

# Aufbau eines Versuches zur gepulsten und cw-NMR Spektroskopie

für das Fortgeschrittenen Praktikum

Bachelorarbeit

im  
Studiengang  
"2-Fach Bachelor of Arts"  
im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie  
der Ruhr-Universität Bochum



von  
David Wiesche  
aus  
Herne

Bochum, den 16. November 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>I</b>	<b>Theorie, Aufbau, Durchführung und Auswertung des Versuches</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Grundlagen der Magnetischen Kernresonanz . . . . .	7
2.1.1	Grundlegendes zum Spin . . . . .	7
2.1.2	Kerne im externen magnetischen Feld . . . . .	8
2.1.3	Magnetisierung . . . . .	10
2.1.4	<i>Bloch</i> -Gleichungen . . . . .	12
2.2	Verschiedene NMR Techniken . . . . .	14
2.2.1	Grundidee der NMR-Spektroskopie . . . . .	14
2.2.2	Vor- und Nachteile der cw-NMR Spektroskopie . . . . .	15
2.2.3	Pulse und FID . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Der Versuchsaufbau</b>	<b>17</b>
3.1	Receiver Modul . . . . .	17
3.2	Synthesizer Modul . . . . .	20
3.3	Pulse Programmer . . . . .	20
3.4	Lock-In, Sweep Module . . . . .	21
3.5	Permanentmagnet und PS2 Controller . . . . .	21
3.6	Grundsätzliches zum Versuchsaufbau . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung und Auswertung</b>	<b>24</b>
4.1	Grundeinstellungen . . . . .	24
4.1.1	Pickup Probe . . . . .	25
4.2	FID und $90^\circ$ Puls . . . . .	26
4.3	$180^\circ$ Puls . . . . .	26
4.4	Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_1$ . . . . .	28
4.5	Messung der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$ . . . . .	29
4.5.1	Spin-Echo Methode . . . . .	29
4.5.2	Meiboom-Gill Methode . . . . .	30
4.6	Fluorkerne . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>35</b>
<b>II</b>	<b>Versuchsanleitung und Messungen</b>	<b>36</b>
<b>6</b>	<b>Versuchsanleitung für das Praktikum</b>	<b>37</b>
6.1	Zielsetzung des Versuchs . . . . .	37
6.2	Theorie . . . . .	37
6.3	Vorbereitung . . . . .	37

---

6.4	Literatur . . . . .	38
6.5	Versuchsaufbau . . . . .	38
6.6	Grundeinstellung . . . . .	41
6.7	Aufgabenstellung . . . . .	41
<b>7</b>	<b>Messungen</b>	<b>44</b>
7.1	Messung $T_1$ . . . . .	44
7.2	Messung $T_2$ - Spin Echo Methode . . . . .	46
7.3	Messung $T_2$ - Meiboom-Gill Methode . . . . .	48
7.4	Chemische Verschiebung . . . . .	50
<b>8</b>	<b>Bilder der Apparatur</b>	<b>52</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>53</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>55</b>

An dieser Stelle möchte ich meinem Betreuer, Herrn Dr. Gerhard Reicherz, für die vielen Erklärungen und die Unterstützung bei dem Versuchsaufbau danken. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Herren Michael Berger, Tobias Ludwig und Robin Mydlak, die immer bereit waren, mir bei physikalischen, technischen und sprachlichen Problemen weiter zu helfen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir nicht nur durch mehrfaches Korrekturlesen stark unter die Arme gegriffen hat.

Abschließend möchte ich mich bei Herrn Prof. Werner Meyer und Herrn PD Dr. Fritz-Herbert Heinsius für die Bewertung dieser Arbeit bedanken.

# 1 Einleitung

Seit Beginn der Wissenschaft ist der Mensch bestrebt, seine Umwelt besser zu verstehen und zu beschreiben. Jeder Bereich der Wissenschaft lässt sich auf maßgebliche Entdeckungen zurückführen. Drei dieser Entdeckungen, die besonders für die moderne Physik wichtig sind, wurden in den Jahren 1895 bis 1897 gemacht. Diese Jahre werden als „die goldenen Jahre der Kernphysik“ angesehen, denn 1895 entdeckte RÖNTGEN eine Strahlung, die bis dahin noch nicht erklärt werden konnte und nach ihm benannt wurde. BEQUEREL entdeckte ein Jahr später die Radioaktivität und THOMSON stellte 1897 fest, dass es ein negativ geladenes Elementarteilchen, das Elektron, geben muss. Diese Entdeckungen legten den Grundstein für die Kernphysik. Als Geburtsstunde der Kernphysik wird aber der Rutherford-Streuer Versuch von 1911 angesehen, da RUTHERFORD herausfand, dass die Masse von Atomen in einem Kern zentriert sein muss. Diese Entdeckungen waren die Grundlage für weitere Forschungen an Atomkernen.<sup>1</sup>

Nach der Entdeckung der Hyperfeinstruktur durch MICHELSON von 1891 und spätestens mit der Interpretation von PAULI 1924 ist bekannt, dass viele Kerne ein magnetisches Moment besitzen, welches mit einem Eigendrehimpuls des Kerns verknüpft ist. Dieser Drehimpuls wird auch Kernspin genannt.

Oft wird gesagt, Kernphysik habe nur im Bereich der physikalischen Grundlagenforschung Relevanz, doch die allgemein bekannte medizinische Methode der Kernspinresonanz beweist, dass Kernspin auch im Alltag eine Rolle spielt. Des Weiteren ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie, oder kurz NMR-Spektroskopie,<sup>2</sup> grundlegend für Chemie und Biologie, um Struktur und Dynamik von Molekülen zu analysieren.

Aus diesem Grund sollen Studierende der Physik im Fortgeschrittenen Praktikum die Möglichkeit bekommen, sich praktisch mit den Grundlagen der Kernspinresonanz auseinanderzusetzen. Dazu wurde von der Firma *Teach Spin* die Apparatur PS2-A (Pulsed/cw-NMR Spektrometer) gekauft. Das PS2-A ist aus der zweiten, erweiterten Generation von Kernspinapparaturen und ist extra für die Lehre entwickelt worden.

Die Zielsetzung dieser Bachelorarbeit ist es, die PS2-A Apparatur aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Des Weiteren soll aus diesem Aufbau ein Versuch für das Fortgeschrittenen Praktikum entwickelt werden. Die Versuchsbeschreibung dazu befindet sich in Teil II dieser Arbeit.

Wenn Kerne in ein magnetisches Feld gebracht werden erfahren sie eine Magnetisierung  $M$ . Diese lässt sich mit einem Vektor darstellen und in zwei Komponenten aufteilen. Die transversale Magnetisierung  $M_{xy}$  und die longitudinale Magnetisierung  $M_z$ . Wenn die Magnetisierung in eine Richtung ausgelenkt wird, ist das System bestrebt, wieder die Ausgangslage einzunehmen. Dieser Prozess wird Relaxation genannt. Die Zeit, die für die Relaxation benötigt wird, ist von Stoff zu Stoff unterschiedlich und für die jeweiligen Kerne charakteristisch.

Die Bestimmung der unterschiedlichen Zeiten,  $T_1$  für die longitudinale Relaxation und  $T_2$  für die transversale Relaxation, ist Hauptaufgabe des Versuchs. Für diesen Teil werden fünf verschiedene Stoffe getestet, die primär Protonen enthalten. Anhand von leichtem Mineralöl wird beispielhaft gezeigt, wie die Versuche durchzuführen sind.

---

<sup>1</sup>Die historische Entwicklung der Kernphysik kann nachgelesen werden bei: BETHGE, 2008 S. 11 ff

<sup>2</sup>engl.: nuclear magnetic resonance

Es lassen sich zwei Arten der Kernresonanzspektroskopie unterscheiden. Die gepulste NMR-Spektroskopie und die cw-NMR-Spektroskopie (cw steht für continuous wave). Die Darstellung beider Methoden und aller damit verbundenen Versuche sprengt bei weitem den Rahmen einer Bachelorarbeit. Da bei den Messungen mit der cw-Methode technische Schwierigkeiten aufgetreten sind, wird diese Methode nur kurz erwähnt und die Versuche mit der gepulsten NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Ein weiteres Ziel ist das Verständnis und die Bestimmung der chemischen Verschiebung, die besonders in Flüssigkeiten mit Fluorkernen auftritt. Auch bei diesen Messungen wird das FC-43 beispielhaft ausgewählt; die Ergebnisse der anderen Stoffe werden nur am Rande aufgelistet.

Die für diesen Versuch grundlegenden theoretischen Kenntnisse werden im zweiten Kapitel beschrieben. Nach der Versuchsbeschreibung, die die einzelnen Bauteile in ihren Funktionen beschreibt, folgt mit der Messungen und der Auswertung der Kernteil dieser Arbeit.

Grundlage dieser Arbeit ist neben der zitierten Literatur das Manual<sup>3</sup>, das von *Teach Spin* für diesen Versuch herausgegeben wurde.

---

<sup>3</sup>vgl.: TEACH-SPIN, 2009

## **Teil I**

# **Theorie, Aufbau, Durchführung und Auswertung des Versuches**

## 2 Theoretische Grundlagen

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

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

### 2.1 Grundlagen der Magnetischen Kernresonanz

#### 2.1.1 Grundlegendes zum Spin

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

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

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

.

Die absolute Größe des Drehimpulsoperators  $J^2$  und die z-Komponente des Drehimpulses  $J_z$  kann aus den Eigenwertgleichungen<sup>1</sup> hergeleitet werden.

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

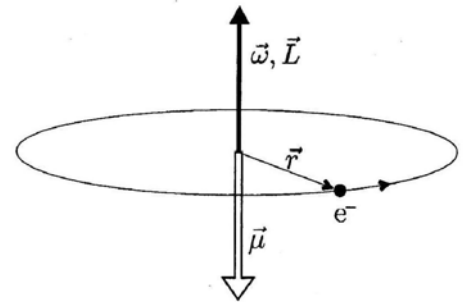
$$\Rightarrow J = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (1.3)$$

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

<sup>1</sup>für eine genaue Herleitung ist auf DEMTRÖDER, 2005b, S. 139f verwiesen.

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

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



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

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

**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung zum magnetischen Moment

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

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

## 2.1.2 Kerne im externen magnetischen Feld

### Kernspin

Diese Erkenntnisse zum magnetischen Moment lassen sich nicht von der klassischen Physik auf die Quantenmechanik übertragen. Trotzdem ist es sinnvoll, da sowohl Elektronen als auch Kerne ein magnetisches Moment besitzen, dieses mit einem Drehimpuls in Verbindung zu bringen. Für Elektronen gilt<sup>2</sup>:

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

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

Auch bei Kernen ist es sinnvoll, ein magnetisches Kernmoment  $\mu_I$  mit einem Drehimpuls, oder eher dem Kernspin  $\vec{I}$  zu verbinden. Das magnetische Kernmoment setzt sich ähnlich wie das magnetische Moment der Elektronenhülle zusammen<sup>3</sup>:

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

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

Des Weiteren kann das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  definiert werden:

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

<sup>2</sup>Für die Herleitung und für genaue Erläuterungen sei auf DEMTRÖDER, 2005b, S. 159 ff verwiesen

<sup>3</sup>vgl.: DEMTRÖDER, 2005c, S. 21



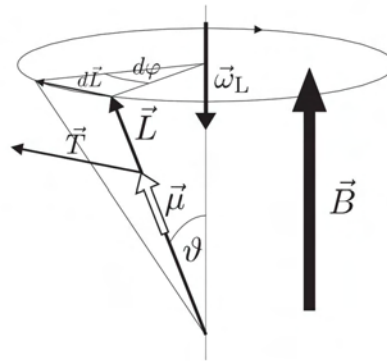


Abbildung 2.2: Präzession des Kernmoments

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

### Präzession

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

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

Außerdem gilt für Präzessionsbewegungen<sup>4</sup> allgemein:

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

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

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

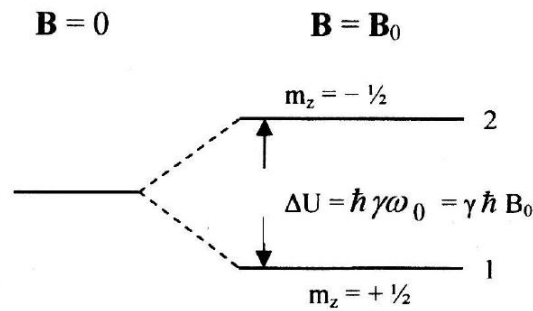
$$\Rightarrow \omega_L = \gamma B \quad (1.15)$$

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

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

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

<sup>4</sup>vgl.: DEMTRÖDER, 2005a, S. 156



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

### Zeemann Effekt

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

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

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

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

### 2.1.3 Magnetisierung

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

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

und die Magnetisierung ist

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

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

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

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

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

<sup>5</sup>vgl.: KEELER, 2006, S. 51 ff

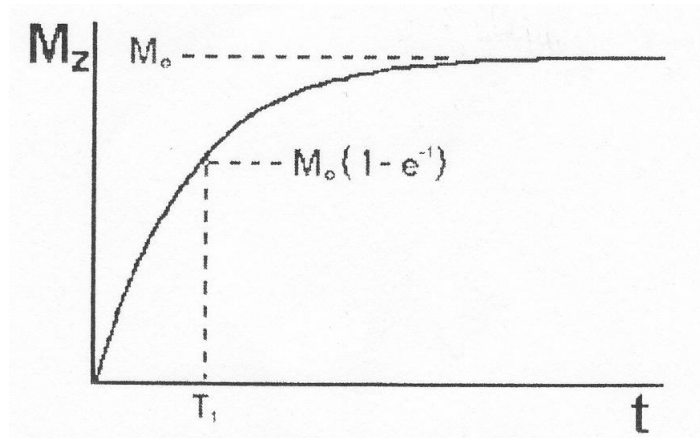


Abbildung 2.4: Magnetisierung gegen die Zeit aufgetragen

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

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

$T_1$  wird Spin-Gitter Relaxationszeit<sup>6</sup> genannt. Diese Zeit ist eine stoffabhängige Konstante, welche die Präzession der Spins in der  $x$ - $y$ -Ebene beschreibt. Diese wird auch als Longitudinalpräzession bezeichnet.

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

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

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

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

Im thermischen Gleichgewicht sind mehr Protonen in einem niedrigen Zustand als in einem höheren. Wenn eine Probe in das Magnetfeld gebracht wird, gleichen sich die Zustände an. Das bedeutet, dass während des Prozesses der Magnetisierung Energie von den Kernen zu der Umgebung fließen muss, bis die magnetische Energie der Spins reduziert ist. Die Umgebung, welche die Energie aufnimmt, wird Gitter<sup>7</sup> genannt. Das gilt auch bei Flüssigkeiten oder Gasen. Folglich ist der Name Spin-Gitter-Relaxationszeit ein Begriff für den Energiefluss.

Natürlich laufen mehr Prozesse ab, als der Energiefluss. Jedes Proton hat einen Drehimpuls, welcher während der Magnetisierung von dem Spin auf die Umgebung übertragen wird. In der Quantenmechanik müssen bei der Umgebung Zustände des Drehimpulses möglich sein, die den

<sup>6</sup>engl.: spin-lattice relaxation time

<sup>7</sup>engl.: lattice

Spin von  $m_1 = \frac{1}{2}$  zu  $m_1 = -\frac{1}{2}$  wechseln lassen. In der klassischen Physik muss der Spin ein Moment aufweisen, so dass sich der Drehimpuls ändern kann. Die Existenz solcher Zustände ist für gewöhnlich ein bestimmender Faktor bei der Erklärung der unterschiedlichen Werte für  $T_1$  in verschiedenen Stoffen.

### 2.1.4 Bloch-Gleichungen

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

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

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

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

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

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

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

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

Dieses zeitlich oszillierende Feld kann auch als zwei Felder beschreiben werden, die mit gleicher Frequenz entgegengesetzt rotieren. In der Nähe der Resonanz ist der Effekt von  $-\omega$  zu vernachlässigen und das  $\vec{B}$ -Feld setzt sich wie folgt zusammen<sup>8</sup>:

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

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

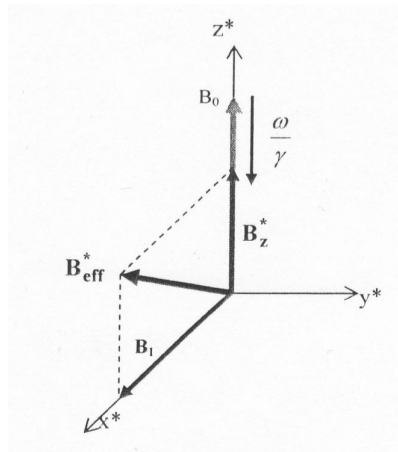
$$\dot{M}_x = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) \quad (1.30)$$

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

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

Diese Gleichungen beschreiben die Präzession in den drei Richtungen, die ohne Dämpfung unendlich fortlaufen. Doch aus Gl. 1.25 und Gl. 1.26 wird klar, dass dies nicht der Fall sein kann. Die

<sup>8</sup>für eine genaue Beschreibung ist auf HESS, 2005, S. 24 ff verwiesen



**Abbildung 2.5:** Das rotierende Koordinatensystem

Verbindung des Gleichungssystems und der beiden DGLs liefert die Blochgleichungen:

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

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

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

Die Lösung dieser Gleichungen kann am besten durchgeführt werden, wenn sie von dem Inertialsystem in ein sich-bewegendes System transformiert werden. Dieses Koordinatensystem rotiert mit der gleichen Frequenz, mit welcher sich die Kerne um die z-Achse<sup>9</sup> drehen. Das ist die Larmorfrequenz  $\omega_L$ . In dem rotierenden System ergibt sich für das Magnetfeld:

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

Die klassische Mechanik zeigt, dass bei der zeitlichen Ableitung eines Vektors folgendes gilt<sup>10</sup>:

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

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

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

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

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

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

<sup>9</sup>die Achse des Magnetfeldes  $B_0$

<sup>10</sup>vgl.: VON KEUDELL, 2006

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

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

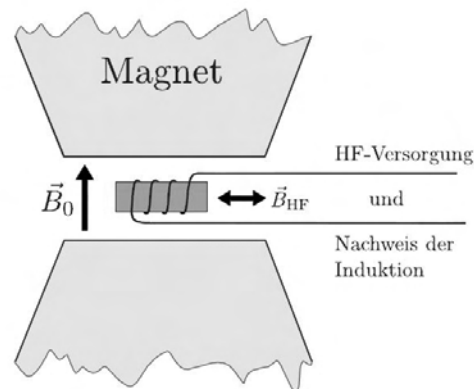
$$\dot{M}_y^* = -(\gamma B_0 - \omega)M_x^* + \gamma B_1 M_z^* - \frac{M_y^*}{T_2} \quad (1.41)$$

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

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

## 2.2 Verschiedene NMR Techniken

### 2.2.1 Grundidee der NMR-Spektroskopie



**Abbildung 2.6:** Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau

Es werden grundsätzlich zwei Arten von NMR-Spektroskopien unterschieden. Zum Einen die gepulste NMR-Methode<sup>11</sup> und zum Anderen die cw-NMR-Methode. Zuerst wird aber auf die Methode des gepulsten NMR eingegangen, da diese für den Versuch bedeutend ist. Die cw-Methode wird nur kurz beschrieben. Abb. 2.6 veranschaulicht die Methode schematisch. Das Kernstück der gepulsten NMR-Apparatur ist eine Spule, in der die Probe untergebracht werden kann. Diese Spule wird in ein zeitlich konstantes magnetischen Feldes  $\vec{B}_0$  gebracht und die Kernspins der Probe präzedieren in Richtung des Feldes. Dies kann sich bildlich wie ein Gegenstand vorgestellt werden, der aus seiner senkrechten Ausgangslage (z-Richtung) um einen kleinen Winkel ausgelenkt wird und deswegen eine Kreisbewegung um die z-Achse durchführt. Durch die Erzeugung eines Hochfrequenzfeldes in der Spule entsteht ein Magnetfeld  $B_{HF}$ , welches senkrecht zu  $\vec{B}_0$  angeordnet ist. Auf Grund des Magnetfeldes  $B_{HF}$  wird die Magnetisierung der Probe ein wenig ausgelenkt und die Spins präzedieren um  $\vec{B}_0$ . Diese Präzession erzeugt ein rotierendes magnetisches Feld, welches mit Hilfe der Spule gemessen werden kann. In der Spule wird eine Wechselspannung induziert, die auf dem Oszilloskopen beobachtet und analysiert werden kann.<sup>12</sup>

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

<sup>11</sup>engl.: Pulsed NMR

<sup>12</sup>vgl.: KAMMER, 2009, S. 21 ff

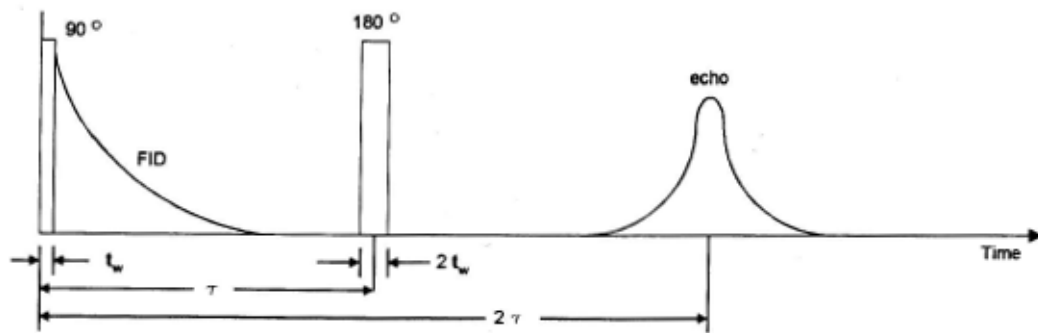


Abbildung 2.7: 90° + 180° Sequenz

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

## 2.2.2 Vor- und Nachteile der cw-NMR Spektroskopie

Bei der cw-Methode gibt es zwei Möglichkeiten zur Erfüllung der Resonanzbedingung. Zum Einen kann bei konstanter Feldstärke  $\vec{B}_0$  die Frequenz  $\nu$  variiert werden. Das wird *Frequenz-sweep* genannt. Zum Anderen kann bei konstanter Frequenz  $\nu_0$  das Magnetfeld  $\vec{B}$  variiert werden, was als *Feld-sweep* bezeichnet wird. Bei beiden Methoden wird die jeweilige Variable kontinuierlich verändert, um die Resonanzen zu erfassen. Darum wird diese Methode continuous wave-Technik genannt. Die cw-NMR Methode wird in der Literatur teilweise als veraltet und überholt eingestuft. Ein wesentlicher Nachteil bei der cw-Methode ist, dass sie durch das Sweepen über die Frequenz oder über das Feld sehr lange Zeiten benötigt, bis ein komplettes Spektrum gemessen worden ist. Des Weiteren ist das Signal-Rausch-Verhältnis relativ schlecht gegenüber der gepulsten Variante<sup>14</sup>. Trotzdem hat sie einige Vorteile gegenüber der gepulsten Methode. Die gepulste Methode zerstört die Polarisation vollständig und alle Spins werden aus der Ruhelage ausgelenkt. Dies ist bei der cw-Methode nicht der Fall. Es ist möglich ein Großteil der Polarisation zu erhalten. Das ist der Grund, warum in Bochum in dem Lehrstuhl für Experimentalphysik I die cw-Methode eingesetzt wird.

## 2.2.3 Pulse und FID

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

Abbildung 2.7 zeigt den Ablauf von einem 90° Puls und einem darauffolgenden 180° Puls mit den zugehörigen Zeiten.  $t_w$  beschreibt die Länge des ersten Pulses. Dies kann mit A<sub>len</sub> eingestellt werden (siehe Abschnitt 4.1). Die Länge des zweiten Pulses ist doppelt so lang, da dieser die Magnetisierung auch um das Doppelte „umklappen“ muss. Die Zeit zwischen den beiden Pulsen nennt sich  $\tau$  und lässt sich variabel einstellen. Charakteristisch für diesen Ablauf ist das Spinecho, was nach  $2\tau$  zu sehen ist.

Um diesen ganzen Ablauf etwas genauer zu verstehen ist es sinnvoll, das mitrotierende Koordinatensystem zu betrachten. Abbildung 2.8 zeigt dieses Koordinatensystem. Ausschnitt (a) stellt

<sup>13</sup>Für eine genauere Unterscheidung sei auf KAMMER, 2009, S. 21 ff verwiesen.

<sup>14</sup>vgl. HESSE, 2002, S. 104 f

<sup>15</sup>Für eine genauere Beschreibung sei auf FRIEBOLIN, 2006, S. 9 f und auf KEELER, 2006, S. 67 ff verwiesen.

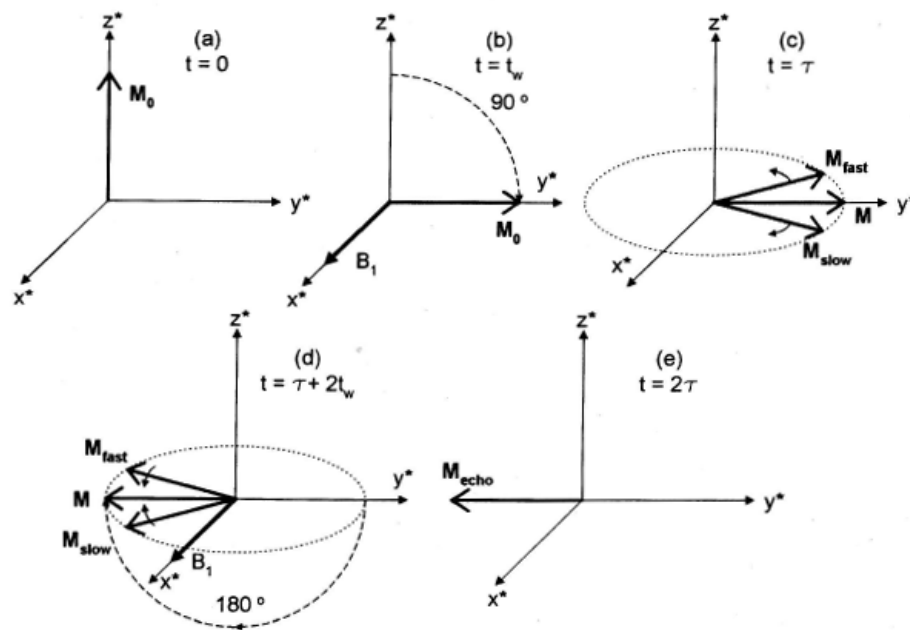


Abbildung 2.8: Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem

das thermische Gleichgewicht dar, wenn noch kein Puls eingestrahlt worden ist. Nach  $t = t_w$  ist der erste Puls abgeschlossen und die Spins sind um  $90^\circ$  ausgelenkt (b). Teil (c) beschreibt die Präzession in der  $x$ - $y$ -Ebene. Die Magnetisierung läuft außer Phase. Nach dem  $180^\circ$  Puls (d) sind die Spins im Prinzip invertiert und die einzelnen Magnetisierungen bündeln sich wieder. Das Echo entsteht bei  $t = 2\tau$  (e).

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

In der gepulsten NMR-Spektroskopie stellt der  $180^\circ$  Puls das zweite Pfeifen dar. Es gibt Spins, die schneller präzedieren. Dieser Unterschied ist in Abb. 2.8 mit  $M_{fast}$  und  $M_{slow}$  bezeichnet. Nach dem  $180^\circ$  Puls und nach der Zeit  $2\tau$  kehren alle Spins, egal wie sie präzediert haben, in die „Ausgangslage“ zurück. Sie gelangen in Phase und es entsteht das Maximum des Echos. Unmittelbar darauf gelangen sie weiter außer Phase und ein FID-Signal<sup>16</sup> kann nach dem Maximum beobachtet werden.

<sup>16</sup>Free Induction Decay



## 3 Der Versuchsaufbau

Im folgenden Teil der Arbeit wird das *Pulsed/cw-NMR Spektrometer PS2-A* der Firma *TeachSpin* in seinen Funktionen erläutert. Das Gerät ist die zweite Generation des Modells und wurde speziell für die Lehre entwickelt. Das Gerät besteht aus einem Permanentmagneten, einem Receiver, einem Digital Synthesizer, einem Pulse Programmer und einem Lock-In/Field Sweep. Diese Teile werden auch als *Mainframe* bezeichnet und ihre Funktionen werden einzeln dargestellt.

Zuerst wird auf den Receiver eingegangen, der gewissermaßen das Kernbauteil des Systems ist. Dieses Bauteil verstärkt einerseits das induzierte Signal der Spule, andererseits ermöglicht es die Einstrahlung der Anregungsfrequenz zu den richtigen Zeitpunkten. Der Synthesizer ist die Quelle des RF-Signals<sup>1</sup>, während sich an dem Pulse Programmer die Eigenschaften der Pulse einstellen lassen. Abschließend wird auf den Permanentmagneten eingegangen und der PS2 Controller, mit dem die Homogenität des Magneten erhöhen werden kann, in seiner Funktion erläutert.

In Abschnitt 8 auf Seite 52 sind Bilder des Versuchs sehen.

### 3.1 Receiver Modul

Der Receiver hat die Aufgabe, die Spannung, die in der Spule durch die Spinpräzession induziert wird, zu vergrößern, so dass das Signal auf dem Oszilloskopen gesehen werden kann. Abb. 3.1 ist der Schaltplan der Apparatur.

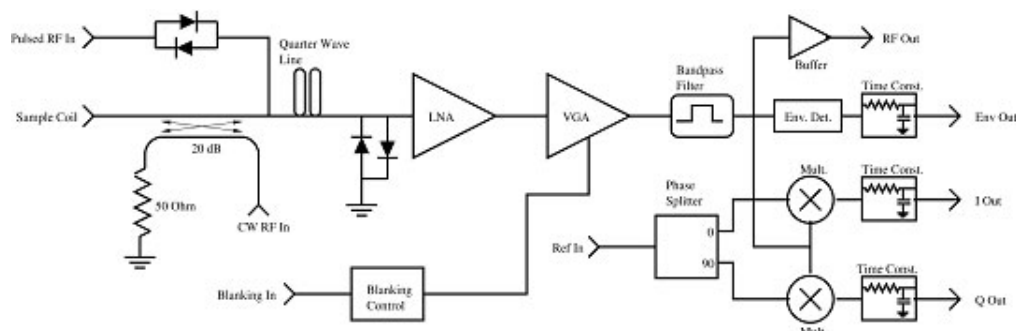


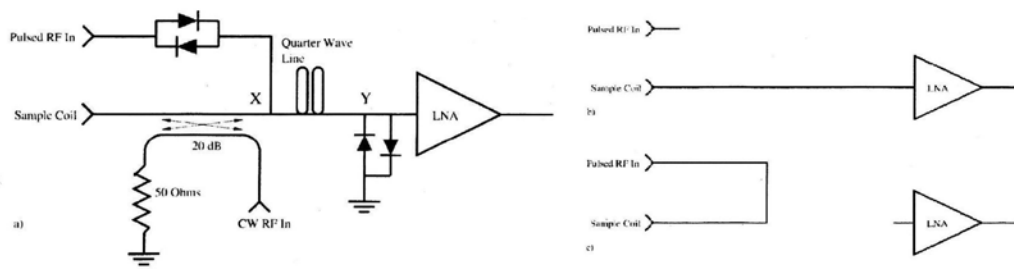
Abbildung 3.1: Schaltplan des Versuchs

Das Signal, das durch die Probe erzeugt worden ist, wird durch einen konstanten LNA<sup>2</sup> verstärkt. Da das Signal in der Regel nicht größer als einige  $\mu V$  groß ist, ist das „Grundrauschen“ relativ zum Signal sehr groß. Es sollte nicht weiter verstärkt werden, da das Signal sonst vollständig unbrauchbar wäre. Aus diesem Grund wird ein „rauscharmer Verstärker“ (LNA) benutzt, der eine Verstärkung von ca. 20 dB und eine Rauschzahl von 2,5 dB aufweist.

Hinter diesem festen Verstärker ist ein weiterer geschaltet, der variabel eingestellt werden kann. In Abb. 3.1 ist er mit VGA gekennzeichnet. Der *gain*-Knopf kann zwischen 0 und 80 dB eingestellt werden und regelt die Verstärkung des Signals. In der Regel ist er bei den Messungen auf 0,75% zu stellen.

<sup>1</sup>Radio Frequenz

<sup>2</sup>low noise amplifier



**Abbildung 3.2:** a) Vergrößerung des Schaltplans b) Receiver Input ohne RF-Puls c) Receiver Input mit Puls

Der Ausgang aus dem VGA führt zu einem Bandbreitenfilter<sup>3</sup>, welcher das Signal von störenden Geräuschen befreit, die nicht in der Nähe der Resonanzfrequenz liegen<sup>4</sup>. Die Frequenz, mit der der Filter arbeitet, kann entweder auf die Resonanzfrequenz der Protonen oder auf die des Fluors gestellt werden. Dazu ist der Schalter *Band* auf p für Protonen oder auf f für Fluor einzustellen. Nach diesem Filter gibt es vier verschiedene Ausgänge, die jeweils das Signal etwas verändern:

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

**Env Out:** Das Signal wird gleichzeitig auch zu einem envelope detector<sup>5</sup> und einem phase sensitive detector<sup>6</sup> gesendet. Der envelope detector verändert das Signal, indem er die negativen Werte, die bei der Schwingung vorliegen, in den positiven Bereich „klappt“. Somit liegen nur noch positive Werte des Signals vor und eine positive, einhüllende Kurve „wird über diese Werte gelegt“. Diese einhüllende Kurve kann mit dem Signal aus dem Ausgang *Env Out* angezeigt werden.

**I Out, Q Out:** Das *I Out*-Signal ist das Produkt des *Ref In* und dem Signal aus den Filtern; das *Q Out*-Signal ist das Produkt aus dem Signal der Filter und dem um 90° gedrehten *Ref In*-Signal. Das Element, welches die Phasenverschiebung erzeugt, heißt *Phase Splitter*.

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

Die Verarbeitung des Signals und die verschiedenen Ausgänge wurden erläutert. Es stellt sich allerdings die Frage, wie dieses Signal entsteht? Wie kann die Anregungsfrequenz angelegt werden und in wenigen Mikrosekunden später das Signal der Spule gemessen werden? Dies wird in dem folgenden Abschnitt erläutert.

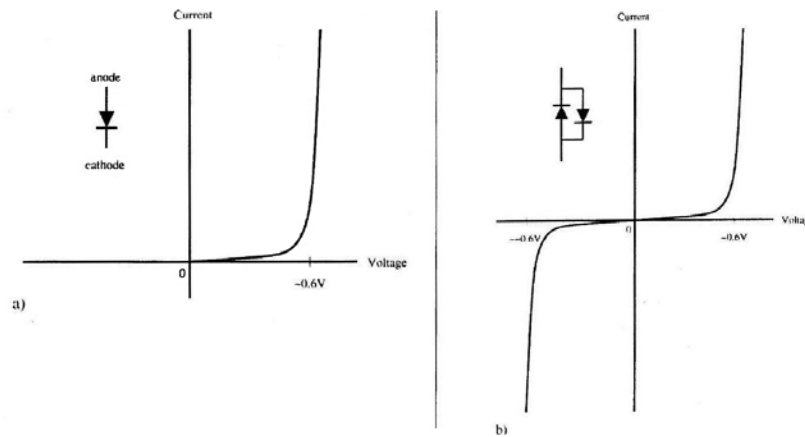
Abb. 3.2 zeigt die Vergrößerung des Schaltplans. Die Teile b) und c) der Abbildung zeigen vereinfacht, wie das Gerät während eines Pulses und zwischen den Pulsen geschaltet sein muss. Während eines Pulses (Abb. 3.2 c) muss das RF-Magnetfeld erzeugt werden. Das Signal muss also mit der Spule gekoppelt sein und außerdem muss das RF-Signal mit dem LNA entkoppelt sein. Zwischen den Pulsen passiert genau das Gegenteil. Die Radiofrequenz wird nicht mehr eingestrahlt, sie muss also von der Spule entkoppelt sein. Die als Empfänger genutzte Spule nimmt zwischen den Pulsen das Signal auf. Dieses Signal muss mit dem LNA gekoppelt sein, um es nach den oben beschriebenen Verstärkungen und Modifikationen als Output auszugeben. Der Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen muss in Mikrosekunden ablaufen. Dies ist mit der *Diode* und den *resonant transmission lines* realisiert. Die Funktion dieser Elemente wird im Folgenden kurz beschrieben.

<sup>3</sup>in 3.1 mit Bandpass Filter bezeichnet

<sup>4</sup>out of band Geräusche

<sup>5</sup>deutsch: einhüllender Detektor

<sup>6</sup>deutsch: Phasendetektor



**Abbildung 3.3:** Strom-Spannungskennlinie bei a) einzelnen Dioden und b) back-to-back Dioden

### Dioden

Eine Diode ist ein elektrisches Bauteil, das Strom nur in eine Richtung passieren lässt. Der Strom  $I$ , der durch die Diode fließt, kann in Abhängigkeit von der angelegten Spannung beschrieben werden. Die folgende Gleichung beschreibt den Zusammenhang, der in Abb. 3.3 dargestellt ist.

$$I = I_0 e^{\frac{V}{V_0}} \quad (1.1)$$

$V_0$  ist bei diesem Aufbau mit 0,5 V gegeben und  $I_0$  ist eine positive Konstante. Aus der Gleichung kann erkannt werden, dass sich, wenn sehr kleine, positive Spannungen in Relation zu  $V_0$  anliegen, der Strom 0 annähert. Somit kann die Diode als Unterbrechung des Stromkreises angesehen werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Impedanz. Sowohl an Abb. 3.3 als auch an Gl. 1.1 kann abgelesen werden, dass für sehr große Spannungen ein großer Strom fließen kann. Also ist die Diode für große Spannungen als "geschlossener Schalter" anzusehen. Dies ist gleichbedeutend mit einer niedrigen Impedanz.

Bei dem Versuch wird eine Wechselfspannung erzeugt. Das bedeutet, dass auch negative Spannungen auftreten. Das ist der Grund, warum eine Back-to-back Diode benutzt wird. Sie besteht aus zwei Dioden, die in umgekehrter Richtung gekoppelt sind. Diese Dioden verhalten sich so, wie es in Abb.3.3 b zu sehen ist. Sie sind die Lösung für das vorliegende Problem. Die Back-to-back Diode verhält sich vereinfacht gesagt bei kleinen Spannungen wie ein offener Schalter und bei hohen Spannungen wie ein geschlossener Schalter.

Zwischen den Pulsen liegt nur die Spannung an, die von der Spule induziert wird. Die Dioden sind für Strom weitgehend undurchdringlich und wirken wie eine große Impedanz. Wenn überhaupt, werden nur kleine Spannungen induziert. Somit sorgen die beiden Dioden dafür, dass die Spule direkt mit dem LNA verbunden ist. Des Weiteren ist der Erzeuger der Radiofrequenz mit dem System nicht verbunden.

Während eines Pulses wird eine Radiofrequenz mit einer Spannung von  $\pm 25$  V erzeugt. Die beiden Dioden haben eine niedrige Impedanz, können also als geschlossener Schalter angesehen werden. Wenn der Puls kommt, ist das zweite Diodenpaar, das in Abb. 3.2 mit Y bezeichnet wird, auf die Erde geschaltet. Das hat zur Folge, dass der Puls mit  $180^\circ$  Phasenverschiebung reflektiert wird. Zwischen X und Y ist ein  $\lambda/4$ -Kabel eingebaut. Der phasenverschobene Puls kommt durch zweimaligen Durchlauf des  $\lambda/4$ -Kabels wieder phasengleich am Verzweigungspunkt X an. An diesem Punkt X überlagert sich der Puls konstruktiv mit dem ursprünglichen Signal. Das hat zur Folge, dass die Radiofrequenz mit der Spule gekoppelt und gleichzeitig die Spule von dem LNA entkoppelt ist. Die Spannung, die an der zweiten Diode abfällt, beträgt ca. zwischen 0,1V und 0,3V. Somit ist diese Diode Y gleichzeitig auch ein Schutz für den LNA.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist es nicht Teil dieser Arbeit, mit der cw-Methode zu arbeiten. Deswegen wird an dieser Stelle von der Beschreibung der technischen Realisierung der cw-Methode in dieser Apparatur abgesehen.

## 3.2 Synthesizer Modul

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

Der Synthesizer hat drei Ausgänge und drei Eingänge, die mit einem BNC Kabel mit anderen Ein- oder Ausgängen verbunden werden müssen. Zur genauen Einstellung sei auf Abschnitt 4.1 verwiesen. In diesem Teil werden die Funktionen der einzelnen Anschlüsse kurz erläutert:

**Ref Out:** Dieses Signal wird mit der Referenz Frequenz des Receivers verbunden. Eine kontinuierliche Welle wird erzeugt, die in den Phase Splitter einstrahlt. Die zu dem Pulsed RF Out Signal relative Phase dieses Signals kann variiert werden. Dazu steht der Knopf und die digitale Anzeige am Synthesizer zur Verfügung. Der Umgang mit diesem Menu wird in Abschnitt 3.6 beschrieben. Das Ref Out Signal kann im Menu unter **p** eingestellt werden. Des Weiteren kann es mit einem Schalter aus oder eingeschaltet werden.

**CW Out:** Dieses Signal wird, wie der Name schon sagt, für die cw-Methode eingesetzt. Es ist kontinuierlich und wird mit der cw-Kopplung des Receivers verbunden. Die Amplitude des Signals kann mit Hilfe des Menus unter dem Punkt **A** variiert werden. Auch hier gibt es einen Schalter, der bei der gepulsten Methode immer auf off steht.

**Pulsed RF Out:** Das Pulsed Radiofrequenz Signal wird mit der Spule verbunden und lenkt die Magnetisierung aus dem Gleichgewicht. Die Resonanzfrequenz kann am Synthesizer sehr genau eingestellt werden. Hierzu ist der Menüpunkt **F** auszuwählen. Es ist anzumerken, dass bei diesem Ausgang ein "weibliches" BNC Kabel benutzt werden muss. Alle anderen Ein- und Ausgänge können mit einem "männlichen" verbunden werden.

**Sweep In:** Dieser Eingang wird benutzt, um die RF Frequenz mit einer externen Spannung zu sweepen. Dies ist nur für die cw-Methode von Relevanz und sollte bei gepulsten Versuchen nicht angeschlossen sein.

**Pulse In, I and Q:** Beide Eingänge sind mit dem *Pulse Programmer* und den entsprechenden Ausgängen *I Out* und *Q Out* verbunden. Die Signale, welche die Kernspins auslenken, werden hier eingestrahlt.

## 3.3 Pulse Programmer

Wie schon erwähnt und wie der Name vermuten lässt, lassen sich an diesem Element die Eigenschaften der Pulse variieren und einstellen. Als wichtigste Variable ist die Länge der Pulse zu nennen. Da mit diesem Instrument zwei unterschiedliche Pulse erzeugt werden können, gibt es einen A-Puls und einen B-Puls. Die Länge derselben definiert, ob ein 90° Puls oder ein 180° Puls entsteht. Dazu werden in dem Menü *A\_len* oder *B\_len* geändert. Außerdem können mit Hilfe eines Schalters an dem Modul beide Pulse ein oder ausgeschaltet werden. Bei Versuchen, die nur einen

Puls erfordern, ist dies immer der Puls A, der nur einmal eingestrahlt wird. Puls B hingegen kann mehrfach hintereinander erzeugt werden. Dazu muss er mit dem Schalter aktiviert sein, und im Menü unter  $N$  kann die Anzahl der B Pulse eingestellt werden. Es ist also möglich nur zwei Pulse bei einem Durchlauf zu erzeugen ( $N=1$ ). Die Anzahl der B-Pulse kann bis 100 variiert werden. Der zeitliche Abstand zwischen sowohl Puls A und Puls B als auch zwischen den einzelnen B-Pulsen kann mit  $\tau$  angegeben werden. Die letzte und sehr wichtige Einstellung ist die Periode  $P$ . Sie gibt an, nach welcher Zeit ein kompletter Durchlauf wiederholt wird. Ein Durchlauf besteht mindestens aus einem Puls und kann bis zu 101 Pulse betragen. Bei der Einstellung dieser Variabel sollte die Relaxationszeiten des Stoffes vorher abschätzt und mit berücksichtigt worden sein. Bei einem Einzelpuls Experiment sei ein  $90^\circ$  Puls zum Beispiel nach  $3 \mu\text{s}$  abgeschlossen und die Periode würde auf 1 ms gestellt. Die Magnetisierung, die durch den  $90^\circ$  Puls ausgelenkt worden ist, hat nicht die Zeit, in das thermische Gleichgewicht zu gelangen. Einige Spins würden sich nach 1 ms nicht in Vorzugsrichtung befinden und somit könnten beim nächsten Durchlauf weniger Spins umgeklappt werden. Das würde einen großen systematischen Fehler darstellen, da die Magnetisierung viel zu kleine Werte annehmen würde. Es ist auch durchaus möglich, dass überhaupt keine Kurve auf dem Oszilloskop dargestellt werden kann.

Am Pulse Programmer befinden sich mehrere Schalter. Die A und B Pulse können jeweils an und ausgeschaltet werden. Außerdem gibt es einen mit  $MG$  beschrifteten Schalter. Dieser kommt bei Versuchen zum Tragen, die mit mehreren Pulsen arbeiten.  $MG$  heißt Meilbohm-Gill. Der Schalter aktiviert die Methode, bei der zwischen den einzelnen Pulsen eine  $90^\circ$  Phasenverschiebung erzeugt wird. Eine exaktere Beschreibung und der Sinn dieser Methode wird in Abschnitt 4.5.2 erläutert.

### 3.4 Lock-In, Sweep Module

Der Vollständigkeit halber sei auch noch das Lock-In, Sweep Modul erwähnt, welches für die cw-Methode eingesetzt wird. Bei gepulsten Versuchen ist es nicht angeschlossen und die Voreinstellungen können in der Regel beibehalten werden.

### 3.5 Permanentmagnet und PS2 Controller

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

Trotzdem gibt es eine Variable, die die Homogenität des Feldes beeinflussen kann: die Temperatur. Ein Magnetfeld ist immer von der Temperatur der Umgebung und auch der Temperatur der Probe abhängig. Aus diesem Grund hat *Teach Spin* ein System entwickelt, das die Temperatur über ungefähr 50 Minuten konstant halten kann. Dieses System besteht aus zwei LED-Lampen, zwei verstellbaren Drehknöpfen und zwei Schaltern, die *feedback loop*<sup>7</sup> heißen und auf closed oder open gestellt werden können. Es sind jeweils zwei Einstellungsmöglichkeiten vorhanden, da die beiden Pole des Magnetfeldes eine unterschiedliche Temperatur haben können und somit differenziert werden müssen. Die Einstellungen der Drehknöpfe müssen also nicht den gleichen Wert haben. Wichtig ist nur, dass die Temperatur während des Experiments konstant gehalten wird. Das kann mit dem Schalter realisiert werden, der auf *closed* stehen muss während der Messungen. Doch um eine große Homogenität des Feldes zu erreichen, muss die Temperatur richtig eingestellt werden. Dazu ist ein offener *feedback loop* von Nöten.

---

<sup>7</sup>deutsch: Rückkopplungsschleife

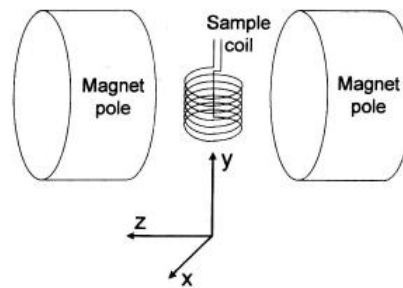


Abbildung 3.4: Definition der Achsen

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

Weitere Bauteile, um die Homogenität des Magneten zu erhöhen, sind die *magnetic field gradient coils*<sup>8</sup>. Diese Spulen erzeugen, wie der Name schon sagt, einen Magnetfeldgradienten, genauer gesagt je einen Gradienten in den Richtungen x, y, z und einen quadratischen Magnetfeldgradienten in z Richtung. Die Richtungen lassen sich an der Skizze in Abb. 3.4 ablesen.

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

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

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

## 3.6 Grundsätzliches zum Versuchsaufbau

### Umgang mit dem Magneten

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

Selbstverständlich ist auch, dass in die Nähe des Magneten oder in den Magneten selbst keine metallischen Gegenstände gebracht werden dürfen. Besonders bei der Einstellung der Kondensatoren

<sup>8</sup>deutsch: Magnetfeldgradientenspulen

ist ein nicht-magnetischer Schraubendreher zu benutzen!

### **Bedienung des Menüs am Mainframe**

Die Bedienung der drei Menüs am Mainframe ist sehr intuitiv und wird deswegen nur kurz erläutert. Es gibt jeweils mehrere Variablen, die immer in den digitalen Displays angezeigt werden. Um eine Variable einzustellen, muss diese durch Drehen des Knopfes angewählt und mit Drücken des Knopfes ausgewählt werden. Der Unterstrich, der die aktuelle Position anzeigt, erscheint nun im unteren Teil des Displays. Nun kann in einigen Fällen durch Drehen direkt die Variable verändert werden. Wenn dies der Fall ist, kann die Rückkehr zum Hauptmenü durch erneutes Drücken des Knopfes realisiert werden.

In anderen Fällen kann die Variable so genau eingestellt werden, dass zum Beispiel sechs Nachkommastellen vorhanden sind. Um die Eingabe zu erleichtern können zum Beispiel Zehner oder Hunderter ausgewählt werden, die nach erneutem Drücken des Knopfes verändert werden können. Bei diesen Variablen erscheint im Untermenü ein Pfeil nach oben. Wenn dieser Pfeil gedrückt wird, können im Hauptmenü wieder die Variablen eingestellt werden.

Es ist zu erwähnen, dass kurzes Drücken des Knopfes nicht direkt zum Auslösen desselben führt. Dieser Mechanismus wurde eingebaut, um ein versehentliches Anstoßen nicht zum Auslöser zu machen. Des Weiteren wird jede Eingabe durch Drücken des Knopfes mit einem akustischen Signal unterstützt.

Am Synthesizer können verschiedene Parameter verändert werden:

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

Die Variablen des Pulse Programmers sind:

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

## 4 Versuchsdurchführung und Auswertung

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

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

### 4.1 Grundeinstellungen

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

- Pulsed RF Out (Synth<sup>1</sup>) mit Pulses RF In (Rec<sup>2</sup>)
- Q (PP<sup>3</sup>) mit Q (Synth)
- I (PP) mit I (Synth)
- Blanking out (PP) mit Blanking in (Rec)
- Ref Out (Synth) mit Ref in (Rec)
- Sync Out (PP) mit Input Trigger (Oszi<sup>4</sup>)
- Env. Out (Rec) mit Chanel 1 (Oszi)
- Q Out oder I Out (Rec) mit Chanel 2 (Oszi)

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

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

---

<sup>1</sup>Synthesizer Modul

<sup>2</sup>Receiver Modul

<sup>3</sup>Pulseprogrammer

<sup>4</sup>Oszilloskop



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

### 4.1.1 Pickup Probe

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

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

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

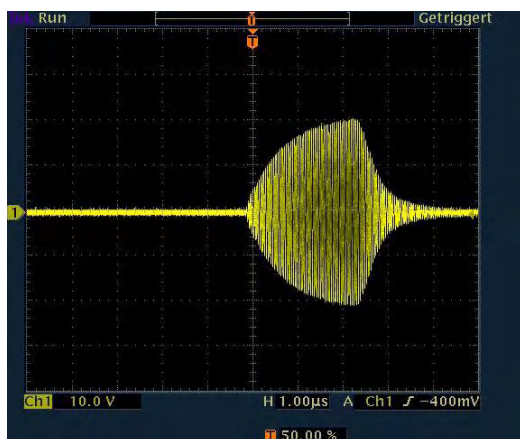


Abbildung 4.2: Signal der Pickup Probe

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

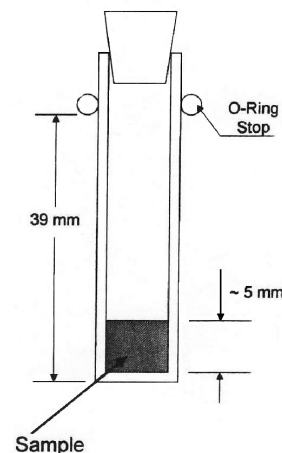


Abbildung 4.1: Skizze der Probe

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

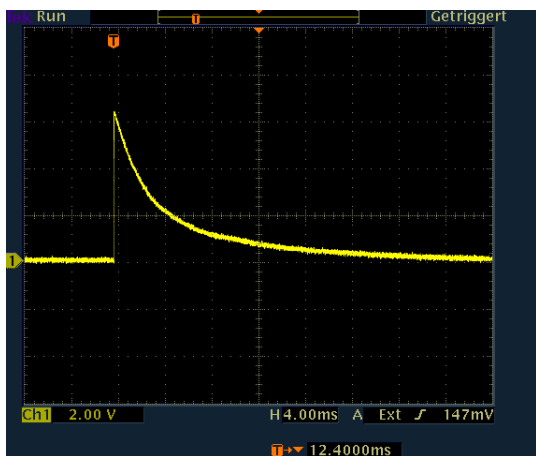
auf  $2,5\mu\text{sec}$  eingestellt, die Periode P auf 100 ms und N auf 0. Die restlichen Einstellungen können so gelassen werden. Mit Hilfe der Kondensatoren sollte ein Signal von einer Amplitude von über 40 V erreicht werden können. Ein gutes Signal, das mit der Pickup Probe aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.2 zu sehen.

## 4.2 FID und $90^\circ$ Puls

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

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

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



**Tabelle 4.1:** Einstellungen bei der Messung des FIDs

Variable	Wert
F	21,564 MHz
A_len	3,44 $\mu\text{s}$
P	1 s
N	0
x	- 7,86
y	+ 0,60
z	+ 0,16
$z^2$	- 2,08

**Abbildung 4.3:** Leichtes Mineralöl - FID nach  $90^\circ$  Puls

## 4.3 $180^\circ$ Puls

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

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

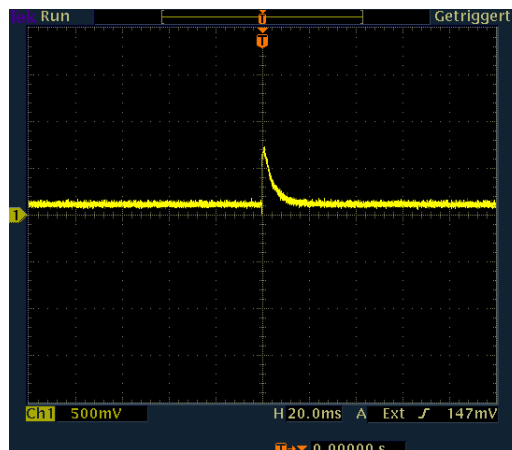


Abbildung 4.4: Leichtes Mineralöl - 180° Puls

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

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

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

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

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

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

## 4.4 Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_1$

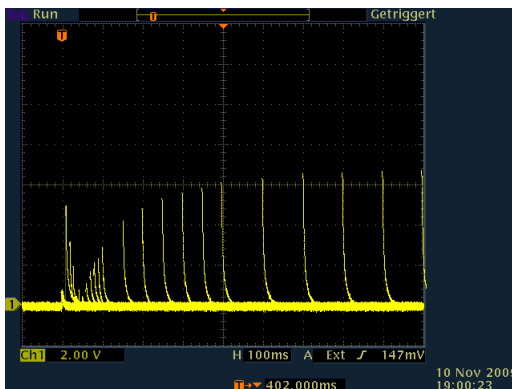
In Abschnitt 2 wurde die Zeit angesprochen, die benötigt wird, bis die z-Komponente der Magnetisierung in das thermische Gleichgewicht zurück präzediert.  $T_1$  ist ein sehr wichtiger physikalischer Parameter, der uns Informationen über den Spin und das Zusammenspiel mit seiner Umgebung liefert.

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

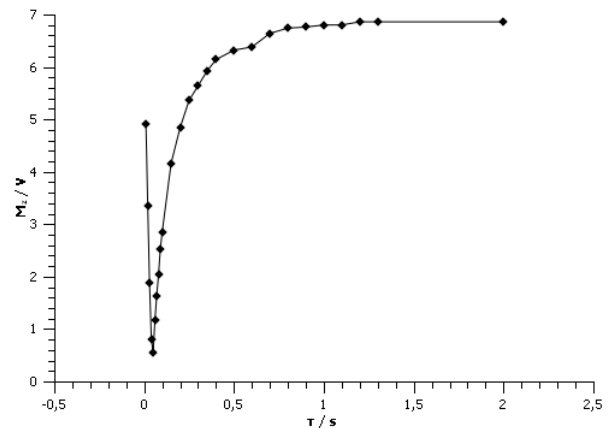
$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (4.1)$$

Der erste Puls A ist ein  $180^\circ$ -Puls, welcher  $M_0$  (+z Richtung) um  $180^\circ$  auslenkt, so dass  $M_0$  nun in -z Richtung ausgerichtet ist. Die Magnetisierung wird in einer konstanten Zeit zu  $M_0$  in +z-Richtung zurückkehren. An der Differenzialgleichung kann erkannt werden, dass die Änderungsrate von  $M_z$  proportional zu der Differenz zwischen dem momentanen Wert von  $M_z(t)$  und  $M_0$  ist. Diese Differenzialgleichung hat die Lösung

$$\ln(M_z - M_0) - 2M_0 = -\frac{t}{T_1} \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.5:** Leichtes Mineralöl - FID-Maxima gegen die Zeit aufgetragen(Oszilloskop)



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

Doch wie wird der momentane Wert von  $M_z(t)$  bestimmt? Denn das Spektrometer misst nie direkt  $M_z$ . Alle NMR Signale, die mit dem Spektrometer aufgenommen werden, stammen von der Präzision der Magnetisierung in der x-y-Ebene. Der „Trick“ ist es, nach dem anfänglichen  $180^\circ$  Puls einen  $90^\circ$  Puls einzustrahlen, der die z-Magnetisierung um  $90^\circ$  in der x-y-Ebene rotieren lässt. Die anfängliche Amplitude des FID nach dem  $90^\circ$  Puls ist proportional zu der Magnetisierung direkt vor dem Puls. Diese zwei-Puls Sequenzen werden mit einer Zeitdifferenz  $\tau$  zwischen den beiden Pulsen A und B wiederholt. Wenn  $\tau \gg T_1$  sollte die anfängliche Amplitude des FID proportional zu  $M_0$  sein. Wenn die maximalen Werte des FIDs bei verschiedenen Zeiten  $\tau$  gegeneinander aufgetragen werden, kommt eine Kurve zustande, die in Abb. 4.5 zu sehen ist. Der kleine Peak am Anfang ist der  $180^\circ$  Puls. Danach folgen die FID Signale bei verschiedenen Zeiten  $\tau$  aufgenommen. Auffällig ist der lineare Abfall zu Anfang. Die Magnetisierung  $M_z$  fällt bis auf 0 V ab. Diese Zeit wird  $\tau_0$  genannt. Nach dieser Zeit sähert sich die Magnetisierung exponentiell der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht  $M_0$  an. Abb. 4.6 zeigt die Kurve mit den gemessenen Werten.

Es gibt eine Zeit  $\tau_0$  bei der die Amplitude des FID Signals Null ist. Diese Nullstelle wird gemessen, um  $T_1$  gut abzuschätzen. Es gilt:

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{\tau_0}{T_1} \Rightarrow T_1 = \frac{\tau_0}{\ln(2)} \quad (4.3)$$

Bei einer Pulslänge  $A_{len}$  von  $6,58 \mu s$ ,  $B_{len}$  von  $3,28 \mu s$  und einer Frequenz von  $F = 21,635$  ergibt sich für leichtes Mineralöl für  $\tau_0$   $4,43$  ms. Demnach errechnet sich die Spin-Gitter Relaxationszeit zu

$$T_1 = 6,39ms$$

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

**Tabelle 4.2:** Spin-Gitter Relaxationszeiten bei verschiedenen Stoffen

Probe	$T_1$ / ms
l. Mineralöl	6,39
n-Butanol	44,72
Glyzerin	2,73
s. Mineralöl	3,66
Wasser	51,15

## 4.5 Messung der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$

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

### 4.5.1 Spin-Echo Methode

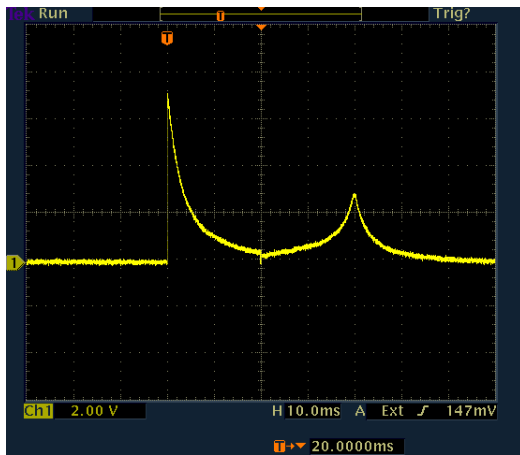
In Abschnitt 2.2.3 wurde diskutiert, in wie fern nach einem  $90^\circ$  Puls ein  $180^\circ$  Puls die x-y-Magnetisierung umkehrt. Die Abfolge zur Messung von  $T_2$  besteht aus einem  $90^\circ$  Puls, dem nach einer veränderbaren Zeit  $\tau$  ein  $180^\circ$  Puls folgt. Diesem Puls folgt wiederum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

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

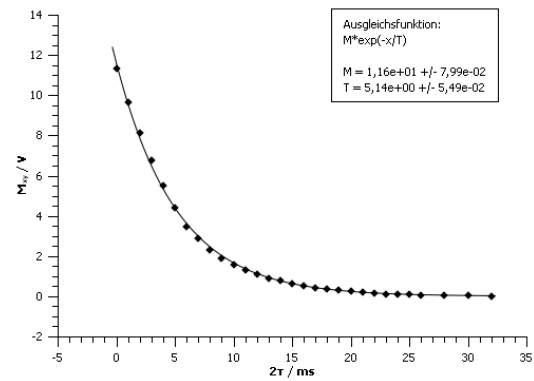
$$M_{xy}(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (5.4)$$

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

Zur Berechnung von  $T_2$  wird die Größe des Echos als Funktion von  $2\tau$  aufgetragen. Für leichtes Mineralöl wurden die Werte gemessen, die in Tabelle 4.3 aufgetragen sind. Die Messung der Werte kann vorgenommen werden, indem  $\tau$  erhöht wird und die Werte für das Echo am Oszilloskopen



**Abbildung 4.7:** Leichtes Mineralöl - Bild des Oszilloskopen Spin Echo Methode



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

abgelesen wird. Dazu ist es sinnvoll, die y-Position des Signals am Oszilloskopen soweit zu verringern, bis sich das Maximum des Echos auf der Nulllinie befindet. Die y-Auslenkung des Signals zeigt nun die genaue Amplitude des Maximums an. Diese Werte werden geplottet, wie es in Abb. 4.5.1 dargestellt ist. Mit Hilfe der Anpassung einer Exponentialfunktion an die Daten lässt sich  $T_2$  bestimmen. Für leichtes Mineralöl ist die Ausgleichsfunktion

$$M_{xy} = 11,16 \cdot e^{-\frac{2\tau}{5,14}} \quad (5.5)$$

Der Fehler  $\Delta T_2$  beträgt  $\pm 0,055$  ms und daraus ergibt sich für  $T_2$ :

$$T_2 = (5,144 \pm 0,055)ms \quad (5.6)$$

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

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

Probe	$T_2$ / ms
l. Mineralöl	5,14
n-Butanol	8,00
Glyzerin	2,10
s. Mineralöl	3,09
Wasser	21,1

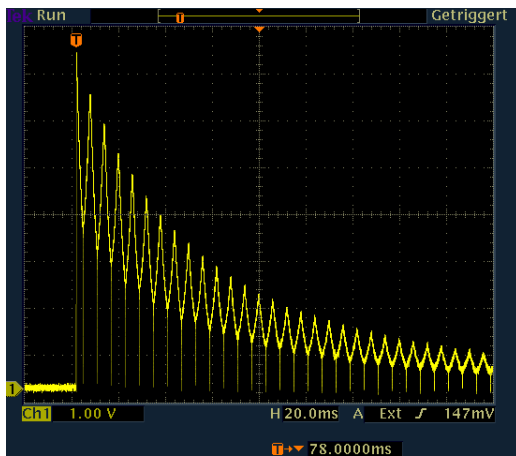
**Tabelle 4.3:** Einstellungen bei der  $T_2$  Messung

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

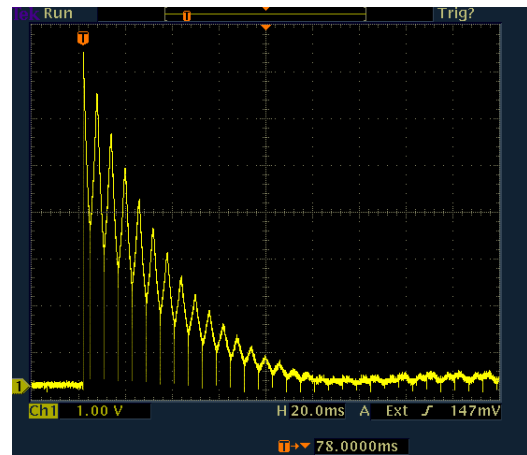
### 4.5.2 Meiboom-Gill Methode

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

Das erzeugt eine Serie von Echos, die gleichmäßig zwischen den  $180^\circ$  Pulsen verteilt sind. Der



**Abbildung 4.10:** Leichtes Mineralöl - MG Methode MG on



**Abbildung 4.11:** Leichtes Mineralöl - MG Methode MG off

exponentielle Abfall der maximalen Höhe der Echos kann für die Ermittlung der Spin-Spin Relaxationszeit benutzt werden. Das Zeitintervall  $2\tau$  zwischen den  $180^\circ$  Pulsen sollte klein im Gegensatz zu der Diffusionszeit der Spins durch das magnetische Feld sein. Wenn das der Fall ist, reduziert sich der Einfluss der Diffusion auf die Messung von  $T_2$ .

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

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

Es ist zu beachten, dass die Periodendauer ausreichend lang sein muss. Darum ist es vor den Messungen hilfreich, ein FID zu erzeugen und die Periodendauer  $P$  zu variieren. Bei bestimmten Zeiten ändert sich die maximale Höhe des FID nicht mehr. Diese Zeiten sollten dann mindestens für die Messungen von  $T_2$  benutzt werden. Bei Wasser beträgt  $P_{min} = 13s$ , bei n-Butanol  $P_{min} = 5s$ , bei Glycerin  $P_{min} = 2s$ , bei schwerem Mineralöl  $P_{min} = 4s$  und bei leichtem Mineralöl muss eine minimale Periodendauer von  $P_{min} = 4s$  eingestellt werden. Bei leichtem Mineralöl und den Einstellungen F: 21,621 MHz, A.len:  $3,06 \mu s$ , B.len:  $6,12 \mu s$ , P: 4s und  $\tau$ : 0,01s ergibt sich folgende Gleichung (vgl.: Abb. 4.12):

$$M_{xy} = 9,53 \cdot e^{-\frac{2\tau}{36,4}} \quad (5.7)$$

Also ist im Gegensatz zu Gleichung 5.6 die Spin-Spin Relaxationszeit von leichtem Mineralöl unter Berücksichtigung der Diffusionsprozesse:

$$T_2 = 30,2ms \quad (5.8)$$

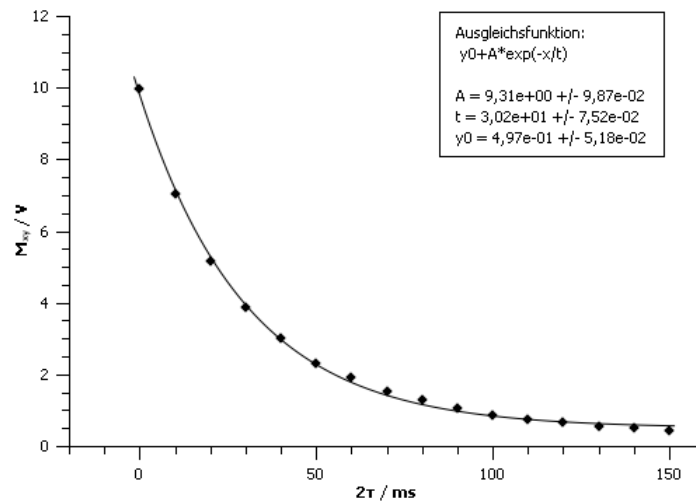


Abbildung 4.12: Leichtes Mineralöl -  $T_2$  mit der MG-Methode

Dieser Wert ist mehr als sechs mal so groß wie der Wert, der mit der Spin-Echo Methode gemessen worden ist. Das zeigt, dass die Diffusionsprozesse einen relativ großen Einfluss auf die Messung haben und nicht außer Acht gelassen werden können.

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

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

Probe	$T_2$ / ms
l. Mineralöl	30,2
n-Butanol	61,4
Glyzerin	40,0
s. Mineralöl	51,0
Wasser	189,0

## 4.6 Fluorkerne

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

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

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

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

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



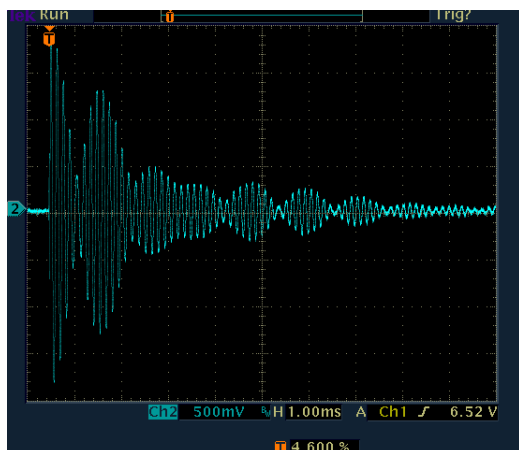


Abbildung 4.13: FC-43 FID Signal

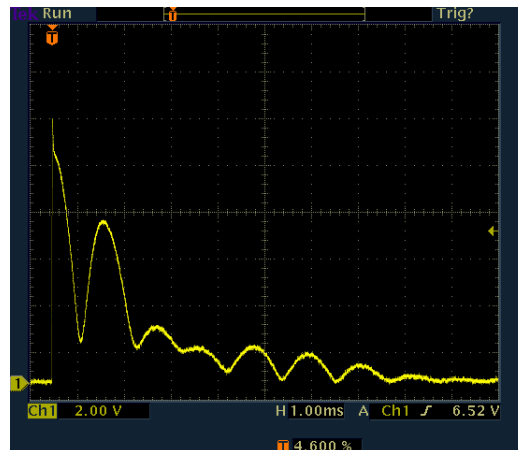


Abbildung 4.14: FC-43 Einhüllendes Signal

Da die Protonenfrequenz für das Magnetfeld 21,6 MHz beträgt, folgt für Fluor eine etwa sechs Prozent kleinere Resonanzfrequenz von ca. 20,32 MHz. Diese Frequenz wird im Synthesizer eingestellt und es wird erneut eine Messung mit der Pickup Probe durchgeführt. Eine Amplitude von ca. 40 Volt kann erreicht werden, indem die Kondensatoren neu eingestellt werden. Diese Einstellungen können analog zu den Protonen durchgeführt werden. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der Schalter *Band* am Receiver auf *f* für Fluor gestellt wird. Analog zu der Methode bei den Protonen, kann ein ähnliches Signal, wie es in Abb. 4.2 gezeigt wird, erreicht werden.

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

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

Um diese chemische Verschiebung zu analysieren, kann sich die FFT<sup>7</sup> des Signals angeschaut werden. Die FFT transformiert stark vereinfacht gesagt das „Zeit“-Signal in ein „Frequenz“-Signal. Chemiker, speziell organische Chemiker, bedienen sich dieser Vorgehensweise, um gewisse atomare Anhäufungen in Molekülen auszumachen.<sup>8</sup> Für dieses FFT Signal ist es nötig, dass die Resonanzfrequenz am Spektrometer nicht die genaue Resonanzfrequenz ist. Die Frequenz *F* wird also am Synthesizer leicht verstellt. Die FFT muss nicht per Hand oder mit dem Computer durchgeführt werden, sondern das Oszilloskop erledigt dies. Dazu wird als Referenzsignal am Oszilloskop das FID-Signal der Probe FC-43 ausgewählt (channel 1) und unter der *math*-Einstellung die FFT ausgewählt. Das FFT-Signal von FC-43 kann in Abb. 4.15 gesehen werden.

<sup>5</sup>engl.: fluorine sites

<sup>6</sup>vgl.: HARRIS, 1986, S. 12 ff

<sup>7</sup>fast fourier transform

<sup>8</sup>Für eine genauere Beschreibung sei auf KEELER, 2006, S. 81 ff verwiesen.

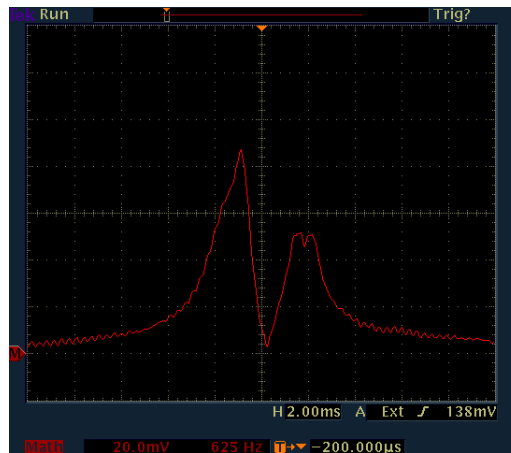


Abbildung 4.15: FC-43 FFT Kurve

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

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

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

und

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

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

## 5 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, den Versuch *Pulsed/cw-NMR Spektroskopie* aufzubauen, ihn zu beschreiben und die Messungen beispielhaft durchzuführen. Diese drei Ziele wurden erreicht. Es sind mit der gepulsten Methode Werte für  $T_1$  und  $T_2$  berechnet worden, und auch die chemische Verschiebung konnte unter Anwendung der FFT sichtbar gemacht werden.

Probleme beim Aufbau des Versuchs traten nicht auf, da die erforderlichen Bauteile vollständig vorhanden waren und keine Elemente zusätzlich angeschafft werden mussten. Allein ein Oszilloskop musste zusätzlich angeschlossen werden. Durch fast selbsterklärende Beschriftungen an der Apparatur ist es kaum möglich, falsche Einstellungen vorzunehmen. Trotzdem ist das Verständnis der Funktionen der einzelnen Bauteile nicht trivial und es ist nicht direkt ersichtlich, welche Prozesse in dem Gerät ablaufen. Die Funktionen der Bauteile und die Einstellungsmöglichkeiten müssen alle im Manual nachgeschlagen werden. Das hat Konsequenzen für den Versuch im Fortgeschrittenen Praktikum: Es ist nicht sinnvoll, den Studierenden ein „Schema F“ vorzulegen, das sie abarbeiten müssen. Vielmehr sollte meiner Meinung nach ausreichend Zeit investiert werden, um das Prinzip und die Funktionsweise des Gerätes zu verstehen.

Schwierigkeiten gab es bei den Versuchen mit der cw-Methode, die aus zeitlichen Gründen nicht in dieser Arbeit berücksichtigt wurden: Im Prinzip ist es möglich, auch ein Signal mit der cw-NMR Methode zu empfangen. Die Probleme lagen bei der technischen Umsetzung. Eine gute Kalibrierung der Apparatur ist bei der cw-Methode sowohl wichtiger als auch schwieriger umzusetzen als bei der gepulsten Variante. Die Kondensatoren reagieren sehr empfindlich und deswegen gibt es sehr viele Einstellungsmöglichkeiten. Eine genaue Einstellung der Kondensatoren ist nötig. Des Weiteren sind die Einstellungen der Kondensatoren untereinander gekoppelt, was zur Folge hat, dass noch mehr Einstellungsmöglichkeiten vorhanden sind. Die Probleme mit der Optimierung der Kondensatoren könnte ein Grund sein, warum kein cw-Signal aufgenommen wurde. Eine Aufgabe für die Zukunft könnte es sein, die Messungen mit der cw-NMR Methode durchzuführen und zu dokumentieren, so dass eine Erweiterung des Versuches möglich wäre.

Der Versuch ist für das Fortgeschrittenen Praktikum sehr geeignet, da Studierende die Möglichkeit bekommen, sich auch praktisch mit dem Kernspin auseinanderzusetzen. Außerdem ist es für den Versuch erforderlich, sich mit dem Oszilloskop vertraut zu machen. Dies wird im Physikstudium als Voraussetzung angesehen, doch es wird allerdings zu keinem Zeitpunkt thematisiert. Somit ist es sinnvoll, wenn der Umgang mit Oszilloskopen bei diesem Versuch verstärkt thematisiert wird.

Des Weiteren lernen die Studierenden das Prinzip der NMR Spektroskopie an einem gut strukturierten Aufbau kennen. Da NMR Spektroskopie nicht nur in der Physik, sondern auch in anderen naturwissenschaftlichen Bereichen von Bedeutung ist, scheint es durchaus möglich, dass sich einige Studierende auch nach ihrem Studium mit dieser Methode auseinandersetzen werden.

## **Teil II**

# **Versuchsanleitung und Messungen**

## 6 Versuchsanleitung für das Praktikum

### 6.1 Zielsetzung des Versuchs

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

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

### 6.2 Theorie

Für die theoretische Vorbereitung auf diesen Versuch sei auf diese Bachelorarbeit und im Speziellen das Kapitel 2 verwiesen.

### 6.3 Vorbereitung

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

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

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

- Wie wird die Larmorfrequenz ausgerechnet und wie unterscheidet sie sich bei Protonen und Fluorkernen?
- Was unterscheidet die gepulste NMR Methode von der cw-NMR Methode?
- Wie sieht die Magnetisierung nach einem  $90^\circ$  Puls,  $180^\circ$  Puls und bei den möglichen Kombinationen aus?

- Was beschreiben die Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  und die Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$ ?
- Was ist der Unterschied zwischen der Carr-Purcell Methode und der Meiboom-Gill Methode zur Messung von  $T_2$ ?
- Was ist chemische Verschiebung und wie kann sie analysiert werden?

## 6.4 Literatur

1. Friebolin, H. (2006). *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley VCH, Weinheim.
2. Harris, R. K. (1986). *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Pitman Publishing Limited, Avon.
3. Keeler, J. (2006). *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley, Chippingham.
4. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh B. (2002). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart.
5. Kammer, D. (2009). *Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets*. Masterarbeit, RUB Bochum.
6. Wiesche, D. (2009). *Aufbau eines Versuches zur gepulsten und cw-NMR Spektroskopie*. Bachelorarbeit, RUB Bochum.

## 6.5 Versuchsaufbau

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

### Receiver

Der Receiver hat die Aufgabe, die Spannung, die in der Spule durch die Spinpräzession induziert wird, zu vergrößern, so dass das Signal auf dem Oszilloskopen gesehen werden kann. Abb. 6.1 ist der Schaltplan der Apparatur.

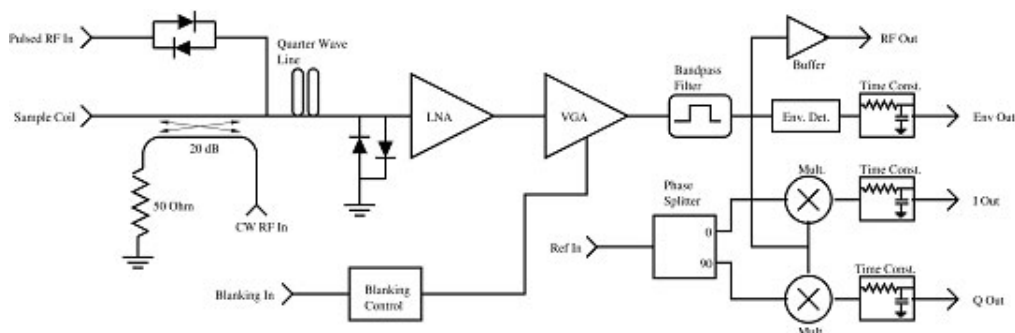
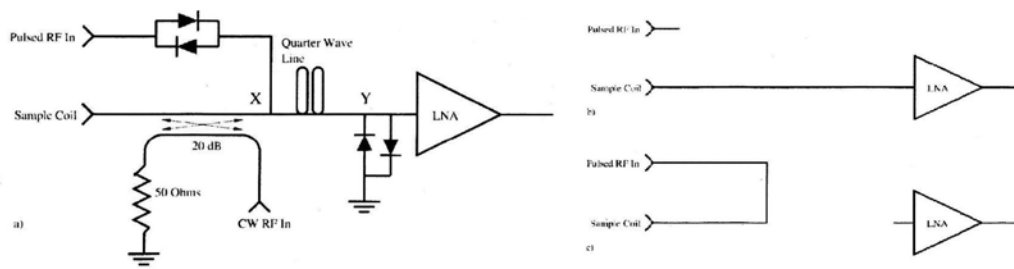


Abbildung 6.1: Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau

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

Hinter diesem festen Verstärker ist ein weiterer geschaltet, der variabel eingestellt werden kann. In Abb. 6.1 ist er mit VGA gekennzeichnet. Der *gain*-Knopf kann zwischen 0 und 80 dB eingestellt werden und regelt die Verstärkung des Signals. In der Regel ist er bei den Messungen auf 0,75% zu stellen.



**Abbildung 6.2:** a) Vergrößerung des Schaltplans b) Receiver Input ohne RF-Puls c) Receiver Input mit Puls

Der Ausgang aus dem VGA führt zu einem Bandbreitenfilter (in 6.1 mit Bandpass Filter bezeichnet), welcher das Signal von störenden Geräuschen befreit, die nicht in der Nähe der Resonanzfrequenz liegen. Die Frequenz, mit der der Filter arbeitet, kann entweder auf die Resonanzfrequenz der Protonen oder auf die des Fluors gestellt werden. Dazu ist der Schalter *Band* auf p für Protonen oder auf f für Fluor einzustellen. Nach diesem Filter gibt es vier verschiedene Ausgänge, die jeweils das Signal etwas verändern:

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

**Env Out:** Das Signal wird gleichzeitig auch zu einem envelope detector<sup>1</sup> und einem phase sensitive detector<sup>2</sup> gesendet. Der envelope detector verändert das Signal, indem er die negativen Werte, die bei der Schwingung vorliegen, in den positiven Bereich „klappt“. Somit liegen nur noch positive Werte des Signals vor und eine positive, einhüllende Kurve „wird über diese Werte gelegt“. Diese einhüllende Kurve kann mit dem Signal aus dem Ausgang *Env Out* angezeigt werden.

**I Out, Q Out:** Das *I Out*-Signal ist das Produkt des *Ref In* und dem Signal aus den Filtern; das *Q Out*-Signal ist das Produkt aus dem Signal der Filter und dem um 90° gedrehten *Ref In*-Signal. Das Element, welches die Phasenverschiebung erzeugt, heißt *Phase Splitter*.

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

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

Abb. 6.2 zeigt die Vergrößerung des Schaltplans. Die Teile b) und c) der Abbildung zeigen vereinfacht, wie das Gerät während eines Pulses und zwischen den Pulsen geschaltet sein muss. Während eines Pulses (Abb. 6.2 c) muss das RF-Magnetfeld erzeugt werden. Das Signal muss also mit der Spule gekoppelt sein und außerdem muss das RF-Signal mit dem LNA entkoppelt sein. Zwischen den Pulsen passiert genau das Gegenteil. Die Radiofrequenz wird nicht mehr eingestrahlt, sie muss also von der Spule entkoppelt sein. Die als Empfänger genutzte Spule nimmt zwischen den Pulsen das Signal auf. Dieses Signal muss mit dem LNA gekoppelt sein, um es nach den oben beschriebenen Verstärkungen und Modifikationen als Output auszugeben. Der Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen muss in Mikrosekunden ablaufen. Dies ist mit der *Diode* und den *resonant transmission lines* realisiert.

Es ist jeweils eine Dioden an den Stellen X und Y eingebaut (Abb. 6.2). Eine Diode ist ein elektrisches Bauteil, das Strom nur in eine Richtung passieren lässt. Der Strom I, der durch die Diode fließt, ist von der angelegten Spannung abhängig. Wenn kleine Spannungen anliegen, nähert sich

<sup>1</sup>deutsch: einhüllender Detektor

<sup>2</sup>deutsch: Phasendetektor

der Stromfluss 0. Somit kann die Diode als Unterbrechung des Stromkreises angesehen werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Impedanz. Für sehr große Spannungen kann auch ein großer Strom fließen. Also ist die Diode für große Spannungen als "geschlossener Schalter" anzusehen. Dies ist gleichbedeutend mit einer niedrigen Impedanz.

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

Zwischen den Pulsen sind die Dioden für Strom weitgehend undurchdringlich und wirken wie eine große Impedanz. Wenn überhaupt, werden nur kleine Spannungen induziert. Somit sorgen die beiden Dioden dafür, dass die Spule direkt mit dem LNA verbunden ist. Des Weiteren ist der Erzeuger der Radiofrequenz mit dem System nicht verbunden (vgl.: Abb. 6.2)

Während eines Pulses wird eine Radiofrequenz mit einer Spannung von  $\pm 25$  V erzeugt. Die beiden Dioden haben eine niedrige Impedanz, können also als geschlossener Schalter angesehen werden. Wenn der Puls kommt, ist das zweite Diodenpaar, das in Abb. 6.2 mit Y bezeichnet wird, auf die Erde geschaltet. Das hat zur Folge, dass der Puls mit  $180^\circ$  Phasenverschiebung reflektiert wird. Zwischen X und Y ist ein  $\lambda/4$ -Kabel eingebaut. Der phasenverschobene Puls kommt durch zweimaligen Durchlauf des  $\lambda/4$ -Kabels wieder phasengleich am Verzweigungspunkt X an. An diesem Punkt X überlagert sich der Puls konstruktiv mit dem ursprünglichen Signal. Das hat zur Folge, dass die Radiofrequenz mit der Spule gekoppelt und gleichzeitig die Spule von dem LNA entkoppelt ist. Die Spannung, die an der zweiten Diode abfällt, beträgt ca. zwischen 0,1V und 0,3V. Somit ist diese Diode Y gleichzeitig auch ein Schutz für den LNA.

### Synthesizer

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

Am Synthesizer können verschiedene Parameter verändert werden:

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

### Pulse Programmer

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

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



## 6.6 Grundeinstellung

Folgende Grundeinstellungen an der Apparatur sollten voreingestellt sein. Dies ist vor jedem Versuch zu überprüfen.

- Pulsed RF Out (Synthesizer Modul =: Synth) mit Pulsed RF In (Receiver Modul =: Rec)
- Q (Pulseprogrammer =: PP) mit Q (Synth)
- I (PP) mit I (Synth)
- Blanking out (PP) mit Blanking in (Rec)
- Ref Out (Synth) mit Ref in (Rec)
- Sync Out (PP) mit Input Trigger (Oszilloskop =: Oszi)
- Env. Out (Rec) mit Chanel 1 (Oszi)
- Q Out oder I Out (Rec) mit Chanel 2 (Oszi)

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

### Vorsicht!

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

Selbstverständlich ist auch, dass in die Nähe des Magneten oder in den Magneten selbst keine metallischen Gegenstände gebracht werden dürfen. Besonders bei der Einstellung der Kondensatoren ist ein nicht-magnetischer Schraubendreher zu benutzen!

## 6.7 Aufgabenstellung

### Aufgabe 1: Grundeinstellungen testen und Justierung mit der Pickup Probe

Die in Abschnitt 6.6 beschriebenen Grundeinstellungen müssen eingestellt werden. Mit diesen Einstellungen kann der Schwingkreis im Magneten mit Hilfe der Pickup Probe justiert werden.

Sowohl für diese Messung mit der Pickup Probe als auch für alle anderen Messungen sollte die Probe immer genau so aussehen, wie es in Abb. 6.3 dargestellt ist. Der Gummiring, der verhindert, dass die Probe zu weit in den Magneten hineingesteckt wird, ist 39 mm vom unteren Rand der Probe entfernt anzubringen. Dies sollte bei jeder Messung vorher geprüft werden, da sonst systematische Fehler auftreten können. Des Weiteren sollte die Probe bis auf 5 mm gefüllt werden, was in der Regel schon vorbereitet ist.

Wenn der Gummiring an der Pickup Probe also auf 39 mm platziert worden ist und die Pickup Probe mit dem Oszilloskop verbunden ist, kann die Frequenz für die jeweiligen Kerne am Synthesizer eingestellt werden. Da zuerst mit leichtem Mineralöl gearbeitet wird, muss 21,6 MHz eingestellt werden. Des Weiteren wird im Pulse Programmer die Länge des ersten Pulses ( $A_{len}$ ) auf  $2,5\mu\text{sec}$  eingestellt, die Periode  $P$  auf 100 ms und  $N$  auf 0. Die restlichen Einstellungen können so gelassen werden. Mit Hilfe der Kondensatoren sollte ein Signal von einer Amplitude von über 40 V erreicht werden können.

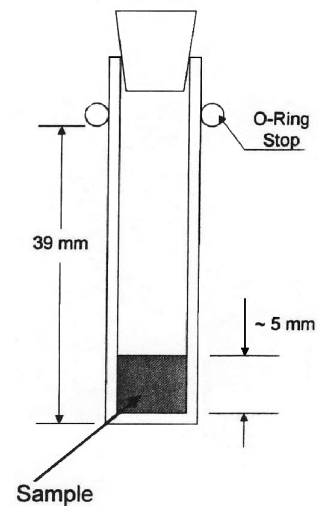


Abbildung 6.3: Skizze der Probe

### Aufgabe 2: Erzeugung eines maximalen FID

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

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

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

### Aufgabe 3: Justierung mit einem $180^\circ$ Puls

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

### Aufgabe 4: Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit $T_1$

Die Spin-Gitter Relaxationszeit wird durch die folgende Abfolge von Pulsen bestimmt. Nach einem  $180^\circ$  Puls wird nach einer Zeit  $\tau$  ein  $90^\circ$  Puls erzeugt. Die Amplitude des FID Signals, das dem  $90^\circ$  Puls folgt, ist proportional zu der Magnetisierung in  $z$ -Richtung vor dem Puls  $M_z$ . Diese Amplitude wird für verschiedene  $\tau$  gemessen. Die erwartete Kurve fällt erst linear auf 0 V und nähert sich dann exponentiell der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht  $M_0$  an. Durch die Zeit  $\tau_0$ , bei

der das Signal 0 V erreicht, kann für die Berechnung von  $T_1$  benutzt werden. Es gilt:

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{\tau_0}{T_1} \Rightarrow T_1 = \frac{\tau_0}{\ln(2)} \quad (7.1)$$

Die folgende Funktion beschreibt die Magnetisierung und  $T_1$  kann auch anhand dieser Gleichung ausgerechnet werden:

$$\ln(M_z - M_0) - 2M_0 = -\frac{t}{T_1} \quad (7.2)$$

$T_1$  wird für leichtes Mineralöl und Wasser berechnet.

#### **Aufgabe 5: Messung von der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$ mit der Spin-Echo Methode**

Die Spin-Spin Relaxationszeit wird mit Hilfe eines  $90^\circ$  Pulses ausgerechnet, dem nach der Zeit  $\tau$  ein  $180^\circ$  Puls folgt. Diesem  $180^\circ$  Puls folgt wiederum nach der Zeit  $\tau$  ein Spin Echo. Die maximale Amplitude dieses Echos ist proportional mit der transversalen Magnetisierung  $M_{xy}$  vor dem  $180^\circ$  Puls. Mit Hilfe einer Messreihe, welche die Größe des Echos in Abhängigkeit von  $2\tau$  darstellt, kann die folgende Funktion für die Berechnung von  $T_2$  benutzt werden:

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (7.3)$$

$T_2$  wird mit dieser Methode für leichtes Mineralöl und Wasser berechnet.

#### **Aufgabe 6: Messung von der Spin-Spin Relaxationszeit $T_2$ mit der Meiboom-Gill Methode**

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

$$M_{xy}(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (7.4)$$

$T_2$  soll mit dieser Methode für leichtes Mineralöl und Wasser berechnet werden. Wie kommen die unterschiedlichen Werte für  $T_2$  zustande?

#### **Aufgabe 7: Messung der chemischen Verschiebung**

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

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

Um die chemische Verschiebung zu analysieren, kann sich die FFT des Signals angeschaut werden. Für die FFT ist es nötig, dass die Resonanzfrequenz am Spektrometer nicht die genaue Resonanzfrequenz der Fluorkerne ist. Die Frequenz F wird also am Synthesizer leicht verstellt. Die FFT muss nicht per Hand oder mit dem Computer durchgeführt werden, sondern das Oszilloskop erledigt dies. Dazu wird als Referenzsignal am Oszilloskop das FID-Signal der Probe ausgewählt (channel 1) und unter der *math*-Einstellung die FFT ausgewählt.

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

## 7 Messungen

### 7.1 Messung $T_1$

$\tau / \text{ms}$	$M_z / V$
0,25	11,00
0,5	10,50
0,75	10,00
1	9,00
1,2	8,25
1,5	8,00
1,75	7,00
2	6,25
2,25	5,75
2,5	5,00
2,75	4,25
3	3,75
3,25	3,00
3,5	2,25
3,85	2,00
4	1,40
4,25	0,90
4,43	0

Abbildung 7.1: Leichtes Mineralöl

$\tau / \text{ms}$	$M_z / V$
0	10,10
0,25	8,64
0,5	7,36
0,75	6,08
1	4,84
1,25	3,60
1,5	2,40
1,7	1,31
1,89	0,26

Abbildung 7.3: Glycerin

$\tau / \text{ms}$	$M_z / V$
0	10,20
0,25	9,08
0,5	7,88
0,75	6,80
1	5,72
1,25	4,68
1,5	3,68
1,75	2,72
2	1,82
2,25	1,10
2,5	0,36
2,54	0

Abbildung 7.2: Schweres Mineralöl

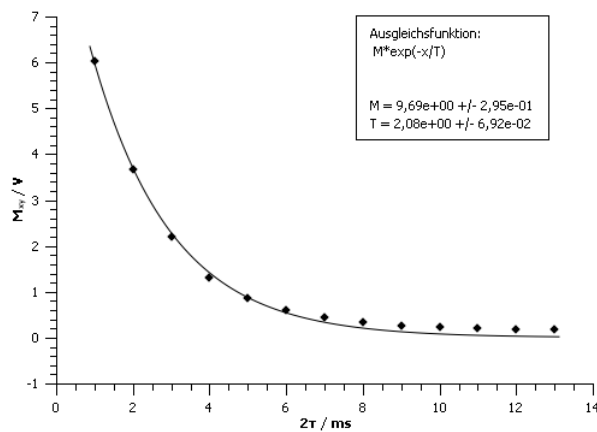
$\tau / \text{ms}$	$M_z / V$
0	6,32
1	5,80
2	5,48
3	5,24
4	5,00
5	4,76
6	4,60
7	4,40
8	4,24
9	4,00
10	3,80
11	3,52
12	3,28
13	3,08
14	2,88
15	2,72
16	2,52
17	2,36
18	2,20
19	1,96
20	1,80
21	1,64
22	1,48
23	1,36
24	1,20
25	1,04
26	0,88
27	0,76
28	0,60
29	0,34
30	0,24
31	0

Abbildung 7.4: n-Butanol

$\tau / \text{ms}$	$M_z / V$
0	4,36
1	4,00
2	3,84
3	3,74
4	3,60
5	3,52
6	3,38
7	3,26
8	3,12
9	2,98
10	2,90
11	2,80
12	2,60
13	2,54
14	2,46
15	2,38
16	2,24
17	2,14
18	2,04
19	1,92
20	1,84
21	1,78
22	1,68
23	1,54
24	1,48
25	1,34
26	1,28
27	1,16
28	1,08
29	1,00
30	0,92
31	0,86
32	0,76
33	0,68
34	0,60
35	0,48
36	0,42
37	0,38
38	0,31
39	0,24
40	0,20
41	0

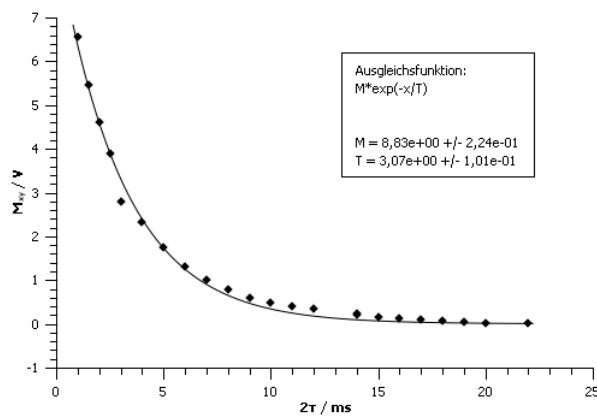
Abbildung 7.5: Wasser

## 7.2 Messung $T_2$ - Spin Echo Methode



$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
1	6,04
2	3,68
3	2,20
4	1,32
5	0,86
6	0,59
7	0,43
8	0,34
9	0,27
10	0,24
11	0,20
12	0,18
13	0,17

Abbildung 7.6: Glycerin - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle



$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
1	6,56
1,5	5,46
2	4,60
2,5	3,90
3	2,80
4	2,34
5	1,74
6	1,32
7	1,00
8	0,79
9	0,608
10	0,496
11	0,40
12	0,336
14	0,25
14	0,20
15	0,15
16	0,12
17	0,1
18	0,07
19	0,05
20	0,03
22	0,01

Abbildung 7.7: Schweres Mineralöl - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle

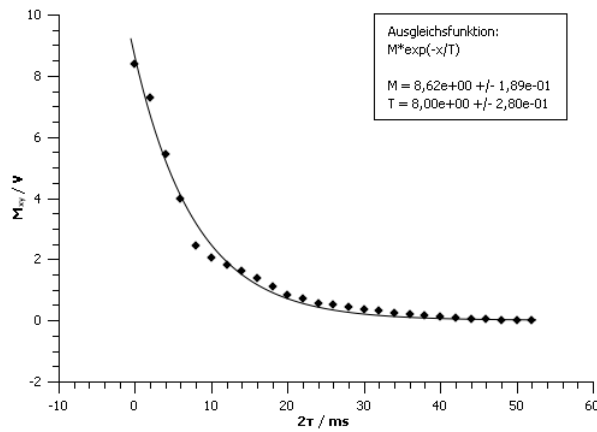


Abbildung 7.8: n-Butanol - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle

$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
0	8,39
2	7,27
4	5,43
6	3,99
8	2,45
10	2,07
12	1,83
14	1,61
16	1,39
18	1,11
20	0,85
22	0,71
24	0,566
26	0,502
28	0,43
30	0,366
32	0,326
34	0,262
36	0,19
38	0,15
40	0,10
42	0,07
44	0,04
46	0,028
48	0,018
50	0,01
52	0

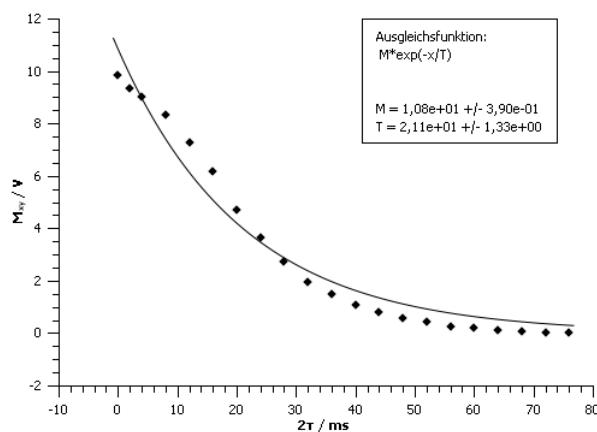


Abbildung 7.9: Wasser - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle

$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
0	9,83
2	9,35
4	9,03
8	8,31
12	7,27
16	6,15
20	4,71
24	3,63
28	2,75
32	1,96
36	1,47
40	1,07
44	0,81
48	0,57
52	0,41
56	0,25
60	0,19
64	0,13
68	0,07
72	0,03
76	0,01

### 7.3 Messung $T_2$ - Meiboom-Gill Methode

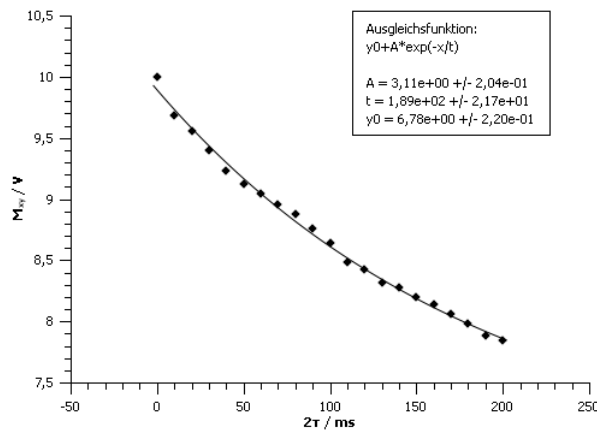


Abbildung 7.10: Wasser - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle

$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
0	10,00
10	9,68
20	9,56
30	9,40
40	9,23
50	9,12
60	9,04
70	8,96
80	8,88
90	8,76
100	8,64
110	8,48
120	8,42
130	8,32
140	8,28
150	8,20
160	8,14
170	8,06
180	7,98
190	7,88
200	7,84

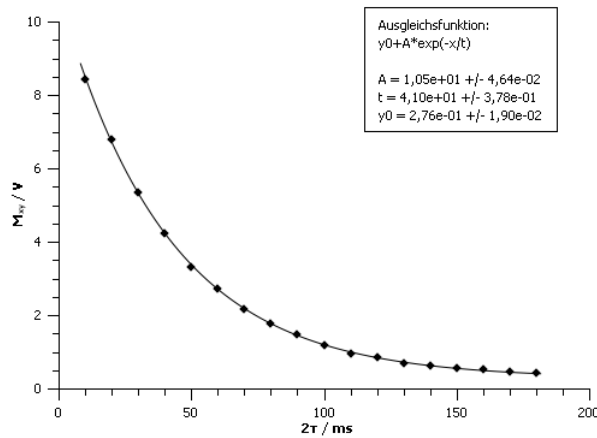


Abbildung 7.11: Glycerin - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle

$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
10	8,44
20	6,8
30	5,36
40	4,24
50	3,32
60	2,72
70	2,16
80	1,76
90	1,48
100	1,17
110	0,96
120	0,84
130	0,70
140	0,62
150	0,56
160	0,51
170	0,45
180	0,42



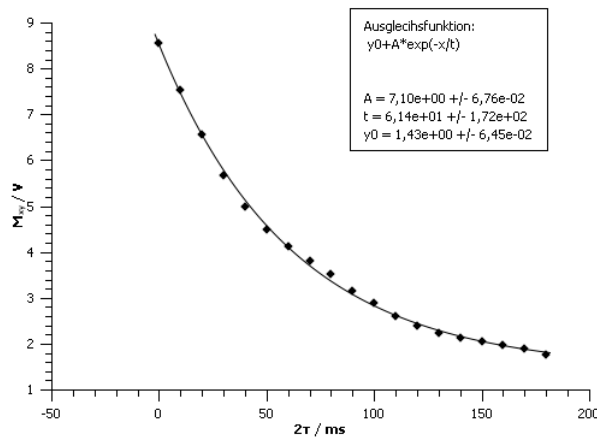


Abbildung 7.12: n-Butanol - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle

$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
0	8,56
10	7,52
20	6,56
30	5,68
40	5,00
50	4,48
60	4,12
70	3,80
80	3,52
90	3,16
100	2,88
110	2,60
120	2,38
130	2,24
140	2,14
150	2,04
160	1,98
170	1,88
180	1,76

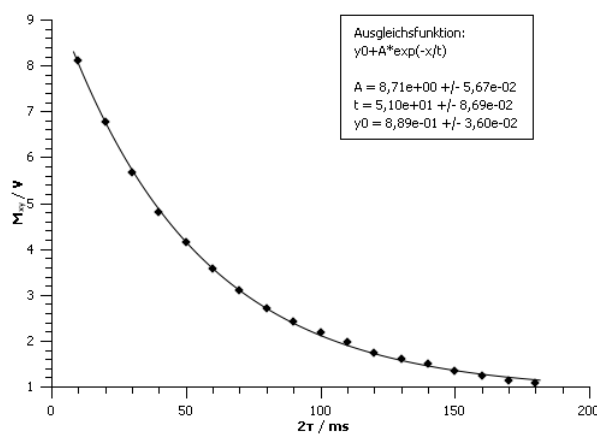


Abbildung 7.13: Schweres Mineralöl - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle

$2\tau / \text{ms}$	$M_{xy}/V$
10	8,12
20	6,76
30	5,66
40	4,8
50	4,14
60	3,56
70	3,10
80	2,70
90	2,42
100	2,18
110	1,96
120	1,74
130	1,60
140	1,50
150	1,34
160	1,24
170	1,12
180	1,08

### 7.4 Chemische Verschiebung

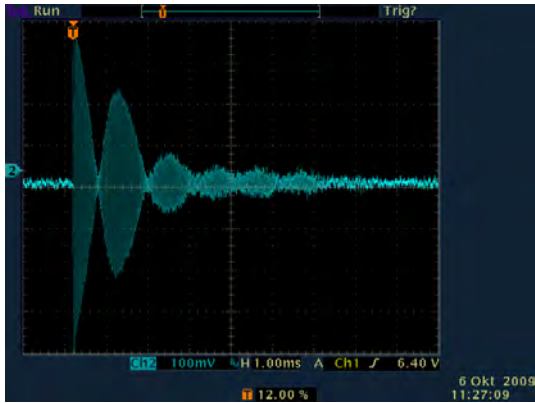


Abbildung 7.14: FC-70 FID Signal

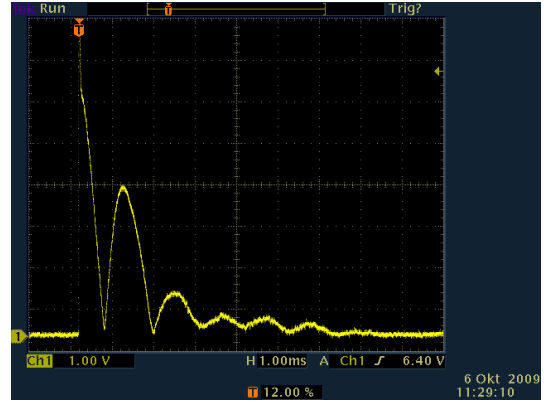


Abbildung 7.15: FC-70 Einhüllendes Signal

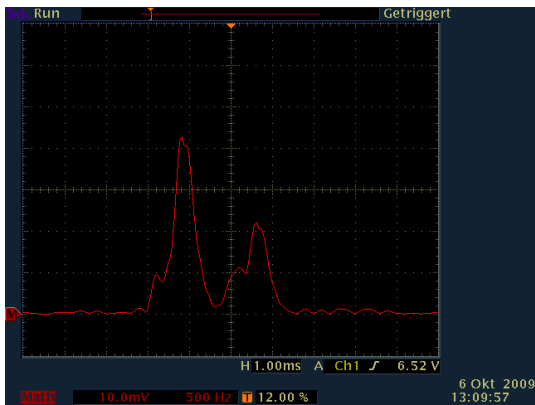


Abbildung 7.16: FC-70 FFT Signal

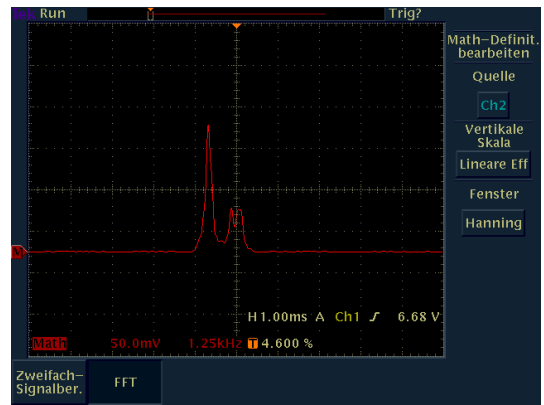


Abbildung 7.17: FC-43 FFT Signal

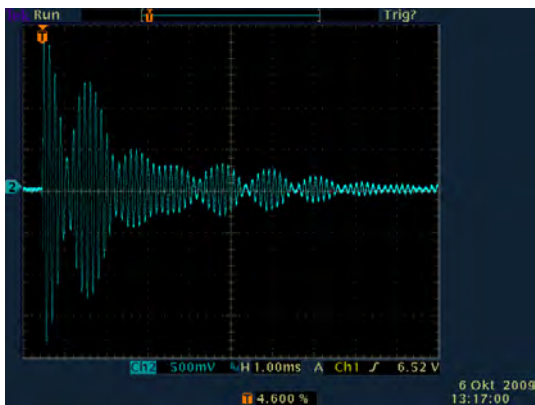


Abbildung 7.18: FC-43 FID Signal

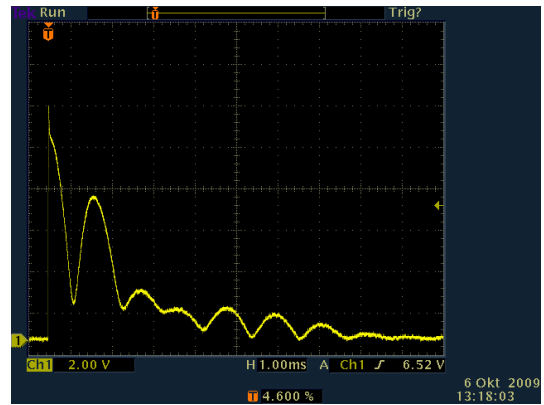


Abbildung 7.19: FC-43 Einhüllendes Signal

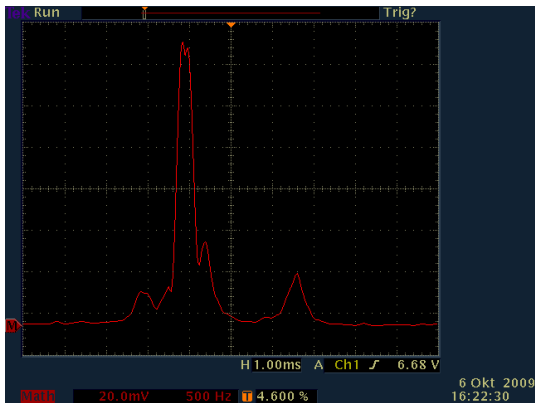


Abbildung 7.20: HT-110 FFT Signal

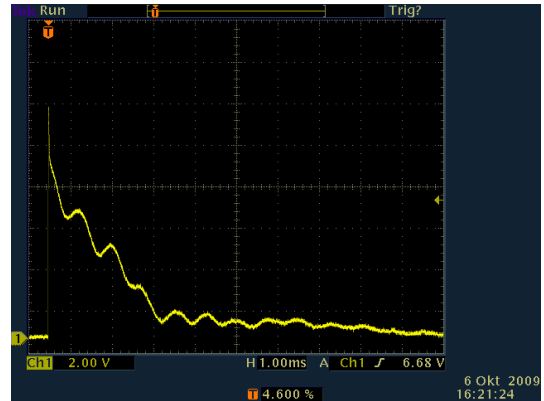


Abbildung 7.21: HT-110 Einhüllendes Signal

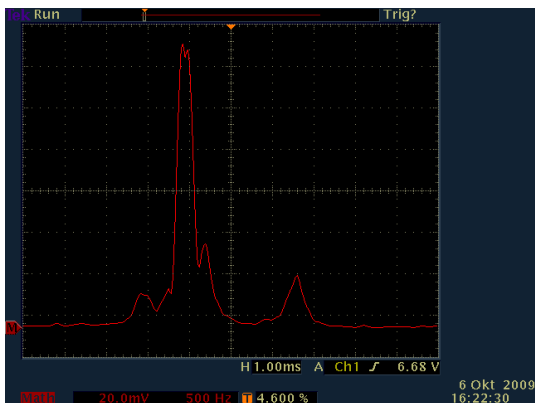


Abbildung 7.22: HT-110 FFT Signal

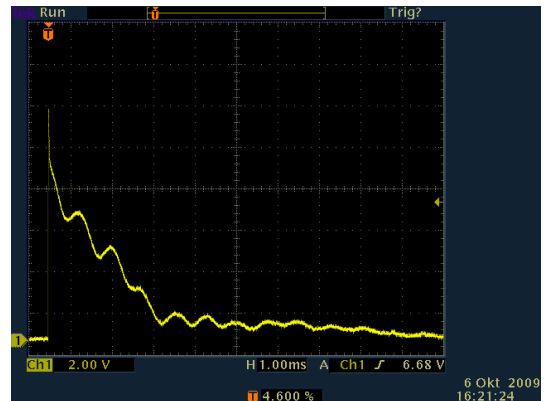


Abbildung 7.23: HT-110 Einhüllendes Signal

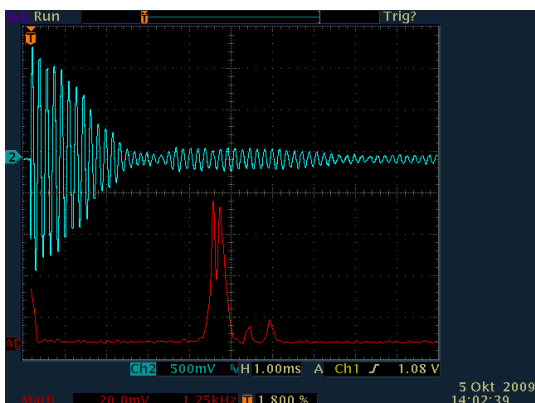


Abbildung 7.24: FC-770 FID und FFT Signal

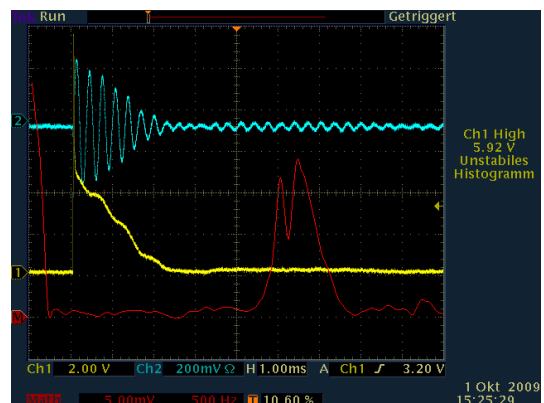


Abbildung 7.25: FC-770 Einhüllendes, FID und FFT Signal

## 8 Bilder der Apparatur

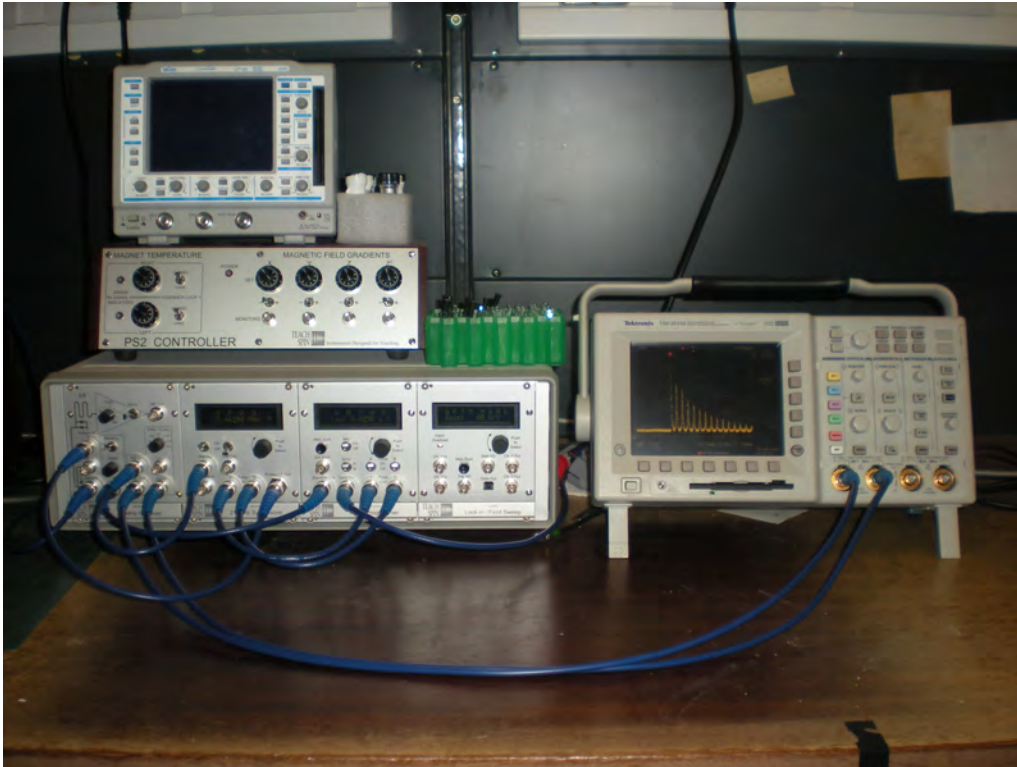


Abbildung 8.1: Der Versuchsaufbau



Abbildung 8.2: Pickup Probe



Abbildung 8.3: Permanentmagnet

# Literaturverzeichnis

- [BETHGE, 2008] BETHGE, K. ; WALTER, G. ; WIEDEMANN B. (2008). *Kernphysik*. Springer, Berlin.
- [DEMTRÖDER, 2005a] DEMTRÖDER, W. (2005a). *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*. Springer Verlag, Berlin.
- [DEMTRÖDER, 2005b] DEMTRÖDER, W. (2005b). *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper*. Springer Verlag, Berlin.
- [DEMTRÖDER, 2005c] DEMTRÖDER, W. (2005c). *Experimentalphysik 4 - Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. Springer Verlag, Heidelberg.
- [FRIEBOLIN, 2006] FRIEBOLIN, H. (2006). *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [HARRIS, 1986] HARRIS, R. K. (1986). *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Pitman Publishing Limited, Avon.
- [HESS, 2005] HESS, CH. (2005). *Ein gepulstes NMR-System zur Polarisationsmessung an Festkörpertargets*. Diplomarbeit, RUB Bochum.
- [HESSE, 2002] HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH B. (2002). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart.
- [KAMMER, 2009] KAMMER, D. (2009). *Aufbau einer gepulsten NMR-Anlage für die Polarisationsuntersuchung an Festkörpertargets*. Masterarbeit, RUB Bochum.
- [KEELER, 2006] KEELER, J. (2006). *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley, Chippenham.
- [VON KEUDELL, 2006] KEUDELL, A. VON (2006). *Vorlesungsskript Physik I*. RUB, Bochum.
- [TEACH-SPIN, 2009] TEACH-SPIN (2009). *Instructor's Manual*. Teach Spin, INC., Buffalo.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung zum magnetischen Moment . . . . .	8
2.2	Präzession des Kernmoments . . . . .	9
2.3	Zeemannaufspaltung der Energieniveaus eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchens, zum Beispiel ein Proton ( $\Delta U \hat{=} \Delta E, \omega_0 \hat{=} \omega_L$ ) . . . . .	10
2.4	Magnetisierung gegen die Zeit aufgetragen . . . . .	11
2.5	Das rotierende Koordinatensystem . . . . .	13
2.6	Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau . . . . .	14
2.7	$90^\circ + 180^\circ$ Sequenz . . . . .	15
2.8	Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem . . . . .	16
3.1	Schaltplan des Versuchs . . . . .	17
3.2	a) Vergrößerung des Schaltplans b) Receiver Input ohne RF-Puls c) Receiver Input mit Puls . . . . .	18
3.3	Strom-Spannungskennlinie bei a) einzelnen Dioden und b) back-to-back Dioden . . . . .	19
3.4	Definition der Achsen . . . . .	22
4.1	Skizze der Probe . . . . .	25
4.2	Signal der Pickup Probe . . . . .	25
4.3	Leichtes Mineralöl - FID nach $90^\circ$ Puls . . . . .	26
4.4	Leichtes Mineralöl - $180^\circ$ Puls . . . . .	27
4.5	Leichtes Mineralöl - FID-Maxima gegen die Zeit aufgetragen(Oszilloskop) . . . . .	28
4.6	Leichtes Mineralöl - FID-Maxima gegen die Zeit aufgetragen . . . . .	28
4.7	Leichtes Mineralöl - Bild des Oszilloskopen Spin Echo Methode . . . . .	30
4.8	Leichtes Mineralöl - $T_2$ mit der Spin Echo Methode . . . . .	30
4.9	Spin-Spin Relaxationszeiten mit der SE-Methode . . . . .	30
4.10	Leichtes Mineralöl - MG Methode MG on . . . . .	31
4.11	Leichtes Mineralöl - MG Methode MG off . . . . .	31
4.12	Leichtes Mineralöl - $T_2$ mit der MG-Methode . . . . .	32
4.13	FC-43 FID Signal . . . . .	33
4.14	FC-43 Einhüllendes Signal . . . . .	33
4.15	FC-43 FFT Kurve . . . . .	34
6.1	Schematische Abbildung des Kernstücks im NMR-Aufbau . . . . .	38
6.2	a) Vergrößerung des Schaltplans b) Receiver Input ohne RF-Puls c) Receiver Input mit Puls . . . . .	39
6.3	Skizze der Probe . . . . .	42
7.1	Leichtes Mineralöl . . . . .	44
7.2	Schweres Mineralöl . . . . .	44
7.3	Glyzerin . . . . .	44
7.4	n-Butanol . . . . .	45
7.5	Wasser . . . . .	45
7.6	Glyzerin - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	46

7.7	Schweres Mineralöl - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	46
7.8	n-Butanol - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	47
7.9	Wasser - Spin Echo Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	47
7.10	Wasser - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	48
7.11	Glyzerin - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	48
7.12	n-Butanol - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	49
7.13	Schweres Mineralöl - Meiboom-Gill Methode, rechts Wertetabelle . . . . .	49
7.14	FC-70 FID Signal . . . . .	50
7.15	FC-70 Einhüllendes Signal . . . . .	50
7.16	FC-70 FFT Signal . . . . .	50
7.17	FC-43 FFT Signal . . . . .	50
7.18	FC-43 FID Signal . . . . .	50
7.19	FC-43 Einhüllendes Signal . . . . .	50
7.20	HT-110 FFT Signal . . . . .	51
7.21	HT-110 Einhüllendes Signal . . . . .	51
7.22	HT-110 FFT Signal . . . . .	51
7.23	HT-110 Einhüllendes Signal . . . . .	51
7.24	FC-770 FID und FFTSignal . . . . .	51
7.25	FC-770 Einhüllendes, FID und FFT Signal . . . . .	51
8.1	Der Versuchsaufbau . . . . .	52
8.2	Pickup Probe . . . . .	52
8.3	Permanentmagnet . . . . .	52

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Bochum, den 16. November 2009