

# Praktikum 4 – Versuch 443: Kernmagnetische Relaxation

Jonas Wortmann<sup>\*1</sup> and Angelo V. Brade<sup>†1</sup>

<sup>1</sup>Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

13. November 2024

---

<sup>\*</sup>s02jwort@uni-bonn.de

<sup>†</sup>s72abrad@uni-bonn.de

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufbau</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>1</b>
3.1	Justage . . . . .	1
3.2	Rabi-Oszillationen . . . . .	2
3.3	Longitudinale Relaxationszeit $T_1$ . . . . .	3
3.3.1	Sättigungszurückgewinnung . . . . .	3
3.3.2	Polarisationszurückgewinnung . . . . .	4
3.4	Transversale Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	4
3.4.1	Effektive Transversale Relaxationszeit $T_2^*$ . . . . .	5
3.4.2	Homogene Transversale Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	5

## 1 Einführung

Die Kernmagnetische Relaxation ist die Grundlage vieler moderner Messtechniken der Medizin, Chemie und Physik. Sie wird gebrauch, um z.B. MRTs oder NMRs durchzuführen. In diesem Versuch bestimmen wir die Rabioszillation und die longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit  $T_1$  und  $T_2$ . Diese sind materialspezifische Größen, die z.B. dessen Identifikation ermöglichen. Wir legen hier allerdings den Schwerpunkt auf die Messung der Größen selbst.

## 2 Aufbau

Bei dem Aufbau handelt es sich um eine Verkabelung der vier verschiedenen Geräte: MAGNET, PS2 Controller, Mainframe und das digitale Oszilloskop.

Der **Magnet** ist eine Permanentmagnet, der ein homogenes Magnetfeld erzeugt. Dieser kann mit einer Helmholtzspule, also zwei Spulen die genau um ihren Radius voneinander entfernt sind, ein homogenes Magnetfeld erzeugen, wenn die Spulen symmetrisch, also '−+' und '−+', oder ein Gradientenfeld, wenn die Spulen antisymmetrisch, also '−+' und '+−', gepolt sind, erzeugen. Zusätzlich beinhaltet er eine sog. Sample Coil, die ein Magnetfeld innerhalb der Appartur messen kann. Solch ein Magnetfeld würde in unserem Fall eine Probe erzeugen, welche in die Mitte eingeführt werden kann, sodass sie umgeben von der Sample Coil und der Helmholtzspulen ist. Das Innere ist nochmal in Abb. 1 gezeigt.

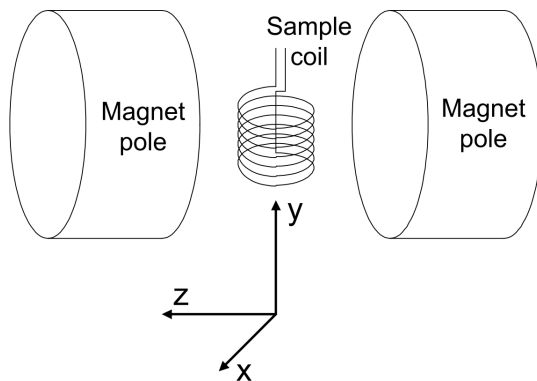


Abbildung 1: Aufbau vom Magneten.[1]

Der **PS2 Controller** reguliert den Magneten auf die Raumtemperatur, um Imperfektionen/Inhomogenitäten zu reduzieren. Außerdem lässt er über die Stromzufuhr der Helmholtzspulen dessen Gradienten einstellen. Dafür sind uns die Regler für  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  und  $Z^2$  gegeben. Diese sind später bei der Justage für  $\frac{\pi}{2}$ - bzw.  $\pi$ -Pulse iterativ zu optimieren. Zusätzlich lässt sich neben der Strärke auch das Vorzeichen der Gradienten mithilfe eines jeweiligen Schalters einstellen.

Der **Mainframe** enthält einen Receiver, der ein einkommendes Signal zur Darstellung am Oszilloskop verstärken kann, einen Synthesizer, der die Frequenz des zirkular polarisierten Magnetfeldes angibt, einen Pulse Programmer, der zwei Pulse einstellen kann und diese periodisch wieder gibt, wobei der Abstand der zwei Pulse  $\tau$  ist. Außerdem gibt es noch ein Lock-In / Field Sweep, welchen wir aber nicht benötigen.

Das digitale **Oszilloskop** kann dann die Signal darstellen. Dafür stehen uns drei Eingänge zur Verfügung.

## 3 Durchführung

### 3.1 Justage

Während des Experiments wird es einen Energiefluss vom Nukleus zum Lattice geben. Dabei erwärmt sich das Lattice. Dafür regeln wir mithilfe von zwei Potentiometern am PS2 Controller die **Temperatur**, sodass diese auf die Raumtemperatur eingestellt ist und dort konstant hält. Ansonsten würde das Magnetfeld nicht homogen bleiben. Nun lassen sich **Tuning-Kondensatoren** an dem Magneten mithilfe eines nicht-magnetischen Schraubendrehers einstellen, um die Amplitude zu maximieren. Hierbei wird das Signal betrachtet, wenn wir  $A_{len} = 2.5 \mu s$  und an dem Oszi einen Sweep von  $2 \mu s/div$  einstellen. Als Probe wird die mitgelieferte **Pickup Probe** verwendet. Das optimierte Signal ist in dem Oszillogramm von Abb. 2 dargestellt.

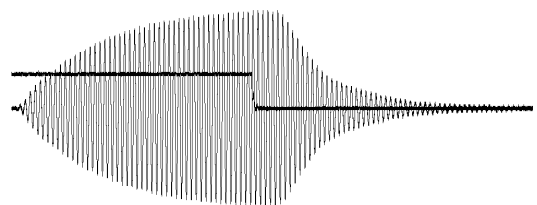


Abbildung 2: Signal von der Pickup Probe

Leider ist dies unser einziges gesichertes Bild von dem Signal. Eines mit korrekter Achsenbeschriftung und Skalen wurde nicht gesichert. Es ist allerdings auch hier schon gut zu erkennen, dass das größere Signal, also die Antwort der Pickup Probe, dann abfällt, sobald kein Magnetfeld (das kleine gerade Signal) anliegt.

Um letztlich die longitudinale und transversale Relaxationszeit zu ermitteln müssen wir in der Lage sein unser Medium durch die Spins mit einem Magnetfeld magnetisieren zu können. Dafür haben wir den Magneten und die Helmholtzspulen. Mithilfe der Magneten können wir mit

dessen homogenen Magnetfeldes eine z-Richtung definieren und in diese auch unser Medium magnetisieren. Dabei richten sich die Spins, welche ein magnetisches Moment aufgrund des Drehimpulses der Ladung haben, in z-Richtung aus. Nun lässt sich ein zirkular polarisiertes Magnetfeld mithilfe der Helmholtzspulen anlegen. Treffen wir mit der Frequenz des zirkularen Magnetfeldes nun die sog. Larmor-Frequenz, so lässt sich ein Drehmoment auf die Spins ausüben, welches die Ausrichtung der Spins in die xy-Ebene neigt. Die Larmor-Frequenz  $\omega_0$  ist die gleiche, welche bei einem Übergang von  $m_s = +\frac{1}{2}$  zu  $m_s = -\frac{1}{2}$  benötigt wird:

$$\Delta U = \hbar\omega_0. \quad (1)$$

Um nun das Magnetfeld  $B_0$  auf die Larmorfrequenz einstellen zu können, müssen wir die Energie berechnen, die uns dann den Übergang geben soll. Dafür nutzen wir die Relationen aus, dass  $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$  und  $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$  ist.

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2)$$

$$= -\mu_z B_0 \quad (3)$$

$$= -\gamma\hbar I_z B_0 \quad (4)$$

Mit  $m_s = \pm\frac{1}{2}$  erhalten wir als Differenz

$$\Delta U = \gamma\hbar B_0. \quad (5)$$

Daraus ergibt sich die Bedingung

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (6)$$

Je länger wir nun dieses Feld angeschalten lassen, desto größer wird der Neigungswinkel. Dieser Zeitraum wird RF-Pulse genannt und lässt sich an dem Pulse Programmer mit `A_1en` einstellen. Sollten wir einen Neigungswinkel von  $\frac{\pi}{2}$  erreichen, so können wir aufgrund der Sample Coil, die über den Receiver verstärkt wird eine Auslenkung auf unserem Oszilloskop sehen. Erreichen wir  $\pi$ , so wird der Ausschlag wieder 0 sein, da die Sample Coil nur ein Magnetfeld in der xy-Ebene messen kann und nun unsere Magnetisierung in (-)z-Richtung ausgerichtet ist. Da allerdings immernoch das homogene Magnetfeld wirkt, richtet sich der Spin nach der Neigung wieder in z-Richtung aus. Dieses Verhalten ist aufgrund der Gesamtmagnetisierung mit der Sample Coil messbar und wird Free Induction Decay (FID) genannt. Wir ersetzen hier die Pickup Probe mit unserer Mineralöl Probe. Nun müssen die Gradienten am PS2 Controller und die Frequenz am Synthesizer so optimiert werden, dass wir ein möglichst langes FID und für den Fall, dass wir bei  $\pi$  liegen, eine möglichst kleine Amplitude haben. Gleichzeitig wird das I (In Phase) und Q (Out of Phase) Signal betrachtet, welches keine Nachschwingung haben darf, da dann die Resonanzfrequenz getroffen wird. Wir erhalten das in Abb. 3 dargestellte Signal. Dabei

ist eine Frequenz von 21.183 22(1) MHz eingestellt. Das I und Q Signal würden dann entsprechend wie bei einem gedämpften harmonischen Oszillator im Kriechfall aussehen.

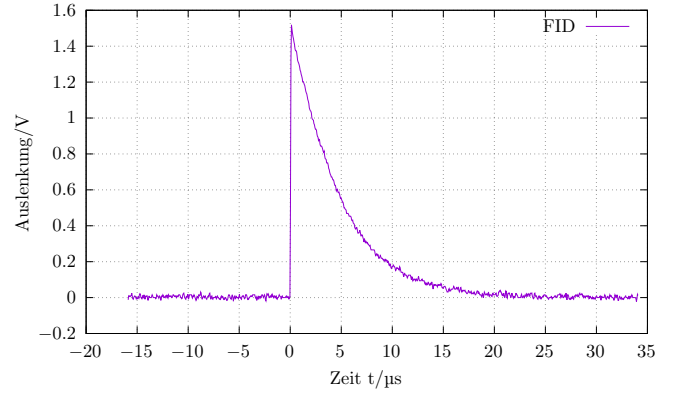


Abbildung 3: Optimiertes FID Signal.

Generell messen wir aufgrund des Farady'schen Gesetzes  $U = -\frac{d}{dt}\Phi_m$  eine Spannung. Das liegt daran, dass der Spin wegen des Drehimpulses um die z-Achse präzediert und so  $\Phi_m$  sich zeitlich ändert. Dabei hatten wir sichergestellt, dass die Zerfallszeit über 4 ms liegt.

Nun mussten die Pulslängen ermittelt werden, dafür wurde diese so eingestellt, dass wir die Amplitude minimieren. Somit erhalten wir ein  $\pi$ -Puls. Währenddessen verändern sich die Nachschwingungen von I und Q. Nun hablieren wir diese Pulslänge und erhalten ein  $\frac{\pi}{2}$ -Puls. Die Pulslängen sind dabei 2.42 ms bzw. 4.84 ms. Hierbei und bei allen folgenden Messungen wurde das Offset direkt im Versuch abgezogen und ist somit in der eigenen Unsicherheitenabschätzung schon mit einbezogen. Dabei erhalten wir ein Amplitudenverhältniss  $U_{\max}(\pi) : U_{\max}(\pi/2)$  von 1:17.2(14) mit  $U_{\max}(\pi) = 0.086(7)$  V und  $U_{\max}(\pi/2) = 1.483(7)$  V, was über den notwendigen 1:6 liegt.

### 3.2 Rabi-Oszillationen

Bei der Rabi-Oszillation erhöhen wir die Pulslänge und messen die Maxima, also die Amplitude. Wir stellen sicher, dass die Periode zwischen zwei Pulsen mit 1 s ausreichend groß ist. Neben der FID Amplitude wird auch die Amplitude des In-Signals gemessen. Wir wählen hierbei Pulslängen von zwischen 0.5 µs und 12 µs. Dabei erhalten wir Abb. 4.

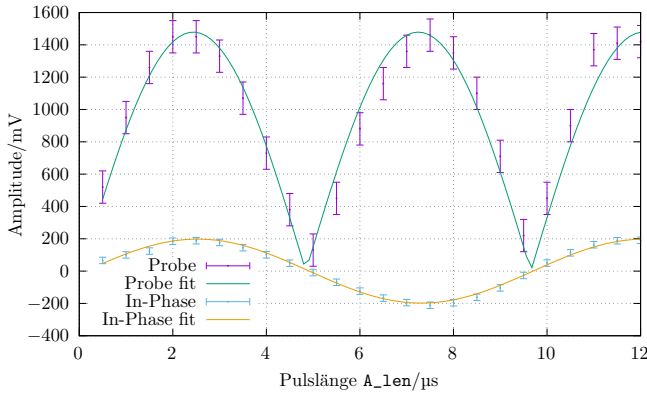


Abbildung 4: Rabi-Oszillation

Als Anpassfunktionen haben wir für die Probe  $f(x) = m \cdot |\sin(b \cdot x + c)|$  und für das In-Phase Signal  $g(x) = m \cdot \sin(b \cdot x + c)$  gewählt. Die Parameter der Anpassung sind in Tab. 1 dargestellt.

	Probe	In-Phase
red. $\chi^2$	1.03	0.46
$m$	1478(29) mV	197.9(39) mV
$b$	0.6530(60) $\mu\text{s}^{-1}$	0.6571(59) $\mu\text{s}^{-1}$
$c$	-0.021(42)	-0.090(41)

Tabelle 1: Parameter der Anpassung zu Rabi Oszillation

Ein gutes reduziertes  $\chi^2$  liegt in der Nähe von 1. Dies ist für die Probe der Fall mit 1.03. Für das In-Phase Signal erhalten wir  $\chi^2/\text{ddof} = 0.46$ , was unter unseren gewollten 1 liegt, aber immernoch vertretbar ist. Somit haben wir entweder bei dem In-Phase Signal unsere Messunsicherheit unterschätzt, oder gute Messergebnisse erhalten.

Wie erwartet, erhalten wir einen Sinus – mit und ohne Betrag – welcher Phasengleich ist und die gleiche Periodendauer hat. Dies liegt daran, dass das Antwortsignal den Betrag der Projektion der Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene und das I Signal die Magnetisierung in  $y$ -Richtung zeigt.

### 3.3 Longitudinale Relaxationszeit $T_1$

Die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  beschreibt die Spin-Lattice-Relaxationszeit. Nachdem die Spins der Protonen in der Probe durch magnetische Wechselfelder ausgelenkt wurden, relaxieren sie nach einer Zeit  $T_1$  wieder in den energetisch günstigsten Zustand; entlang der Feldlinien des homogenen Magnetfeldes. Diese Zeit  $T_1$  wird longitudinale Relaxationszeit genannt.

Um diese Zeit zu messen können die Sättigungszurückgewinnungs- (SZG) oder Polarisationszurückgewinnungsmethoden (PZG) verwendet werden. Beide Methoden beruhen auf der Messung eines FID nach der Spinauslenkung.

#### 3.3.1 Sättigungszurückgewinnung

Die Sequenz der SZG ist

$$\frac{\pi}{2} \rightarrow \text{FID} \rightarrow \tau \rightarrow \frac{\pi}{2} \rightarrow \text{FID}. \quad (7)$$

Gemessen wird immer die Amplitude des FID. Zuerst werden die Spins mit einem  $\pi/2$ -Puls ausgelenkt. Man misst einen typischen FID in dem zu erkennen ist, dass die Polarisation in der  $xy$ -Ebene abnimmt.

Nach einer gewissen Zeit  $\tau$  werden die Spins durch einen weiteren  $\pi/2$ -Puls ausgelenkt. Ist diese Zeit  $\tau = 0$  s, so erwartet man das selbe Ergebnis wie bei einem  $\pi$ -Puls; die Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene ist vollständig aufgehoben. Wird allerdings eine Zeit  $\tau \neq 0$  s gewartet, relaxieren die Spins über diesen Zeitraum  $\tau$  und die Magnetisierung nimmt zuerst ab. Der zweite  $\pi/2$ -Puls bewirkt dann, dass die Spins zu einem Winkel unter  $\pi/2$  ausgelenkt werden, allerdings nicht ganz  $\pi$ , was zur Folge hat, dass sich eine Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene, also auch ein FID, messen lässt. Misst man diesen zweiten FID für verschiedene Zeiten  $\tau$ , lässt sich daraus auf  $T_1$  schließen, da die Magnetisierung von  $T_1$  abhängt. Der Zusammenhang kann mit

$$M(\tau) = M_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (8)$$

modelliert werden.

Wichtig im Zusammenhang mit der Messung ist, dass die Periode  $P$  zwischen zwei Sequenzen groß genug ist, damit die Spins genügend Zeit haben vollständig zu relaxieren.  $P = 1$  s ist hier völlig ausreichend.

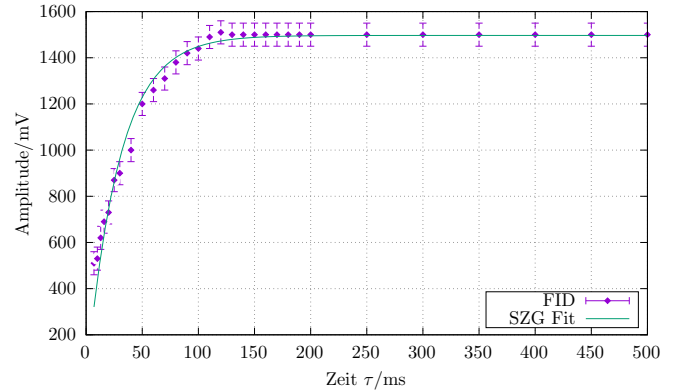


Abbildung 5: Zweites FID der Sättigungszurückgewinnung.

Die Daten und Fitfunktion sind in Abb. 5 dargestellt. Die Fitfunktion ist charakterisiert durch folgende Parameter:

	Fit SZG
red. $\chi^2$	1.17785
$M_0$	1496.68(1343) mV
$T_1$	29.0361(12010) ms

Tabelle 2: Parameter der Anpassung zum SZG

Das optimale reduzierte  $\chi^2$  liegt bei 1; der Fit passt also sehr gut zu den gemessenen Datenpunkten. Aus den Parametern ergibt sich dann die longitudinale Relaxationszeit zu

$$T_1 = 29.0361(12010) \text{ ms.} \quad (9)$$

### 3.3.2 Polarisationszurückgewinnung

Die Sequenz der PZG ist

$$\pi \rightarrow \tau \rightarrow \frac{\pi}{2} \rightarrow \text{FID.} \quad (10)$$

Gemessen wird immer die Amplitude des FID. Zuerst werden die Spins von einem  $\pi$ -Puls rotiert, so dass keine Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene zu sehen ist. Nach einer Zeit  $\tau$  werden die Spins mit einem  $\pi/2$ -Puls weiter rotiert. Für  $\tau = 0 \text{ s}$  lässt sich ein typischer FID beobachten. Wartet man eine Zeit von ungefähr  $\tau \leq 30 \text{ ms}$ , so erkennt man, dass die Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene nicht mehr so stark ist, wie für  $\tau = 0 \text{ s}$ . Das liegt daran, dass die Spins bereits über die Zeit  $\tau$  rotiert haben (in Richtung der Gleichgewichtslage). Wählt man  $\tau$  so groß, dass die Spins genug Zeit hatten zu einer Stellung von  $\pi/2$  zu rotieren, dann bewirkt der  $\pi/2$ -Puls, dass keine Magnetisierung zu messen ist. Die Spins sind wieder um insgesamt  $\pi$  rotiert. Wählt man  $\tau$  noch größer lässt sich wieder eine Magnetisierung nach dem  $\pi/2$ -Puls erkennen. Für  $\tau$  viel größer als bisher wird die Sequenz zu einem einfachen  $\pi/2$ -Puls.

Die Kurve der gemessenen Daten sieht dann analog zu der Kurve aus dem Verfahren der SZG aus, allerdings lässt sich noch die starke Abnahme der Magnetisierung für kleine  $\tau \leq 30 \text{ ms}$  erkennen. Passt man die Funktion

$$M(\tau) = \left(1 - 2 \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)\right) \quad (11)$$

an die Daten für  $\tau > 30 \text{ ms}$  an (da hier nur die Zunahme der Magnetisierung für  $T_1$  wichtig ist), lässt sich  $T_1$  berechnen. Daten und Fitfunktion sind in Abb. 6 dargestellt.

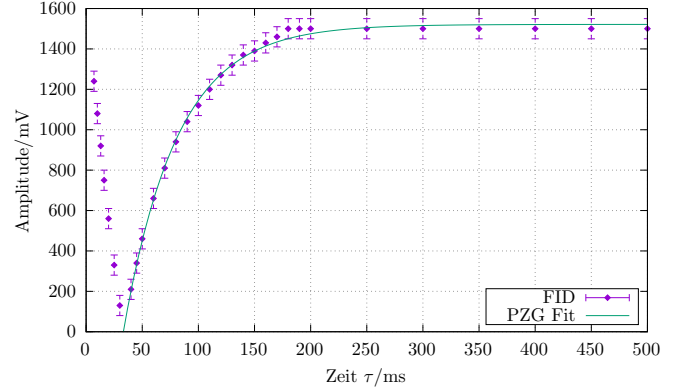


Abbildung 6: Zweites FID der Polarisationszurückgewinnung.

Die Fitfunktion ist charakterisiert durch folgende Parameter

	Fit PZG
red. $\chi^2$	0.169581
$M_0$	1521.430(6343) mV
$T_1$	47.8268(4078) ms

Tabelle 3: Parameter der Anpassung zum PZG

Das optimale reduzierte  $\chi^2$  liegt bei 1; der Fit ist also überangepasst. Das könnte daran liegen, dass hier die Fehler zu groß geschätzt sind und die Fitfunktion dadurch in fast allen Fehlergrenzen liegt. Aus den Parametern ergibt sich dann die longitudinale Relaxationszeit zu

$$T_1 = 47.8268(4078) \text{ ms.} \quad (12)$$

Dieser Wert weicht um circa 65% von  $T_1$  aus der SZG ab. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, da die Methoden zwar unterschiedlich in der Durchführung sind, allerdings auf die Bestimmung der selben physikalischen Größe aus sind. Der Grund dieser Diskrepanz könnte in der Überanpassung des Fits der PZG sein. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass keine Fehler in der Messung unterlaufen sind. Die gemessenen Zeiten können nicht mit Literaturwerten verglichen werden, da das Mineralöl nicht bekannt ist und keine weiteren Literaturwerte angegeben sind.

### 3.4 Transversale Relaxationszeit $T_2$

Die transversale Relaxationszeit  $T_2$  beschreibt die Spin-Spin-Relaxationszeit. Wenn die Spins ausgerichtet sind, dann lässt sich eine Gesamtmagnetisierung in der  $xy$ -Ebene messen. Nach der Zeit  $T_2$  ist diese Magnetisierung verschwunden. Grund dafür ist, dass die Spins (die orthogonal zu den homogenen Magnetfeldlinien stehen) unterschiedlich LAMOR-Präzessionsgeschwindigkeiten haben

und so phasenverschoben werden. Durch diese Fluktuationen kommt es dann nach einer gewissen Zeit zu einem Ausgleich aller präzedierenden Spins, sodass keine Gesamtmagnetisierung in der  $xy$ -Ebene mehr zu messen ist.

Bei den transversalen Relaxationszeiten wird zwischen drei verschiedenen Zeiten unterschieden. Die effektive  $T_2^*$ , die inhomogene  $T_{2,\text{inhom.}}$  und der homogenen Relaxationszeit  $T_2$ . Der Zusammenhang dieser drei Größen ist wie

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2,\text{inhom.}}} + \frac{1}{T_2}. \quad (13)$$

Im folgenden wird  $T_2^*$  und  $T_2$  berechnet.

### 3.4.1 Effektive Transversale Relaxationszeit $T_2^*$

$T_2^*$  kann ohne großen Aufwand über einen FID gemessen werden. Dazu wird die Fitfunktion

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (14)$$

verwendet.

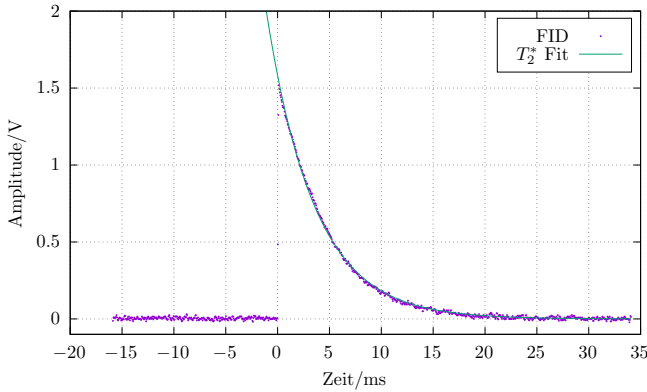


Abbildung 7: FID von  $T_2^*$ .

Die Fitfunktion ist charakterisiert durch folgende Parameter

	Fit $T_2^*$
$M_0$	1.580 120(2594) V
$T_2^*$	4.633 75(1054) ms

Tabelle 4: Parameter der Anpassung zum PZG

Das reduzierte  $\chi^2$  ist hier nicht aufgeführt, da diese Datenpunkte ohne Fehler dem Oszi entnommen worden sind. Die effektive transversale Relaxationszeit berechnet sich dann mit Hilfe des Fits zu

$$T_2^* = 4.633\,75(1054)\,\text{ms}. \quad (15)$$

Für diesen Wert existiert keine Literaturangabe.

### 3.4.2 Homogene Transversale Relaxationszeit $T_2$

Die homogene transversale Relaxationszeit  $T_2$  kann mit Hilfe des HAHN-Spinoechoeffekts berechnet werden.

Die Sequenz um ein solches Echo zu erzeugen ist

$$\frac{\pi}{2} \rightarrow \tau \rightarrow \pi \rightarrow \text{FID}. \quad (16)$$

Die Spins werden mit einem  $\pi/2$ -Puls rotiert und nach einer kurzen Zeit  $\tau$  um einen weiteren  $\pi$ -Puls. Anschließend kann ein FID gemessen werden.

Werden die Spins um einen  $\pi/2$ -Puls rotiert, so laufen ihre LAMOR-Präzessionen aus der Phase und man kann eine abnehmende Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene messen. Werden nach kurzer Zeit  $\tau$  alle Spins um  $\pi$  rotiert, dann drehen sich auch ihre Phasen um, sodass sie nach der selben Zeit  $\tau$  wieder zu einer Phase zusammenlaufen. Diesen Rückgang zu einer einheitlichen Phase lässt sich dann durch eine steigende Gesamtmagnetisierung beobachten die auch als Spinoecho bezeichnet wird. Wartet man noch eine längere Zeit, so laufen die Spins wieder außer Phase und die Gesamtmagnetisierung nimmt ab. Der gesamte Prozess dauert also  $2\tau$ .

Nimmt man für verschiedene Zeiten  $\tau$  die Amplituden des Echos auf, so kann man mit Hilfe einer Fitfunktion,

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right), \quad (17)$$

die Zeit  $T_2$  bestimmen.

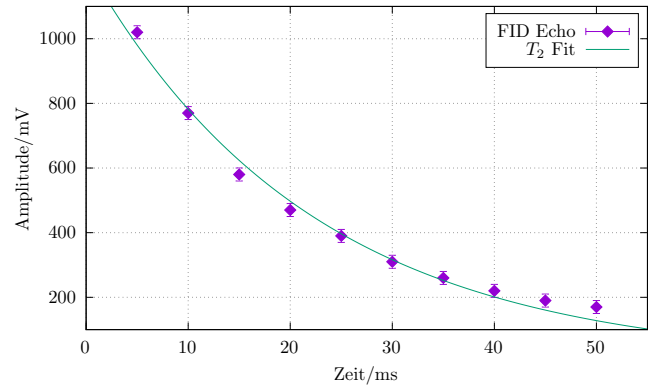


Abbildung 8: Maxima der Echo FIDs von  $T_2$ .

Die Fitfunktion ist charakterisiert durch folgende Parameter

	Fit $T_2^*$
$M_0$	1.580 120(2594) V
$T_2^*$	4.633 75(1054) ms

Tabelle 5: Parameter der Anpassung zum PZG

## Literatur

- [1] TeachSpin. *Pulsed/CW MNR Spectrometer*. TeachSpin.