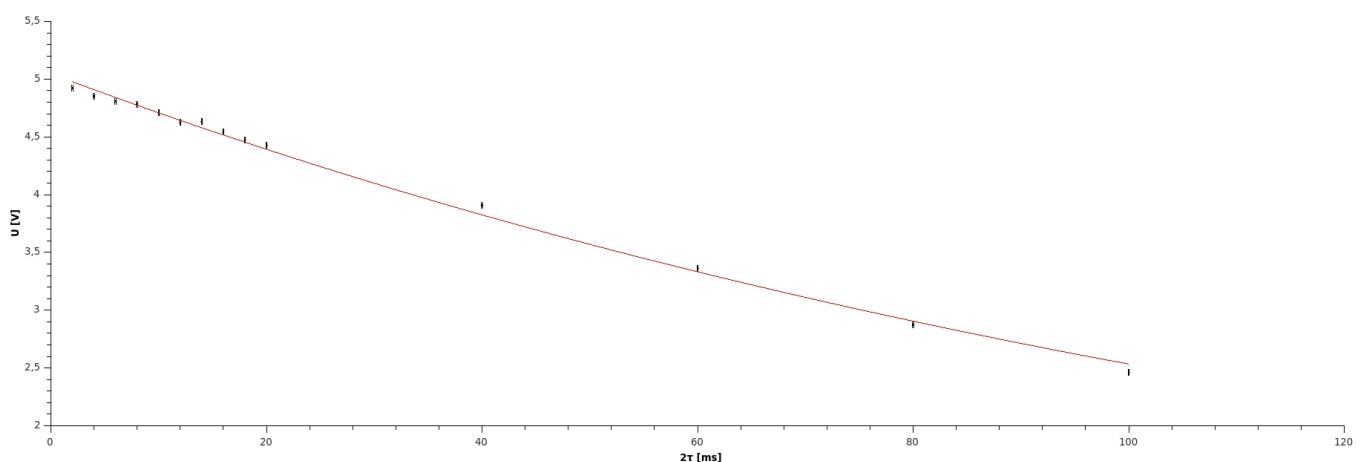


Abbildung 16: Magnetisierungskurve der Ringelblumensalbe bestimmt durch SE-Methode,  $R^2 = 0.996$

### Meiboom-Gill Methode

Bei der Meiboom-Gill Methode wurde durch einmaliges Messen ein Signal wie in Abbildung 17 aufgenommen. Aus dem Signal mit exponentiell abfallender Peakhöhe kann man durch Bestimmen der Einhüllenden die Spin-Spin Relaxationszeit bestimmen.

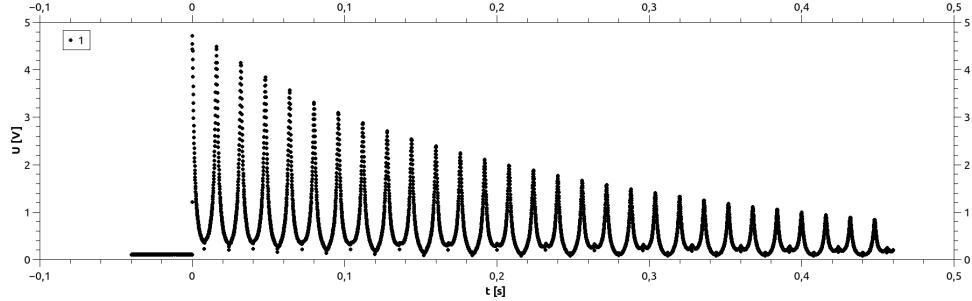


Abbildung 17: Übersichtsaufnahme der MG Methode bei der Ringelblumensalbe

Dazu wird die Position jedes Peaks gegen die Zeit aufgetragen und analog zur Spin-Echo Methode ausgewertet. Daraus ergibt sich eine Spin-Spin Relaxationszeit von

$$T_2^{MG-Schwer} = (24.4 \pm 0.8) \text{ ms}$$

$$T_2^{MG-Ring} = (252 \pm 3) \text{ ms}$$

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse wie folgt darstellen

Relaxationszeit	Methode	schweres Mineralöl	Ringelblumensalbe
Spin-Gitter [ms]		$38.6 \pm 1.3$	$1505 \pm 35$
Spin-Spin [ms]	Spin-Echo Meiboom-Gill	$24.9 \pm 1.4$ $24.4 \pm 0.8$	$146.0 \pm 2.8$ $253 \pm 3$

Tabelle 2: Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  vom schweren Mineralöl und Ringelblumensalbe

Es lässt sich festhalten, dass  $T_1$  immer größer als  $T_2$  ist. Dies ist insofern zu erwarten, da man grob sagen kann dass alle Prozesse, die zur Erniedrigung von  $T_1$ , also der Rückkehr der Magnetisierung ins thermische Gleichgewicht, führen genauso  $T_2$  betreffen,  $T_2$  allerdings noch durch zusätzliche unterschiedliche Larmor-Frequenzen in der Probe erniedrigt wird. Dies ist für die allermeisten Situationen wahr, jedoch gibt es Situationen in denen  $T_2 > T_1$  ist. Dies zu besprechen würde jedoch den hiesigen Rahmen überschreiten. Es sei hier auf [5] verwiesen.

Zudem unterliegen die Zeitkonstanten und deren Verhältnisse großen stoffabhängigen Schwankungen. So beträgt die Spin-Spin Relaxationszeit für das schwere Mineralöl etwa 2/3 der Spin-Gitter Relaxationszeit, wohin gegen diese Relation bei der Ringelblumensalbe ungefähr 1/10 für die MG Methode bzw. 1/6 beträgt. Dies lässt sich darauf zurück führen, dass die Zeiten für  $T_1$  und  $T_2$  sehr stark vom jeweiligen Material abhängen.

Es ist zu beobachten, dass die Meiboom-Gill Methode im Vergleich zu Spin-Echo Methode bei der Ringelblumen-salbe höhere Zeiten erbringt. Beim schweren Mineralöl sind die Zeiten im Rahmen der Messunsicherheit äquivalent, dementsprechend lässt sich für diese Probe keine Aussage über die Beteiligung von Diffusionsprozessen machen. Man würde erwarten, dass die Diffusionsprozesse dazu führen, dass die Zeit  $T_{MG} > T_{SE}$  ist. Möglicherweise wäre es bei  $T_{SE}^{schwer}$  mit weiteren Datenpunkten, die z.B. durch den Bedienungsfehler nicht aufgenommen worden sind, eher möglich gewesen hier eine klarere Aussage zu machen.

Hingegen ist für die Ringelblumensalbe  $\frac{T_2^{SE}}{T_2^{MG}} \approx 55\%$ . Dementsprechend sieht man eine Abweichung von 45%, die auf Diffusionsprozesse als systematischen Fehler bei der langwierigeren Spin-Echo Methode schließen lässt.

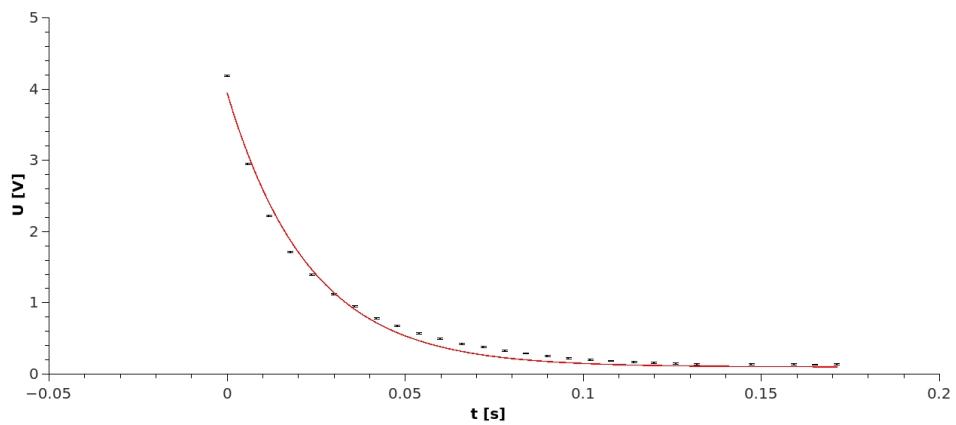


Abbildung 18: Magnetisierungskurve vom Schwerem Mineralöl bestimmt durch MG-Methode,  $R^2 = 0.990125$

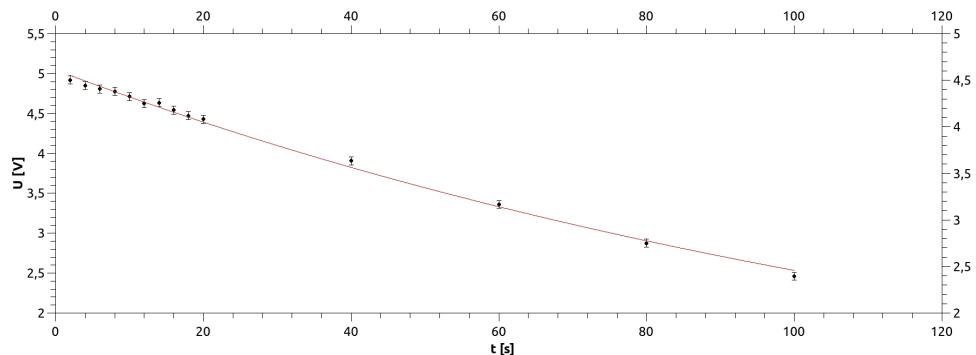


Abbildung 19: Magnetisierungskurve von der Ringelblumensalbe bestimmt durch MG-Methode,  $R^2 = 0.998$

F	$21.585 MHz$
A-Puls	$3.46 \mu s$
B-Puls	$6.92 \mu s$
Anzahl der B-Pulse	SE 50 MG 50
Länge der Pulses	s. Mineralöl 1s Ringelblumensalbe 10s

Tabelle 3: Konfiguration für die SE- und MG- Methoden

## 7.2 Vermessung der Chemischen Verschiebung von Fluor

In diesem Teil wurde die chemische Verschiebung der Proben FC43, FC70, FC770, HT-100 & PFS-1 bestimmt. Die für den Aufbau nötige Konfiguration ist Tabelle 5 zu entnehmen.

Es wurden jeweils FID-Signale wie in Abbildung 20 aufgenommen, an denen das Oszilloskop eine Fast Fourier Transformation (FFT) durchführte und so Spektren mit verschiedenen Larmor-Frequenzen erzeugte. Die Fourier-Analysen sind in Abbildung 21-25 zu sehen. Anhand dessen wurde die Position jedes Peaks vermessen, anschließend mit Hilfe nachfolgender Formel die chemische Verschiebung bestimmt.

$$\delta_{ppm} = \frac{(\nu_i - \nu_{ref}) Hz}{(\nu_{ref} + F) MHz} \quad (29)$$

Hierbei ist  $\nu_{ref}$  die Frequenz, deren Peak am höchsten ist. Es wird die Referenzfrequenz zu denen des mit ihr gemischten HF-Signals dazu addiert, weil die Larmor-Frequenz höher ist als die des HF-Signals [4]. Daraus ergibt sich die Chemische Verschiebung zu

Fluor	$\nu_{ref}$ [Hz]	$\nu_i$ [Hz]	Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturwert [ppm]
FC43	$12750 \pm 50$	$11800 \pm 50$	$46.77 \pm 3.48 \approx 48 \pm 3$	43.18 32
		$12000 \pm 50$	$36.92 \pm 3.48 \approx 37 \pm 3$	
		$12900 \pm 50$	$-7.38 \pm 3.48 \approx -7 \pm 3$	
FC70	$12750 \pm 50$	$10600 \pm 50$	$105.84 \pm 3.48 \approx 106 \pm 3$	44
		$11850 \pm 50$	$44.31 \pm 3.48 \approx 44 \pm 3$	
FC770	$12800 \pm 50$	$11100 \pm 50$	$83.69 \pm 3.48 \approx 84 \pm 3$	14
		$11750 \pm 50$	$51.69 \pm 3.48 \approx 52 \pm 3$	
		$12650 \pm 50$	$7.38 \pm 3.48 \approx 7 \pm 3$	
HT110	$12750 \pm 50$	$11400 \pm 50$	$66.46 \pm 3.48 \approx 67 \pm 3$	67
		$12600 \pm 50$	$7.38 \pm 3.48 \approx 7 \pm 3$	
		$13300 \pm 50$	$-27.08 \pm 3.48 \approx -27 \pm 3$	
PFS-1	$12750 \pm 50$	$11400 \pm 50$	$66.46 \pm 3.48 \approx 67 \pm 3$	
		$12600 \pm 50$	$7.38 \pm 3.48 \approx 7 \pm 3$	
		$13350 \pm 50$	$-29.54 \pm 3.48 \approx -30 \pm 3$	

Tabelle 4: Chemische Verschiebung von FC43, FC70, FC770, HT110 & PSF-1 bei  $F = 20.3MHz$

Die Unsicherheit der Frequenzen entspricht der Auflösung der Fourier-Transformation, dies entspricht gerade  $50Hz$ . Um einen besseren Signal-to-Noise-Ratio zu erhalten, wurde über 16 Perioden gemittelt. Die Unsicherheiten ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung. Es sei hier hervor zuheben, dass sich die Position der Peaks von der in der Anleitung unterscheidet, dies jedoch kaum einen Effekt auf die Bestimmung der chemischen Verschiebung hat, da die relative Position unverändert bleibt. Im Rahmen der Messunsicherheiten ist dieser Effekt komplett zu vernachlässigen.

F	$20.3MHz$
A-Puls	$3.46\mu s$
B-Puls	$6.92\mu s$
Anzahl der B-Pulse	0
Periodendauer der Pulssequenz	4s

Tabelle 5: Konfiguration zur Bestimmung der chemischen Verschiebung

Ohne weitere Kenntnisse über die Chemie von Fluor-Molekülen kann man aus den ermittelten chemischen Verschiebungen und den Larmor-Frequenzspektren wenig herauslesen. Es fällt allerdings auf, dass HT110 und PFS-1 nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen, es sich also um strukturell sehr ähnlich Stoffe handeln könnte. Auch die Spektren sehen sich recht ähnlich, man kann sie zusammen mit dem von FC770 grob in eine Gruppe mit einem hohen zentralen Peak inklusive einer kleinen, teilweise nur erahmbaren Zacke links davon und ein bis zwei individuellen flachen Peaks links und rechts von stärksten Signal einordnen.

Ähnlich kann man bei FC43 und FC70 vorgehen und erkennen, dass beide zwei ähnlich hohe, voneinander getrennte Peaks aufweisen, die zudem bei ähnlichen Frequenzen liegen. Also sind sich auch diese Stoffe möglicherweise recht ähnlich.

Zudem erkennt man diese Ähnlichkeit an der Ähnlichkeit der Chemischen Verschiebung von den jeweiligen Stoffen. Was bei HT-110 und PSF-1 sehr stark auffällt.

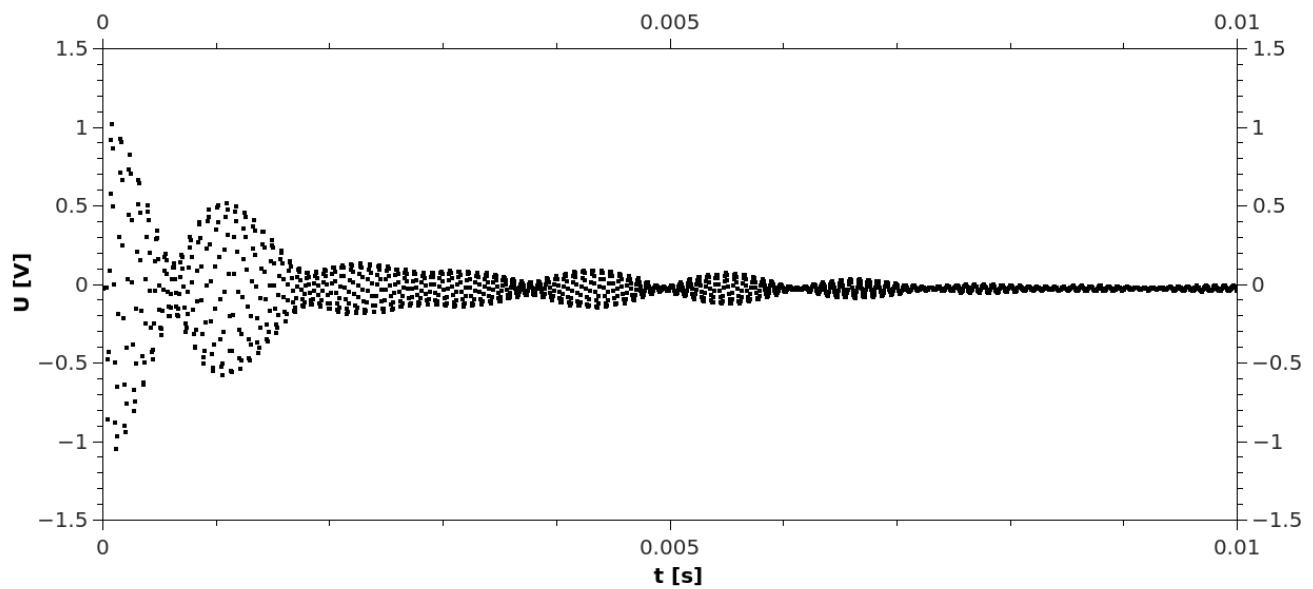


Abbildung 20: Ausgangssignal von FC43, jeder zweite Punkt ausgelassen

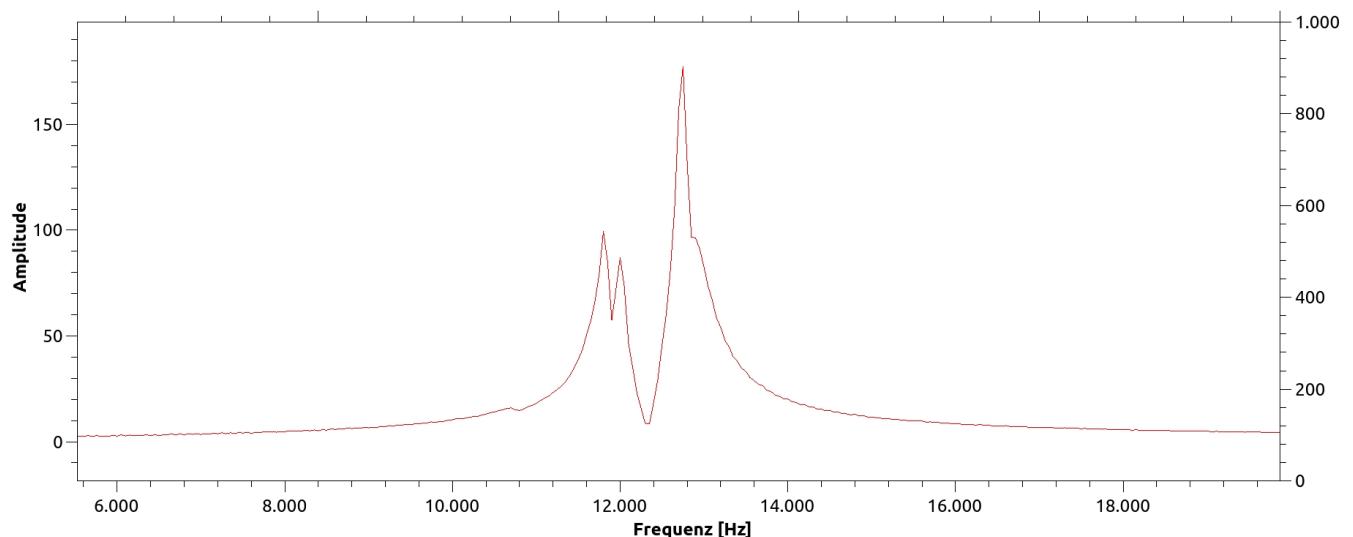


Abbildung 21: Fouriertransformiertes Ausgangssignal von FC43. Man beachte die niedrigen Frequenzen aufgrund der Mischung mit dem Referenzsignal. Für weitere Spektren sei auf den Anhang verwiesen.

## 8 Diskussion

In diesem Versuch ist es grundsätzlich gelungen, mit verschiedenen Methoden die Zeitkonstanten der Relaxationsprozesse der durch Protonenspins hervorgerufenen Magnetisierung in schwerem Mineralöl und Ringelblumensalbe zu ver messen. Zudem haben die Messungen der chemischen Verschiebung in fluorhaltigen Molekülen grundsätzlich funktioniert.

Die Messungen zur Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  haben Unsicherheiten im Bereich von zwei bis drei Prozent ergeben und passen insofern zu denen der Spin-Spin-Relaxationszeit, als dass sie deutlich längere Zeitkonstanten finden ließen,  $T_1 > T_2$ . Bei der Messung von  $T_2$  kann man hier zumindest bei der Ringelblumensalbe die Überlegenheit der Meiboom-Gill-Methode erkennen, die einen um 41 % größeren Wert ergab als die einen wesentlich längeren Zeitraum benötigende Spin-Echo Methode. Im Falle des schweren Mineralöls kann man diesen wahrscheinlichen Einfluss von Diffusionsprozessen innerhalb der Unsicherheiten nicht feststellen. Dies könnte daran liegen, dass für die Spin-Echo Methode der besagte Bedienungsfehler des Oszilloskops stattfand, sodass weniger Messwerte gespeichert wurden, als Echo-Signale aufgenommen wurden, wodurch der Exponentialfit wahrscheinlich unsicherer geworden ist. Allerdings ist die berechnete Unsicherheit der Meiboom-Gill Methode kaum kleiner ( $\sim \pm 0.8ms$  vs.  $\pm 1ms$ ), also ist nicht klar, ob man mit dem hier begangenen Aufwand ohne fehlerhaftes Messen eine klarere Aussage hätte treffen können.

Die Messungen zur chemischen Verschiebung sind insofern gut gelungen, als dass man ähnliche Werte für vermutlich ähnliche Stoffe ermitteln konnte und sich die Fourier-Spektren phänomenologisch gruppieren lassen. Dies weist an satzweise auf die Möglichkeiten der Strukturaufklärung chemischer Stoffe mit dieser Methode hin und erfüllt insofern die an diese Versuchsdurchführung gestellten Anforderungen. Ohne tiefergehende Kenntnisse der Chemie von Fluor-Molekülen sind jedoch keine näheren Aussagen zur Gestalt der Inhaltsstoffe unserer Proben möglich. Die Unsicherheit betragen konstant  $3,5ppm \approx 4ppm$ , wodurch die Messung kleiner Verschiebungen schon sehr fehlerbehaftet wird.

Dadurch, dass bei der Auswertung nur Exponentialfits vorgenommen und/oder Peakstellen abgelesen wurden und keine absoluten Induktionsspannungen Eingang fanden, reduziert sich die Komplexität des Experiments erheblich und man kann von weniger systematischen Fehlerquellen ausgehen, als wenn man versucht hätte, tatsächliche Magnetisierungen zu messen. Besonders kritisch für die durch geführten Zeit- und Frequenzmessungen sind vermutlich die in der Justierung des Versuchsaufbaus bereits angesprochenen Bemühungen einerseits bezüglich Homogenität und zeitlicher Konstanz des Magnetfeldes und andererseits hinsichtlich der möglichst optimalen Abstimmung des Schwingkreises.

Da die betreffenden Einstellungen jedoch alle im Sinne der Anleitung gelungen sind sowie es sich bei dem verwendeten Aufbau um ein erprobtes, individuell abgestimmtes Modell aus Serienfertigung handelt, drängen sich zunächst keine bisher unzureichend berücksichtigten Fehlerquellen auf. Allgemein kann vielleicht noch genannt werden, dass die Einstellung der richtigen Pulslängen für die Zeitmessungen eine kritische Größe ist und für aussagekräftige Messungen gut gelingen muss, zumal sie wegen der leicht wechselhaften Umweltbedingungen im Versuchsräum jedes Mal vorgenommen wird.

## **9 Literaturverzeichnis**

### **Literatur**

- [1] Merck PTE, Periodensystem-App der Merck KGaA, Eintrag für Stickstoff, abgerufen am 05.01.2019 um 14.13 Uhr
- [2] W. Nolting "Grundkurs Theoretische Physik 5/2", 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009
- [3] G. Reicherz, Unterweisung der anonymen Praktikanten vor und während der Durchführung von Versuch 308, 08.01.2020, Ruhr-Universität-Bochum
- [4] D. Wiesche, G. Reicherz, „pNMR Versuchsanleitung V306(Version 1.4)“, Datenbank des Fortgeschrittenenpraktikums der Ruhr-Universität Bochum, 07.11.2018 Bochum
- [5] D. Traficante „Concepts in Magnetic Resonance“  
[https://mri-q.com/uploads/3/4/5/7/34572113/trficante\\_t2t11820030305\\_ftp.pdf](https://mri-q.com/uploads/3/4/5/7/34572113/trficante_t2t11820030305_ftp.pdf) aufgerufen am 19.01.2020 um 16:10

## 10 Anhang

$\tau [s]$	U [V]
schweres Mineralöl	
0.1	4.72 $\pm$ 0.05
5.1	3.19 $\pm$ 0.05
10.1	2.06 $\pm$ 0.05
15.1	0.74 $\pm$ 0.05
18.1	0.86 $\pm$ 0.05
20.1	0.86 $\pm$ 0.05
21.1	0.46 $\pm$ 0.05
24.1	0.3 $\pm$ 0.05
25.1	0.46 $\pm$ 0.05
27.1	0.5 $\pm$ 0.05
30.1	0.54 $\pm$ 0.05
40.1	1.5 $\pm$ 0.05
50.1	2.06 $\pm$ 0.05
100.1	3.63 $\pm$ 0.05
200.1	4.56 $\pm$ 0.05
300.1	5.04 $\pm$ 0.05
400.1	4.96 $\pm$ 0.05
500.1	5.04 $\pm$ 0.05
Ringelblumensalbe	
0.1	6.26 $\pm$ 0.05
100	4.49 $\pm$ 0.05
200	3.61 $\pm$ 0.05
300	3.04 $\pm$ 0.05
400	2.44 $\pm$ 0.05
500	1.96 $\pm$ 0.05
600	1.6 $\pm$ 0.05
700	1.19 $\pm$ 0.05
800	0.39 $\pm$ 0.05
900	0.51 $\pm$ 0.05
1000	0.35 $\pm$ 0.05
1100	0.35 $\pm$ 0.05
1200	0.59 $\pm$ 0.05
1300	0.83 $\pm$ 0.05
1400	1.11 $\pm$ 0.05
1500	1.31 $\pm$ 0.05
1750	1.31 $\pm$ 0.05
2000	2.24 $\pm$ 0.05
2250	2.76 $\pm$ 1.05
2500	3.12 $\pm$ 1.05
2750	3.32 $\pm$ 1.05
3000	3.49 $\pm$ 1.05
3250	3.97 $\pm$ 1.05
3500	4.21 $\pm$ 1.05

Tabelle 6: Zur Bestimmung  $T_1$  in Abschnitt 7.1.1

$\tau$ [ms]	U [V]
schweres Mineralöl	
1	3.77 $\pm$ 0.05
2	3.34 $\pm$ 0.05
10.1	1.7 $\pm$ 0.05
20.1	0.86 $\pm$ 0.05
30.1	0.42 $\pm$ 0.05
35.1	0.39 $\pm$ 0.05
40.1	0.34 $\pm$ 0.05
Ringelblumensalbe	
1	4.92 $\pm$ 0.05
2	4.85 $\pm$ 0.05
3	4.81 $\pm$ 0.05
4	4.78 $\pm$ 0.05
5	4.71 $\pm$ 0.05
6	4.62 $\pm$ 0.05
7	4.64 $\pm$ 0.05
8	4.54 $\pm$ 0.05
9	4.47 $\pm$ 0.05
10	4.43 $\pm$ 0.05
20	3.91 $\pm$ 0.05
30	3.36 $\pm$ 0.05
40	2.88 $\pm$ 0.05
50	2.46 $\pm$ 0.05

Tabelle 7: Zur Bestimmung von  $T_2$  mittels der SE Methode

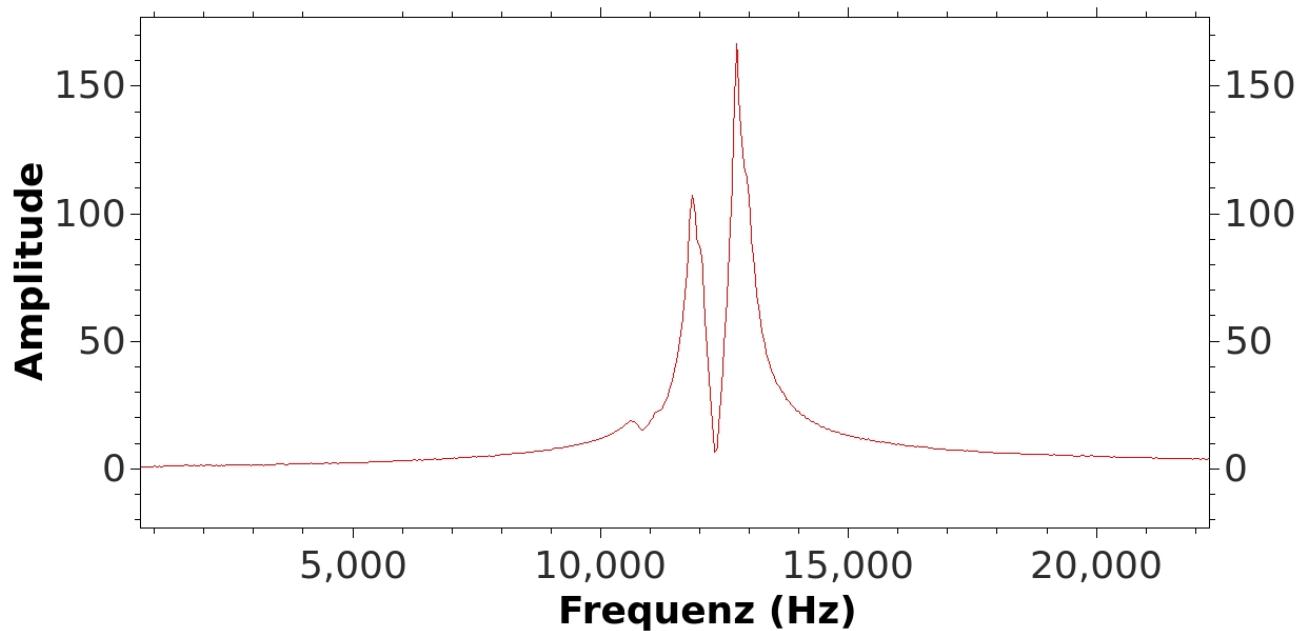


Abbildung 22: Fouriertransformiertes Ausgangssignal FC70

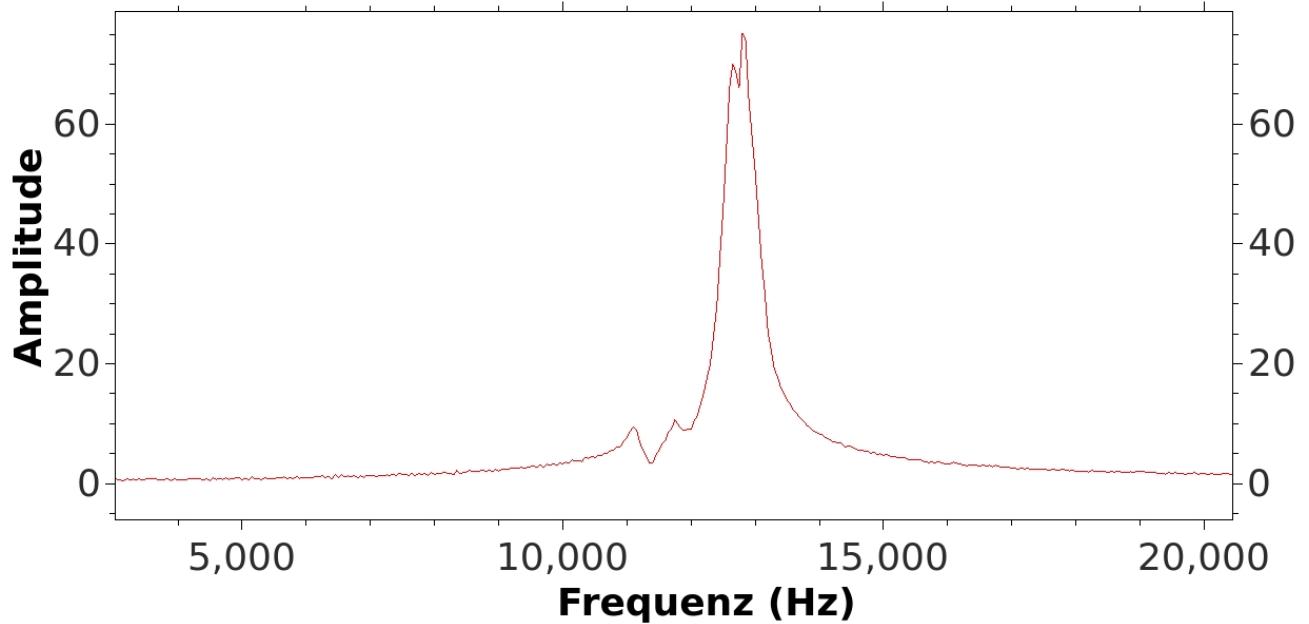


Abbildung 23: Fouriertransformiertes Ausgangssignal FC770

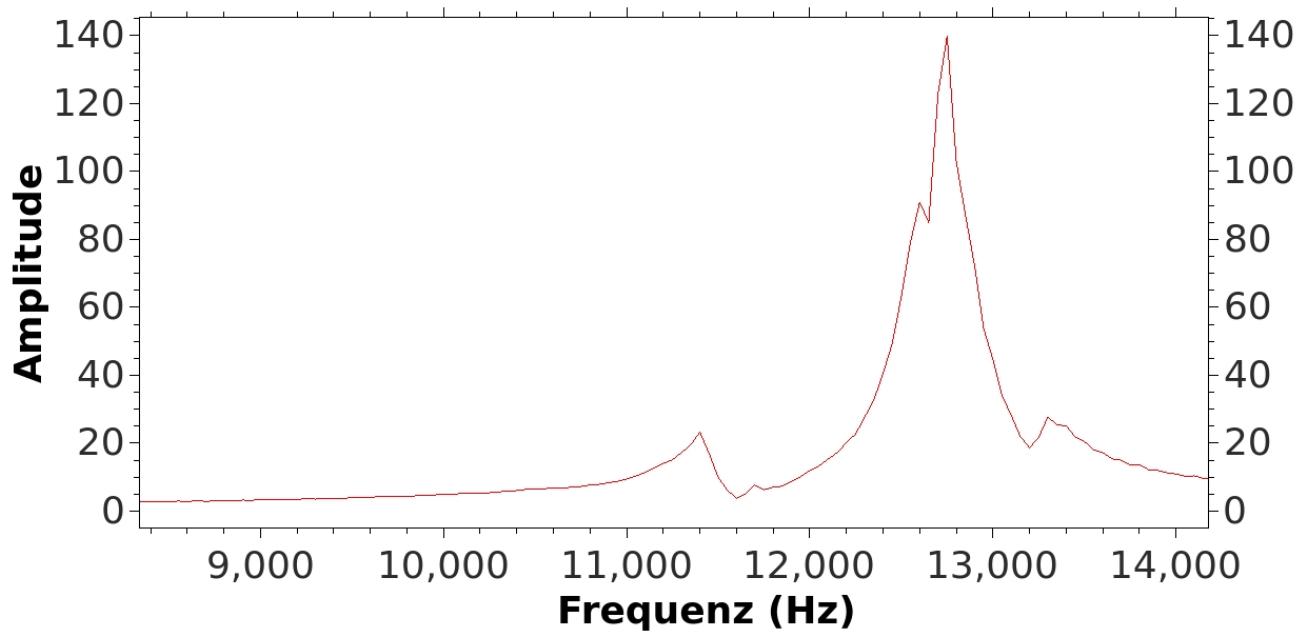


Abbildung 24: Fouriertransformiertes Ausgangssignal HT100

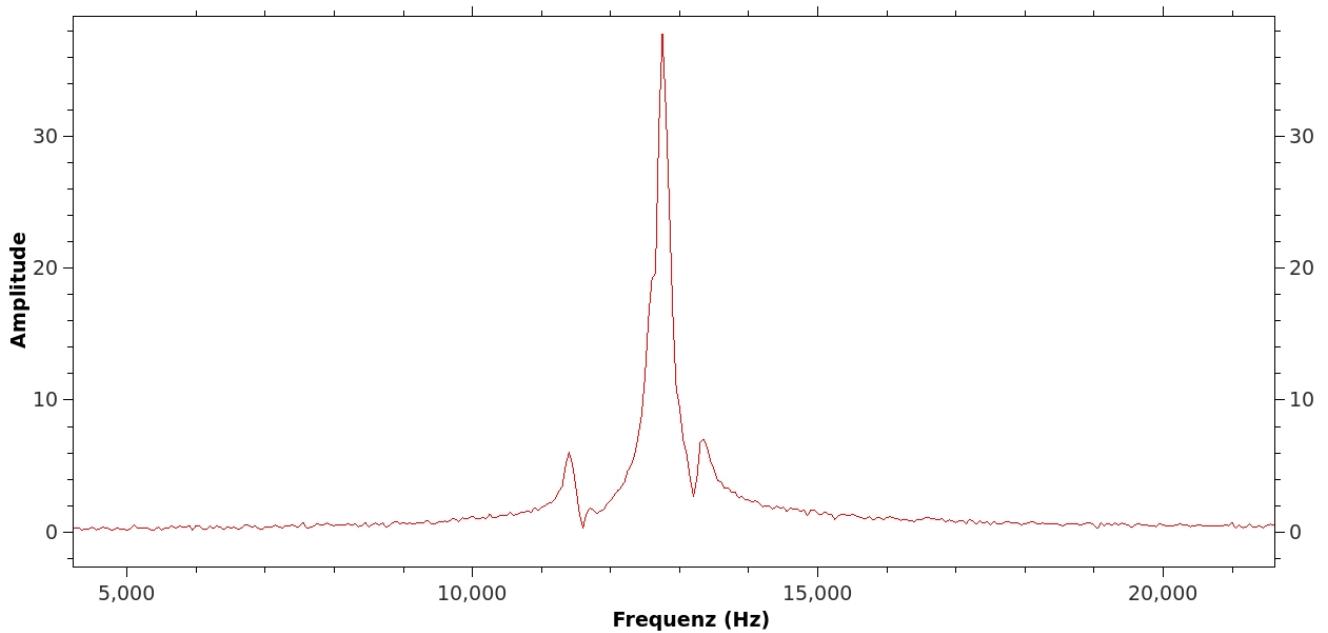


Abbildung 25: Fouriertransformiertes Ausgangssignal PFS-1