

# FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA

Physikalisch-Astronomische Fakultät

Fortgeschrittenenpraktikum

---

## Versuch:

### Magnetische Kernresonanz

---

---

durchgeführt von: Tobias Bucher, Johannes Wilde

---

Ausarbeitung erstellt von: Tobias Bucher, Johannes Wilde

---

---

erster Versuchstag: 16.06.2014      letzter Versuchstag: 24.06.2014

---

Gesamtversuchstage: 4      abgegeben am: 01.07.2014

---

**Aufgabenstellung:** gemäß Versuchsanleitung: ja  
Änderungen:

---

---

## Betreuer:

Dr. Bernd Schröter

---

- wird vom Betreuer ausgefüllt -

**Bewertung der Ausarbeitung:**

**Note:** \_\_\_\_\_

Protokollführung und Form:

Ergebnisse, Auswertung und Interpretation:

Bemerkungen/Hinweise des Betreuers:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Experimentelles</b>	<b>3</b>
2.1	Präzession eines klassischen Kreisels . . . . .	3
2.2	Isolierte Spinteilchen im homogenen Magnetfeld . . . . .	3
2.3	Ensemble nicht wechselwirkender Spinteilchen im Magnetfeld . . . . .	4
2.3.1	Thermodynamisches Gleichgewicht im homogenen Magnetfeld . . . . .	4
2.3.2	Grundlagen des Spinresonanzexperimentes . . . . .	4
2.3.3	Das Impulsverfahren . . . . .	5
2.4	Relaxation und Feldinhomogenität . . . . .	6
2.5	Zwei-Impuls-Folgen zur Bestimmung der Relaxationskonstanten . . . . .	6
2.5.1	Spin-Echo-Methode . . . . .	6
2.5.2	Inversion-Recovery-Methode . . . . .	7
2.6	Spektrale Parameter . . . . .	7
2.6.1	Abschirmung und $\delta$ -Skala . . . . .	7
2.6.2	Multipletts . . . . .	7
2.7	Fourier-Transformation . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau und -durchführung</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Messergebnisse</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>23</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>23</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>23</b>

# 1 Aufgabenstellung

MA1 Selbständiges Kennenlernen der Messapparatur und des Labview-Steuerprogramms:

- ♣ Verfolgen und Verstehen Sie den Signalweg vom PC-Steuerprogramm über die Komponenten der NMR-Elektronik bis zur Datenerfassung über das digitale Interface des PC.
- ♣ Nehmen Sie das NMR-Signal einer Wasserprobe mit eingeschaltetem Magnetfeld-Shim auf. Beobachten Sie die Signale sowohl am Oszi als auch am PC. Optimieren Sie dabei das Signal durch Variation der Anregungsfrequenz [um 25,03 MHz], der Verstärkung und der Aufnahmeparameter.
- ♣ Testen Sie die Datenerfassung, Datenauswertung und Fourier-Transformation mit dem PC und dem Oszi.

MA2 Untersuchen Sie die Abhängigkeit der Frequenzauflösung im Spektrum und der messbaren NMR-Spektrenbreite von der Messpunktanzahl und vom Messpunktabstand (Sample Rate).

Finden Sie optimale Messbedingungen für NMR-Spektren mit einer typischen Spektrenbreite von mehreren kHz und mit einer möglichen Variation der Linienbreiten zwischen 1 kHz und 1 Hz.

MA3 Untersuchen Sie die Grenzfrequenzen (Nyquistfrequenz) bei der Signalaufnahme. Zeigen Sie anhand von gemessenen Spektren, wie Frequenzen, die größer als die Nyquistfrequenz sind, abgebildet werden? Welche quantitative Beziehung gilt hier?

MA4 Bestimmen Sie den Zusammenhang von NMR-Impulslänge und Anregungsbandbreite durch Fouriertransformation unterschiedlich langer Impulszüge (typische Größenordnung: 10  $\mu$ s - 1000  $\mu$ s). Dazu kann man zum Beispiel den HF-Impuls nach der Taststufe [ohne den Sender] direkt in den Eingang des Lock-In-Verstärkers einkoppeln, das ursprüngliche Eingangssignal als Referenz [evtl. phasenverschoben] verwenden und so das Spektrum mittels der FFT-Software im niederfrequenten Spektralbereich messen.

Vergleichen Sie Ihre ermittelten Werte mit den theoretischen Erwartungen der Fouriertransformation.

MA5 Nehmen Sie das  $^1H$ -Kernresonanzsignal von Wasser ohne Probenrotation aber mit Magnetfeldhomogenisierung durch die Shim-Spulen auf.

Prüfen und optimieren Sie die Verstärkung, die NMR-Frequenz und die Bandbreite des NF-Filters. Nutzen Sie dieses Signal für die Aufgaben MA6-8.

MA6 Bestimmen Sie die Kurzzeitstabilität (aufeinander folgender Signale) und die Langzeitstabilität des Spektrometers an mehreren Praktikumstagen über unterschiedliche Zeitdauern und ziehen Sie Schlussfolgerungen für die Messung (Auswirkungen auf die spektrale Auflösung, die Möglichkeit der Akkumulation).

MA7 Untersuchen Sie die Abhängigkeit der NMR-Signalamplitude von der Senderimpulslänge.

Bestimmen Sie aus dieser Abhängigkeit die Feldstärke des Hochfrequenzfeldes  $B_1$ .

MA8 Untersuchen Sie die Abhängigkeit der NMR-Signalamplitude von der Experimentenwiederholzeit und bestimmen Sie die dafür charakteristische Größe!

Wodurch wird die optimale Experimentwiederholzeit bestimmt ?

MA9 Nehmen Sie das  $^1H$ -Kernresonanzsignal von Wasser bei unterschiedlich homogenen  $B_0$ -Feldern (mit und ohne Shim) sowie mit und ohne Probenrotation auf (4 Spektren und FIDs jeweils getrennt abspeichern). Achten Sie dabei auf optimale Messbedingungen für die unterschiedlichen Signale.

♣ Interpretieren Sie die Spektren in Hinblick auf den Zusammenhang von Linienform und -breite mit der  $B_0$ -Feldinhomogenität.

♣ Gibt es mehrere Signale und, wenn ja, warum?

♣ Warum ist es günstig die Probe zu rotieren?

Ermitteln und reduzieren Sie durch Variation der Probenmenge oder ihrer Position im Magnetfeld (Eintauchtiefe des Röhrchens) den Einfluss der Magnetfeldinhomogenität. Finden Sie gegebenenfalls für die Probenmenge einen Kompromiss zwischen Signal-Rausch-Verhältnis und Inhomogenitätsverbreiterung. Bestimmen Sie anhand der NMR-Linienbreiten das Auflösungsvermögen in den 4 genannten Fällen.

Bestimmen Sie die Feldstärke des eingesetzten Magneten ( $\gamma_{\text{Proton}} = 26,7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Warum ist eine exakte Berechnung der Magnetfeldstärke aus dem Kernresonanzsignal nicht möglich?

MA10 Messen und interpretieren Sie das hochaufgelöste NMR-Spektrum von reinem Ethanol. Optimieren Sie vor der Messung an Ethanol zunächst die Messbedingungen für das NMR-Spektrum von Wasser hinsichtlich Linienbreite und Signal-Rausch-Verhältnis. Untersuchen und diskutieren Sie dabei auch die Einflüsse der

Messpunktanzahl bzw. der zeitlichen Länge des Signals. Informieren Sie sich vor der Messung über die Größe der nachzuweisenden Effekte.

- ◇ Bestimmen Sie die relativen chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonen im Ethanol (OH; CH<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>).
- ◇ Bestimmen Sie die Stärke der indirekten Spin-Spin-Kopplung (Hz).
- ◇ Kalibrieren Sie Ihre Messung mit einer Referenzprobe [TMS]. Berücksichtigen/korrigieren Sie dabei die Signalinstabilität analog MA6.

MA11 Bestimmen Sie die Ethanolkonzentration in einem alkoholischen Getränk.  
Messen und interpretieren Sie gegebenenfalls weitere Proben.

MA12 Nehmen Sie Hahnsche Spin-Echos in Abhängigkeit vom Impulsabstand auf und diskutieren Sie den physikalischen Effekt!

MA13 Messen Sie mit Hilfe eines Zwei-Impuls-Verfahrens die Spin-Gitter-Relaxationszeit analog zu MA12!

## 2 Grundlagen und Experimentelles

### 2.1 Präzession eines klassischen Kreisels

Ein klassischer, nichtrelativistischer Kreisel mit Drehimpuls  $\vec{L}$ , welcher nicht nutiert [ $\Rightarrow \vec{L} \parallel$  einer Figurenachse], fängt mittels eines äußeren Drehmoments an zu präzessieren. Da die Figurenachse mit der Drehimpulsrichtung übereinstimmt, gilt für das wirkende Drehmoment  $\vec{D}$ :

$$\vec{D} = \vec{r} \times \vec{F} \quad \perp \vec{L}. \quad (1)$$

Ist die wirkende Kraft  $\vec{F}$  in  $z$ -Richtung gerichtet, so gilt mit  $\vartheta = \angle(\vec{L}, \vec{e}_z)$

$$dL = L \sin(\vartheta) d\varphi. \quad (2)$$

Nun beschreibt  $\frac{d\varphi}{dt}$  gerade die Präzessionsfrequenz  $\omega_p$ , so dass

$$\omega_p = \frac{D}{L \sin(\vartheta)}. \quad (3)$$

### 2.2 Isolierte Spinteilchen im homogenen Magnetfeld

Der Spin  $\hat{S} \equiv (\hat{S}_1, \hat{S}_2, \hat{S}_3)$  ist eine Teilcheneigenschaft, welche sich wie ein quantenmechanischer Drehimpuls verhält:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k \quad \Longrightarrow \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad \text{mit} \quad \hat{S}^2 \equiv \sum_{l=1}^3 \hat{S}_l^2. \quad (4)$$

Diese Kommutatorrelationen bedeuten, dass keine zwei Komponenten des Spins gleichzeitig einen definierten Erwartungswert besitzen, wohingegen eine beliebige Spinkomponente [üblich: gewählte Komponente legt  $z$ -Richtung des Koordinatensystems fest] zusammen mit dem oben definierten Betragsquadrat  $\hat{S}^2$  gleichzeitig scharf messbar ist. Die Messresultate entsprechen den jeweiligen Erwartungswerten:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = \hbar^2 S[S+1] \quad \text{und} \quad \langle \hat{S}_z \rangle = \hbar m_S, \quad (5)$$

welche mit der *Spinquantenzahl*  $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$  und der *magnetischen Spinquantenzahl*  $m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$  quantisiert werden. Die Betrachtung der Erwartungswerte erlaubt eine gewisse Analogie des Spins zum klassischen Vektormodell des Drehimpulses; einem Übertragen von Vektorrelationen auf Erwartungswerte muss jedoch stets eine entsprechende Rechtfertigung im Formalismus der Quantenmechanik vorangehen.

Beispielsweise erklärt ein klassisches Modell nicht einen grundlegenden Effekt zu diesem Versuch: mit jedem Spin ist ein *magnetisches Moment*  $\vec{\mu}$  verknüpft [im Gegensatz zur klassischen Theorie gilt dies ebenfalls für ungeladene Spinteilchen]. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{S} \quad \Longrightarrow \quad \langle \hat{\mu}^2 \rangle = \gamma^2 \hbar^2 S[S+1] \quad \text{und} \quad \langle \hat{\mu}_z \rangle = \gamma \hbar m_S. \quad (6)$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen den Erwartungswerten von Spin und magnetischem Moment wird als *gyromagnetisches Verhältnis* bezeichnet. Diese Teilchenkonstante nimmt sowohl positive als auch negative Werte an, welche für Nichtelementarteilchen [noch] nicht allgemein aus einer Theorie abgeleitet werden können. Durch Anlegen eines äußeren homogenen Magnetfeldes  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$  wird eine Vorzugsrichtung definiert, bezüglich derer die entsprechende Spinkomponente  $\hat{S}_z$  wohldefinierte Erwartungswerte besitzt.

Gemäß der obigen, klassischen Überlegung ergibt sich hier also mit  $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \gamma \hbar \sqrt{S[S+1]} \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ -\sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \sin(\vartheta) B_0$

für ein Spinteilchen im Magnetfeld die Präzessionsfrequenz, welche in diesem Fall *Larmorfrequenz* genannt wird, zu [vgl. Formel (3)]

$$\omega_p = \frac{\gamma \hbar \sqrt{S[S+1]} \sin(\vartheta) B_0}{\hbar \sqrt{S[S+1]} \sin(\vartheta)} = \gamma B_0 = \omega_L. \quad (7)$$

Im Magnetfeld hat das Spinteilchen die potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = -\langle \hat{\mu} \cdot \vec{B} \rangle = -\langle \hat{\mu}_z \rangle B_0 = -\gamma \hbar m_S B_0 \quad \implies \quad \Delta E = \gamma \hbar B_0 \equiv \hbar \omega_L . \quad (8)$$

Die Energiezustände sind die Komponenten der *Zeemanaufspaltung* im äußeren Magnetfeld. Deren Abstände sind äquidistant und energetisch gerade entsprechend der Larmorfrequenz.

Im Vektormodell ist der Betrag und die Projektion des Spinvektors auf die Magnetfeldrichtung zeitlich konstant, Spin und magnetisches Moment präzessieren mit  $\omega_L$  um  $\vec{B}$ . [2]

## 2.3 Ensemble nicht wechselwirkender Spinteilchen im Magnetfeld

In diesem Versuch untersuchen wir die Kernspins einer makroskopischen Probe, die Anzahl der Kerne  $N$  ist dabei in der Größenordnung  $\sim 10^{23}$ . Im Folgenden betrachten wir das thermodynamische Ensemble isolierter Spins im äußeren Magnetfeld und vernachlässigen damit sämtliche Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kernspins.

### 2.3.1 Thermodynamisches Gleichgewicht im homogenen Magnetfeld

Je nach Vorzeichen von  $\gamma$  nimmt die potentielle Energie (8) für größere magnetische Quantenzahlen  $m_S$  zu [ $\gamma < 0$ ] oder ab [ $\gamma > 0$ ]. Im thermischen Gleichgewicht sind die Besetzungsverhältnisse der Zeemanniveaus durch die Boltzmannverteilung gegeben

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{E_\alpha - E_\beta}{k_B T}\right) . \quad (9)$$

Der Zustand eines Spins ist umso energetisch günstiger, desto paralleler [ $\gamma > 0$ ] bzw. antiparalleler [ $\gamma < 0$ ] er zum Magnetfeld ausgerichtet ist, es folgt eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}$  des Systems

$$\vec{M} = \sum_{l=1}^N \vec{\mu}_l \quad \text{mit} \quad \langle \vec{M} \rangle = \text{sign}(\gamma) M_0 \vec{e}_z . \quad (10)$$

Für große  $N$  zeigt  $\vec{M}$  im zeitlichen Mittel die Richtung [anti-]parallel dem Magnetfeld. Die dazu senkrechten Anteile unterdrücken sich gegenseitig, da die Phase der Präzessionsbewegungen der Spins nicht korreliert. [2]

### 2.3.2 Grundlagen des Spinresonanzexperimentes

Die Grundidee eines *Spinresonanzexperimentes* ist, durch ein zusätzlich angelegtes schwaches magnetisches Wechselfeld  $\vec{B}_1$  Übergänge zwischen den Zeemanniveaus zu induzieren. Diese werden umso wahrscheinlicher, je größer der resonante Frequenzanteil des Wechselfeldes ist. Während für isolierte Spinteilchen Absorption und Emission gleichwahrscheinlich sind, überwiegt im thermischen Gleichgewicht des Ensembles die Absorption, welche im Signalverlauf des Wechselfeldes gemessen werden kann.

Wichtig für Resonanzexperimente sind die *Auswahlregeln*, welche erlaubte Übergänge festlegen. Für Ein-Teilchen-Übergänge gilt

$$\Delta m_S = \pm 1 . \quad (11)$$

Für ein Abgleichen mit der Resonanzbedingung  $\omega_1 = \omega_L = \gamma B_0$  sind folgende Methoden denkbar:

- kontinuierlich [continuous wave]
  - *frequency sweep method*: Variieren der Senderfrequenz  $\omega_1$ , homogene Magnetfeldstärke  $B_0$  konstant,
  - *field sweep method*: Variieren der homogene Magnetfeldstärke  $B_0$ , Senderfrequenz  $\omega_1$  konstant,
- gepulst
  - gepulstes Wechselfeld bei Mittenfrequenz  $\omega_1$ , Anregung eines Frequenzbandes um  $\omega_1$ .

In diesem Versuch werden wir das Impulsverfahren im Zusammenhang mit magnetischer Kernspinresonanz kennenlernen. Die Larmorfrequenz muss dabei im Frequenzband um die Trägerfrequenz liegen, damit Übergänge

angeregt werden können [vgl. Abb.3 auf Seite 9]. Für die Atomkerne ergeben sich folgende Größenordnungen:

$$\gamma \approx 1 \dots 30 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \implies \begin{cases} \nu_L \approx 1 \dots 50 \text{ MHz} \cdot B_0 [\text{T}] \\ \Delta E \approx 10 \dots 500 \text{ neV} \cdot B_0 [\text{T}] \\ \lambda \cdot B_0 [\text{T}] \approx 200 \dots 10 \text{ m} \end{cases} . \quad (12)$$

Speziell für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mit  $\gamma_{\text{H}} = 26,7522 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und einem Permanentmagneten zur Erzeugung des homogenen Magnetfeldes [typ.  $B_0 < 1 \text{ T}$ ] erwartet man eine Resonanz bei etwa  $20 \dots 30 \text{ MHz}$ . [2]

### 2.3.3 Das Impulsverfahren

Im Folgenden betrachten wir ein Ensemble gleichartiger Kernspins im homogenen Magnetfeld  $\vec{B}_0$ , sodass die Larmorfrequenz für alle magnetischen Momente gleich groß ist. Das magnetische Störfeld  $\vec{B}_1$  sei in einer Ebene senkrecht zu  $\vec{B}_0$  linear polarisiert [entlang  $y$ -Achse] und werde über einen Taster pulsartig zugeschaltet. Um die Wechselwirkung von  $\vec{B}_1$  mit der Magnetisierung  $\vec{M}$  zu veranschaulichen, zerlegen wir die lineare Polarisation in zwei gegenläufig zirkular polarisierte Anteile der Kreisfrequenz  $\omega_L$  [vgl. Abb. 2.3.3].

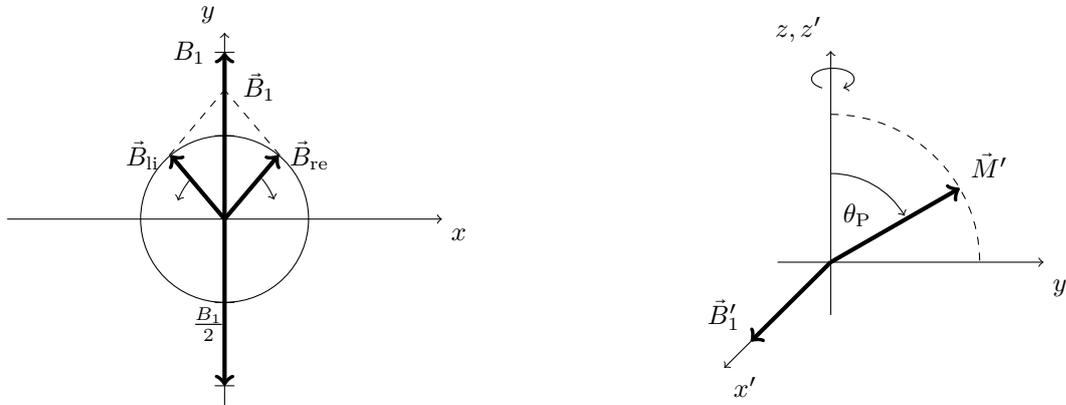


Abbildung 1: Lineare Polarisation als Überlagerung phasengleicher  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Anteile halber Amplitude [links]. Drehung der Magnetisierung durch magnetische Störung [rechts].

Im Vektormodell führt die Projektion der magnetischen Kernmomente  $\vec{\mu}_{xy}$  ebenfalls eine Rotationsbewegung mit der Kreisfrequenz  $\omega_L$  in der  $(x, y)$ -Ebene aus. Eine im zeitlichen Mittel noch messbare Wechselwirkung zwischen Kernmomenten und magnetischem Wechselfeld findet nur bei einer festen Phasenbeziehung statt. Von  $\vec{B}_1$  tragen somit gerade Frequenzanteile bei  $\omega_L$  und gleichsinnig rotierende Polarisationsanteile bei. Wir bezeichnen daher den entsprechenden zirkularen Anteil wieder mit  $\vec{B}_1(\omega_L)$ .

In einem mitbewegten Bezugssystem  $\Sigma'$ , welches mit der Larmorfrequenz um die  $z$ -Achse rotiert, sind  $\vec{\mu}'$  und  $\vec{B}'_1(\omega_L)$  zeitlich konstant. Definiere  $\vec{B}'_1(\omega_L)$  die  $x'$ -Richtung, bewirkt das entsprechende Drehmoment

$$\vec{D}'_{\vec{\mu}'} = \vec{\mu}' \times \vec{B}'_1(\omega_L) \implies \vec{D}'_{\vec{M}'} = \sum_{l=1}^N \vec{\mu}'_l \times \vec{B}'_1(\omega_L) = \vec{M}' \times \vec{B}'_1(\omega_L) \quad (13)$$

eine Drehung der magnetischen Momente  $\vec{\mu}'$  und entsprechend der Magnetisierung  $\vec{M}'$  in der  $(y', z)$ -Ebene. Unmittelbar nach dem Hochfrequenzpuls entspricht dies im ortsfesten Bezugssystem  $\Sigma$  einer Präzessionsbewegung der Magnetisierung um  $\vec{B}_0$  auf einem Kegelmantel mit halbem Öffnungswinkel  $\theta_P$ .

$$\theta_P = \omega_L \tau_{\text{Puls}} = \gamma B_0 \tau_{\text{Puls}} \quad , \quad \tau_{\text{Puls}} - \text{Pulsdauer} . \quad (14)$$

Je nach *Impulswinkel* entsteht beim Einstrahlen des Wechselfeldes eine konstante Quermagnetisierung  $\vec{M}'_y$ , [maximal bei  $\theta_P = 90^\circ, 270^\circ$ , minimal bei  $\theta_P = 0^\circ, 180^\circ$ ] bzw. eine mit der Larmorfrequenz schwingende Quermagnetisierung  $\vec{M}_y$ , welche in einem senkrecht zu beiden Magnetfeldern angeordneten Empfängerspulenpaar ein messbares Signal induziert. [2]

## 2.4 Relaxation und Feldinhomogenität

Ein System isolierter Spins im homogenen Magnetfeld kann durch eine schwache resonante Störung aus dem Gleichgewichtszustand gebracht werden [Magnetisierung weißt Komponenten quer zur Magnetfeldrichtung auf]. Schaltet man die Störung wieder ab, wird sich das System mit der Zeit zurück in den Gleichgewichtszustand begeben, dieser Prozess heißt *Relaxation*. Phänomenologisch wird die zeitliche Entwicklung in  $\Sigma'$  beschrieben durch die *Bloch-Gleichungen* [entsprechend einer „Hookeschen Näherung“]

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{und} \quad \frac{dM_{x',y'}}{dt} = -\frac{M_{x',y'}}{T_2}. \quad (15)$$

Man unterscheidet die folgenden gleichzeitig ablaufenden Prozesse:

### Spin-Spin-Relaxation

- Spinwechselwirkungen führen zu Fluktuationen zwischen verschiedenen Zeemanniveaus [Energieabgabe an Spin in energetisch schwächerem Niveau und zurück]. Kernspins präzessieren nach Energieaustausch mit statistischer Phasenverschiebung [Entropiemaximierung].
- Abfall der Quermagnetisierung wird beschrieben durch Zeitkonstante  $T_2$ .

### Spin-Gitter-Relaxation

- Durch tatsächlichen Energieaustausch zwischen den Zeemanniveaus und der Umgebung [histor. *Gitter*] stellt sich Gleichgewichtszustand wieder ein [Enthalpieminimierung].
- Aufbau der Längsmagnetisierung in Magnetfeldrichtung wird beschrieben durch Zeitkonstante  $T_1$ .

Das senkrecht zu beiden Magnetfeldern von der Quermagnetisierung induzierte Messsignal beschreibt dabei eine mit  $\frac{1}{T_2}$  exponentiell gedämpfte Schwingung, den sogenannten *Freien Induktionszerfall* [FID].

In einem realen Experiment unterliegt das Magnetfeld stets räumlichen Schwankungen, sodass sich die Larmorfrequenzen verschiedener Kernspins leicht unterscheiden. Es erfolgt somit automatisch eine Dephasierung der magnetischen Kernmomente. Dieser Prozess wird in erster Näherung durch eine Zerfallskonstante  $T_2'$  beschrieben. Die Überlagerung beider Prozesse führt zu einem effektiv schnellerem FID mit einer Zerfallskonstante  $T_2^*$ :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'}. \quad (16)$$

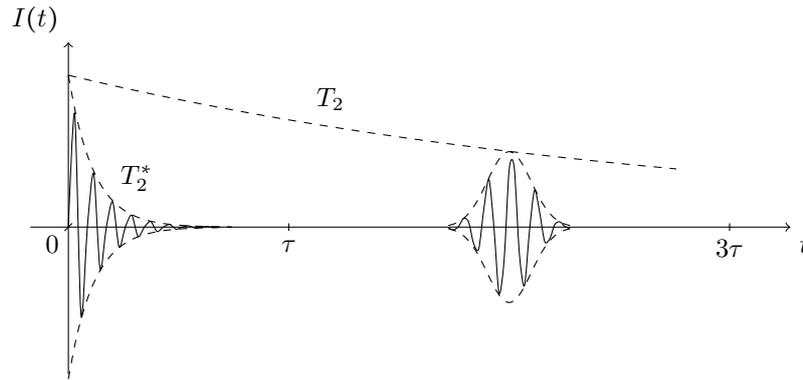
Dabei beschreibt  $T_2'$  einen reversiblen Dephasierungsprozess und damit keinen Relaxationseffekt, wie wir im Folgenden sehen werden. [2][3][1]

## 2.5 Zwei-Impuls-Folgen zur Bestimmung der Relaxationskonstanten

### 2.5.1 Spin-Echo-Methode

Die Spin-Spin-Relaxationskonstante  $T_2$  kann nicht direkt aus dem FID-Signal bestimmt werden, da effektiv die Zerfallskonstante  $T_2^*$  wirkt. Wählt man zunächst einen  $90^\circ$ -Puls, präzessiert die Magnetisierung in der Ebene senkrecht zum homogenen Magnetfeld. Die aufgrund der Feldinhomogenitäten verschieden schnell rotierenden magnetischen Kernmomente laufen daher mit der Zeit immer weiter vor bzw. nach. Nach einer Zeitspanne  $\tau$  ist das Signal der Quermagnetisierung abgeklungen. Durch einen weiteren  $180^\circ$ -Puls werden die magnetischen Kernmomente an der Achse des Wechselfeldes gespiegelt, sodass zuvor schneller rotierende Anteile nun im mitbewegten Bezugssystem zurückliegen und umgekehrt. Es findet daher eine *Selbstrefokussierung* der Kernmomente statt, welche nach der Zeit  $2\tau$  als Signalpeak, dem sogenannten *Spinecho*, gemessen werden kann. Aus der gedämpften Amplitude kann nun die Zeitkonstante der Spin-Spin-Relaxation bestimmt werden [2][1]

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \implies \quad \ln(I(t)) = \ln(I(0)) - \frac{t}{T_2}. \quad (17)$$

Abbildung 2: Spin-Echo-Methode zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationskonstante  $T_2$ 

### 2.5.2 Inversion-Recovery-Methode

Das Einstrahlen eines  $180^\circ$ -Pulses bewirkt eine Besetzungsinversion der Zeemankomponenten; effektiv eine Umkehr des magnetischen Moments. Die Magnetisierung weist weiterhin keinen [kohärenten] Queranteil zur Magnetfeldrichtung auf und relaxiert in  $z$ -Richtung. Während der Relaxation wechselt diese das Vorzeichen; strahlt man genau während des Nulldurchganges einen weiteren  $90^\circ$ -Puls ein, wird die Magnetisierung in  $z$ -Richtung gedreht und weist somit in der Messrichtung keinerlei Signal auf. Aus der Zeitdauer  $\tau$  zwischen dem  $180^\circ$ - und  $90^\circ$ -Puls, bei der nach dem  $90^\circ$ -Puls gerade kein Signal gemessen wird, kann nun die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmt werden [2][1]

$$M_z(t) = M_0 \left[ 1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right] \Big|_{t=\tau} = 0 \implies T_1 = \frac{\tau}{\ln(2)}. \quad (18)$$

## 2.6 Spektrale Parameter

### 2.6.1 Abschirmung und $\delta$ -Skala

Bei der NMR-Spektroskopie untersucht man im Allgemeinen Molekülsubstanzen und keine isolierten Kerne. Aufgrund verschiedener möglicher Bindungszustände der Atome im Molekül sind die entsprechenden Kerne unterschiedlich stark durch die Elektronenhülle abgeschirmt. Je stärker die Abschirmung ist, desto schwächer das effektive Magnetfeld am Kernort. Der Einfluss auf die Larmorfrequenz wird quantitativ durch die *Abschirmungskonstante*  $\sigma$  beschrieben

$$\omega_L = \gamma B_{\text{eff}} = \gamma (1 - \sigma) B_0. \quad (19)$$

Der Frequenzabstand zwischen Resonanzlinien lässt daher Rückschlüsse auf die Bindungszustände im Molekül zu.

Die absolute Lage dieser Peaks im Spektrum ist abhängig von der angelegten Magnetfeldstärke und daher nicht als Vergleichsgrundlage geeignet. Für eine Angabe in der Literatur verwendet man daher den normierten Frequenzabstand  $\delta$  des Peaks zur Resonanzlinie einer gleichzeitig mitgemessenen Referenzsubstanz

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \left[ \frac{\text{Hz}}{\text{MHz}} \right]. \quad (20)$$

Eine häufig verwendete Referenzsubstanz, welche auch wir im Experiment verwenden, ist Tetramethylsilan [TMS]. [2]

### 2.6.2 Multipletts

In diesem Versuch beschränken wir uns auf die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, sodass wir lediglich Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen betrachten. In der realen Probe findet eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen  $^1\text{H}$ -Kernspins der an

einem Molekül gebundenen Atome statt. Der energetische Zustand hängt dabei von der Ausrichtung der Spins zueinander ab. Betrachtet man zunächst zwei wechselwirkende Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, so hat jeder Spin für sich die beiden Einstellmöglichkeiten  $\langle \hat{S}_i \vec{e}_z \rangle = \pm \frac{\hbar}{2}$ . Das magnetische Moment von Spin 1 erzeugt ein Zusatzfeld am Ort von Spin 2 und umgekehrt. Das Vorzeichen der energetischen Verschiebung hängt von der relativen Einstellung der Spins ab, ist aber vom Betrag gleich. Die Resonanzlinie wird in ein *Dublett* aufgespalten. Für  $n$  Nachbarspins erhält man ein Multiplett der Multiplizität

$$M = 2nS + 1 = n + 1 . \quad (21)$$

Dabei ist die relative Intensität zweier Peaks durch das Verhältnis der kombinatorischen Faktoren [Anzahl Kombinationen, die zu diesem Zustand führen] gegeben.

Bei der NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten findet lediglich *indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung* statt, welche über Elektronenbindungen vermittelt wird. Direkte räumliche Wechselwirkung mittelt sich aufgrund der Teilchenbewegung in der Flüssigkeit heraus.

Wichtig für die Interpretation ist: im NMR-Spektrum findet man nur die Aufspaltung in Folge der Spinwechselwirkung zwischen nichtäquivalenten Nachbarn [bezogen auf den Bindungszustand]! [2]

## 2.7 Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation FT ( $\cdot$ ) [im mathematischen Sinne eine „temperierte Distribution“] ist wie folgt definiert [Signal  $f(t)$ , Variable  $t \in \mathbb{R}$  [z.B.: Zeit, Länge], Frequenzspektrum  $F(\nu)$ , Frequenz  $\nu \in \mathbb{R}$  [zugeordnet  $t$ ], inverse Fouriertransformation  $\text{FT}^{-1}(\cdot)$ ]:

$$\begin{aligned} F(\nu) &= \text{FT}(f(t)) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt , \\ f(t) &= \text{FT}^{-1}(F(\nu)) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu . \end{aligned} \quad (22)$$

Ist  $f(t) \in \mathbb{R}$  [wie fast jede physikalische Messgröße], so gilt

$$F(\nu) = F^*(-\nu) . \quad (23)$$

Ist  $f$  nur an diskreten, äquidistanten Stützstellen  $t_k = t_0 + k \Delta t$  gegeben, wobei  $f_k = f(t_k)$  mit  $k \in \{0, \dots, N-1\}$  und  $[\nu_n = \Delta\nu n]$   $F_n = F(\nu_n)$  mit  $n \in \{-\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}\}$ , so nutzt man die Diskrete Fourier-Transformation [DFT]:

$$F(\nu_n) = \Delta t \sum_{k=0}^{N-1} e^{-\frac{i2\pi kn}{N}} f_k , \quad f(t_k) = \frac{1}{N\Delta t} \sum_{n=0}^{N-1} e^{\frac{i2\pi kn}{N}} F_n . \quad (24)$$

Der maximal auflösbare Frequenzabstand ist

$$\Delta\nu = \frac{1}{N\Delta t} ; \quad (25)$$

die maximal auflösbare Frequenz entsprechend

$$\nu_{\frac{N}{2}} = \frac{1}{2\Delta t} . \quad (26)$$

Diese Aussage ist genau die des Nyquist-Theorems. Die Abtastfrequenz  $f_{\text{Abtast}}$  ist nämlich genau  $\frac{1}{\Delta t}$  .

Betrachtet man den Betrag des Frequenzspektrums eines harmonischen Sinus mit Frequenz  $\nu_g$  der Amplitude  $A$  mit Anfangsphase  $\varphi_0$  der Länge  $\tau_P$  [  $f(t) = A[\Theta(0) - \Theta(\tau_P)] \sin(2\pi\nu_g t + \varphi_0)$  ], so erhält man

$$\begin{aligned} |F(\nu)|^2 &= \frac{A^2}{4\pi^2[\nu^2 - \nu_g^2]^2} \left[ \nu^2 \left[ \cos^2(\varphi_0) \sin^2(2\pi\nu_g \tau_P) + \sin^2(\varphi_0) \left[ \cos^2(2\pi\nu_g \tau_P) + 1 - 2\cos(2\pi\nu \tau_P) \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \cos(2\pi\nu_g \tau_P) \right] + 2\cos(\varphi_0) \sin(\varphi_0) \sin(2\pi\nu_g \tau_P) \left[ \cos(2\pi\nu_g \tau_P) - \cos(2\pi\nu \tau_P) \right] \right] + \nu_g^2 \left[ \cos^2(\varphi_0) \right. \\ &\quad \left[ \cos^2(2\pi\nu_g \tau_P) + 1 - 2\cos(2\pi\nu \tau_P) \cos(2\pi\nu_g \tau_P) \right] + \sin^2(\varphi_0) \sin^2(2\pi\nu_g \tau_P) - 2\cos(\varphi_0) \sin(\varphi_0) \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \sin(2\pi\nu_g \tau_P) \left[ \cos(2\pi\nu_g \tau_P) - \cos(2\pi\nu \tau_P) \right] \right] + 2\nu\nu_g \sin(2\pi\nu \tau_P) \sin(2\pi\nu_g \tau_P) \right] . \end{aligned} \quad (27)$$

Um dies Auswerten zu können, setzen wir  $\nu_g = 0$  und  $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$ ; betrachten also nur noch den Rechteckpuls  $\tilde{f}(t) = A[\Theta(0) - \Theta(\tau_P)]$ . Es ergibt sich

$$|F(\nu)|^2 = A^2 \tau_P^2 \text{sinc}^2(\pi \nu \tau_P) . \tag{28}$$

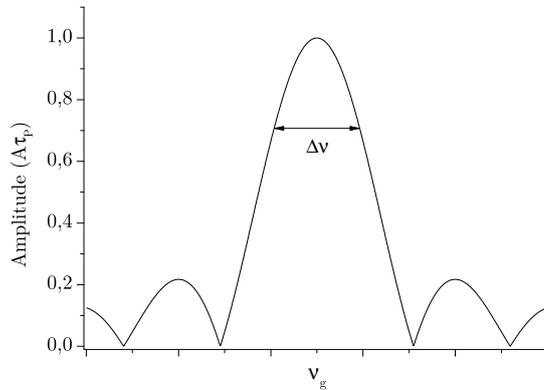


Abbildung 3: Prinzipskizze des Betrags des Frequenzspektrums eines Rechteckpulses.

Die Frequenzbreite  $\Delta\nu$  [siehe Abbildung 3] bezeichnet die „Unschärfe“ im Frequenzraum; sie liegt auf der Höhe  $\frac{1}{\sqrt{2}} A\tau_P$ , da dort die Leistung des Signal auf die Hälfte abgefallen ist. Mit dieser Notation ergibt sich

$$\tau_P \Delta\nu \approx 0,885\,892\,941 . \tag{29}$$

### 3 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Versuchsaufbau ist prinzipiell in folgender Skizze dargestellt.

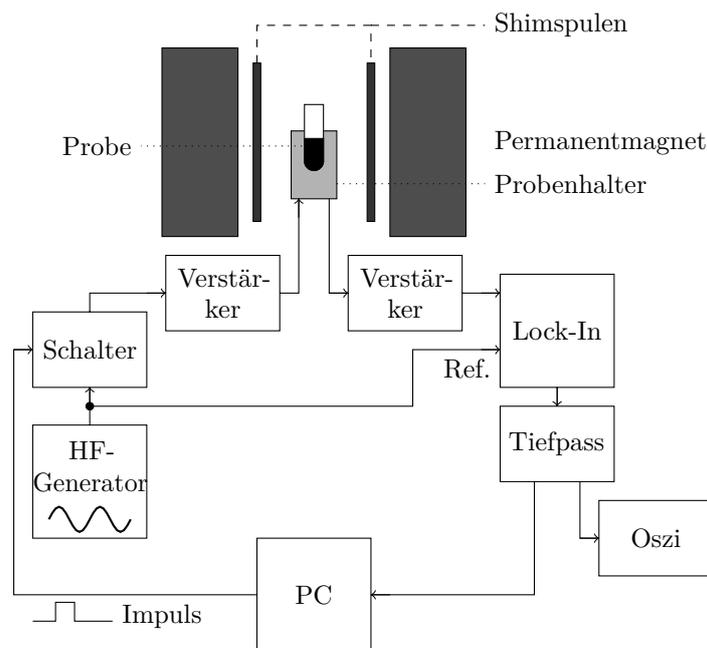


Abbildung 4: Prinzipskizze des Aufbaus mit den wichtigsten Komponenten.

Als Frequenzgenerator diente ein *Hameg HM8134-3*; als Oszi ein *Tektronix TDS 220*. Zur Kommunikation mit dem PC diente ein AD-Wandler von *National Instruments*.

Alle anderen hier dargestellten Komponenten waren [bis auf den PC] Anfertigungen der Universität speziell für diesen Versuch.

Das Magnetfeld des Permanentmagneten wurde während des Versuches zu  $B_0 = 0,587\,774\text{ T} \pm 0,000\,025\text{ T}$  bestimmt; das eingestrahlte zu  $B_1 = 214\,\mu\text{T} \pm 12\,\mu\text{T}$ .

Das Layout des LabView-Kontroll-Programms am Computer sah wie folgt aus:

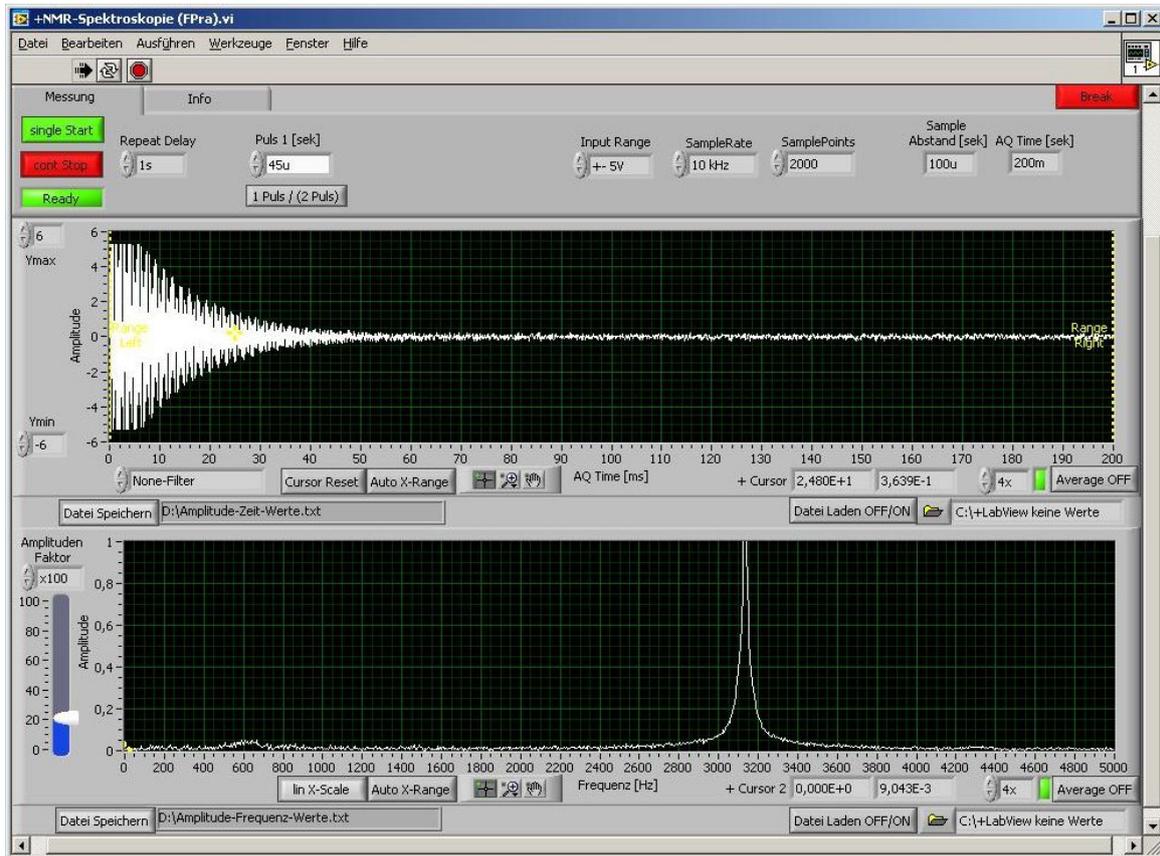


Abbildung 5: LabView-Programm-Interface.

Ganz oben befanden sich die einstellbaren Parameter [RepeatDelay, Pulsdauer  $\tau_P$ , InputRange, SampleRate  $f_{\text{Abtast}}$  und SamplePoints  $\#_{SP}$ ], darunter wurde der Signalverlauf im Zeitbereich und ganz unten im Frequenzbereich dargestellt.

Das Speichern von Zeit- und Frequenzverlauf erfolgte dabei separat durch die Knöpfe unter den jeweiligen Graphen.

Die Durchführung erfolgte den Aufgaben entsprechend.

## 4 Messergebnisse

Impuls-Bandbreite-Produkt des mit dem Puls multiplizierten Hochfrequenzsignals

$$\Delta\nu \Delta\tau_{\text{Puls}} = 0,885 \pm 0,002 \quad .$$

Kurz- und Langzeitstabilität des NMR-Aufbaus

$$-0,4 \text{ Hz s}^{-1} \pm 0,2 \text{ Hz s}^{-1} \quad .$$

Magnetfeldstärke des Permanentmagneten

$$B_0 = 0,587774 \text{ T} \pm 0,000025 \text{ T} \quad .$$

Magnetfeldstärke des eingestrahlten Feldes

$$B_1 = 214 \mu\text{T} \pm 12 \mu\text{T} \quad .$$

Auflösungsvermögen:

Tabelle 1: Auflösungsvermögen des NMR-Aufbaus

		Shim	
		aus	an
Rotation	an	39 000	5 233 000
	aus	31 000	781 000

Longitudinale und transversale Relaxationszeit der  $^1\text{H}$  von Wasser:

$$T_1 = 1,861 \text{ s} \pm 0,009 \text{ s}^1 \quad , \quad T_2 = 199 \text{ ms} \pm 20 \text{ ms} \quad .$$

Alkoholgehalt des Getränks:

$$30,9\% \pm 2,0\% \quad .$$

Flüssigkeit 2 :

Methanol .

<sup>1</sup>Vergleiche Diskussion Seite 22.

## 5 Diskussion

Das Verstehen des Signalweges dauerte, wie bei vielen anderen Versuchen auch, gefühlt sehr lange. Jedoch ist das Verständnis des Versuchsaufbaus notwendig, um sinnvoll Parameter einstellen zu können; dieser Aufwand also nötig.

Als wesentlich anders als erwartet, stellte sich dabei jedoch nur der zeitliche Abstand zweier Pulse des PC's heraus, da dieser nicht dem im Programm eingestellten RepeatDelay entsprach. Dieser Parameter stellte nur die Zeit zwischen Auswertungsende des Programms [Daten verarbeiten und speichern] und dem nächsten Puls dar; für  $\#_{SP} = 2000$  dauerte die Auswertung circa 0,8s.

Eine der ersten Aufnahmen wies dabei folgenden Verlauf auf:

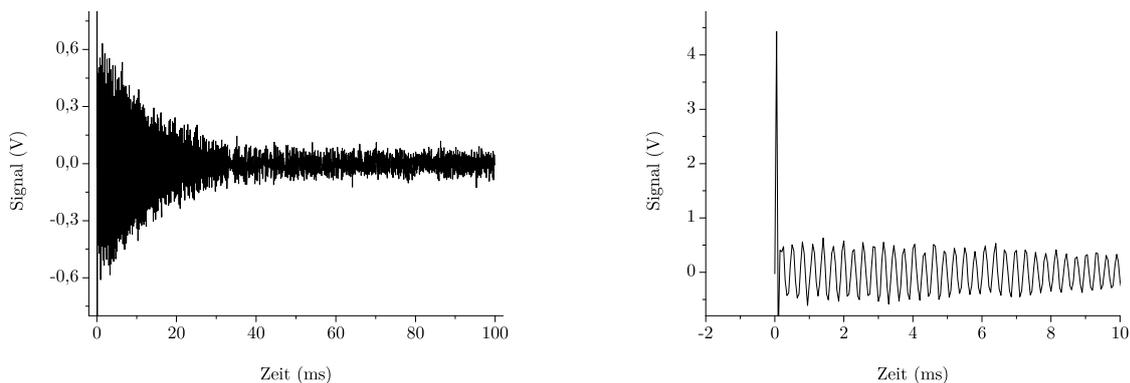


Abbildung 6: Typischer Zeitverlauf eines Messsignals [links, rechts ein Ausschnitt].

Man erkennt den Überschwinger bei 0 aufgrund des Impulses. Um dessen Effekt im Frequenzspektrum zu verdeutlichen, sind im Folgenden das Frequenzspektrum sowohl mit als auch ohne diesen Puls dargestellt.

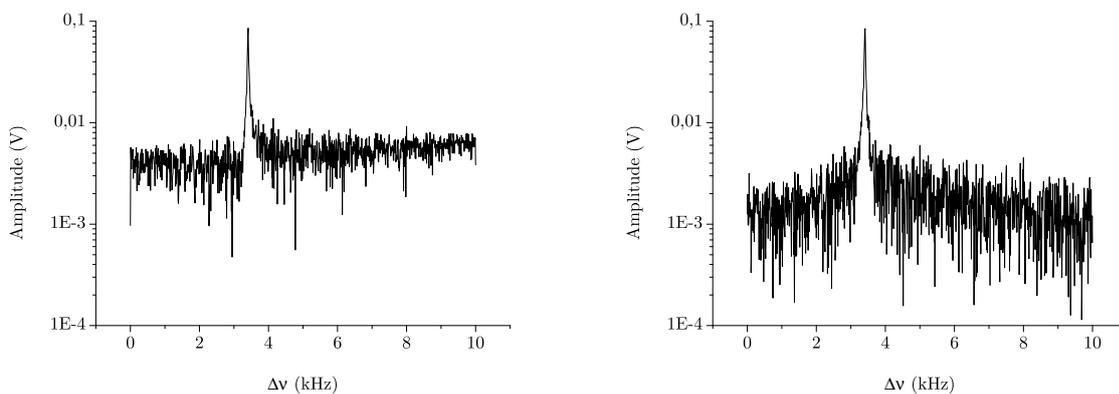


Abbildung 7: Das Frequenzspektrum zu Abbildung 6 [links mit Puls, rechts ohne Puls].

Man erkennt, dass das Rauschen vor allem zu niedrigen Frequenzen hin um eine halbe Größenordnung kleiner ist, filtert man den Impuls aus dem Signal heraus.

Passte man jedoch die Parameter des Aufbaus an die jeweilige Messung an, war der Einfluss des Pulses nicht mehr so stark und im Frequenzspektrum vernachlässigbar.

Da man das echte Signal aufnimmt, kann man mittels Fourier-Transformation auch Informationen über die Phasen der einzelnen Frequenzanteile zueinander erhalten. Dies ist im Folgenden exemplarisch einmal dargestellt.

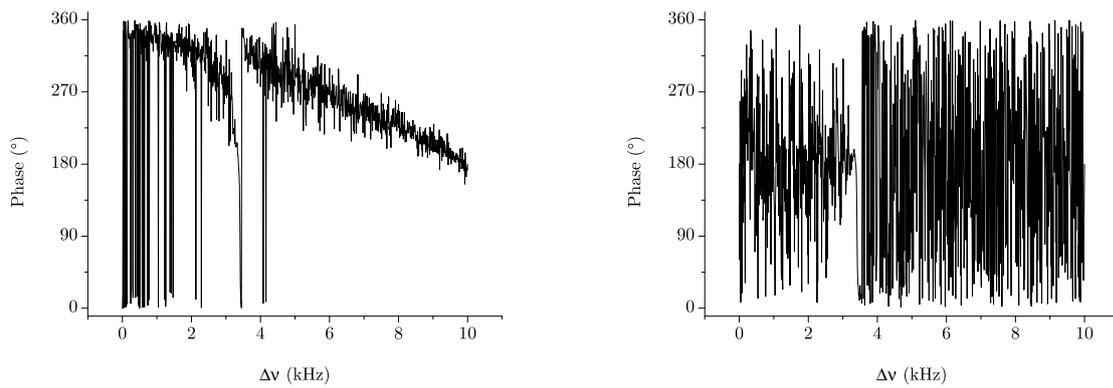


Abbildung 8: Die Phasen der Frequenzkomponenten zu Abbildung 6 [links mit Puls, rechts ohne Puls].

Dabei scheint im linken Phasen-Spektrum, wo der Impuls nicht abgeschnitten wurde, eine relativ lineare Phasenbeziehung zwischen den einzelnen zu bestehen; wobei bei der Resonanzfrequenz ein Sprung auftritt. Im gefilterten Phasen-Spektrum sieht man jedoch, dass die Phasen [außer beim Resonanzsignal] beliebig verteilt sind. Dies ist charakteristisch für das elektronische Rauschen außerhalb des Resonanzpeaks. Der potentiell physikalische Zusammenhang der Phasen im ungefilterten Spektrum ist also allein dem dominanten Anfangspeak geschuldet.

Die nahezu lineare Phasendispersion beim Resonanzsignal lässt auf einen kohärenten Prozess im Experiment schließen; dies erscheint auch sinnvoll, da die Kerne von einer [nahezu] harmonischen Störung angeregt wurden und anschließend ähnlich relaxieren sollten.

Sowohl die Frequenzauflösung  $\Delta\nu$  als auch die maximal auflösbare Frequenz  $\nu_{\max}$  ergaben sich im Experiment analog Formeln (25) und (26).

War die Referenzfrequenz  $f_{\text{Puls}}$  jedoch falsch gewählt, so war die Larmor-Frequenz, also die Resonanzfrequenz des Experiments, zu weit von der Referenz entfernt und entsprechend nicht auflösbar. Dieses Signal verschwand bei einer solchen Unterabtastung jedoch nicht, sondern wurde in das Messintervall zurück „gespiegelt“; d.h. war zum Beispiel die Referenzfrequenz  $f_{\text{Puls}} = 25,032 \text{ MHz}$ , die Abtastfrequenz  $f_{\text{Abtast}} = 20 \text{ kHz}$  [ $\Rightarrow \nu_{\max} = 10 \text{ kHz}$ ] und die Larmor-Frequenz  $\nu_L = 25,0205 \text{ MHz}$  [vgl. rote, gestrichelte Kurve in Abbildung 9], so wurde der Peak im Spektrum bei ca.  $8,5 \text{ kHz}$  angezeigt [denn  $\nu_{\max} - [(25,032 \text{ MHz} - 25,0205 \text{ MHz}) \bmod \nu_{\max}] = 8,5 \text{ kHz}$  ].

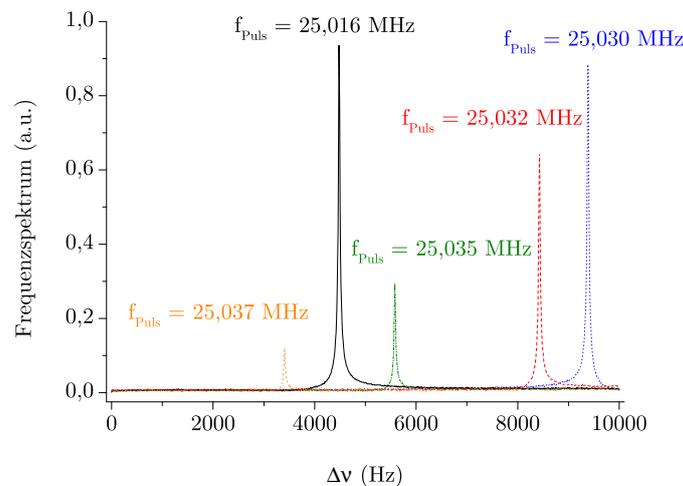


Abbildung 9: Gemessene Frequenzspektren mit Referenzfrequenzen  $f_{\text{Puls}}$  zu weit entfernt von der Larmorfrequenz  $\nu_L$ .

Je größer hier also die Referenzfrequenz  $f_{\text{Puls}}$ , desto weiter wandert der Peak im Spektrum nach links; bis er wieder bei 0 Hz gespiegelt wird.

Am Abfall der Amplituden der Peaks erkennt man außerdem sehr gut die Übertragungsfunktion des dem Lock-In nachgeschalteten Tief-Pass', welcher für diese Messungen auf 10 kHz Halbwertsbreite eingestellt war.

Das Impuls-Bandbreite-Produkt einzig der Multiplikation eines Rechteck-Puls' der Länge  $\tau_P$  mit einem Signal der Frequenz 25,120 MHz lieferte nach Messung gemäß obiger Aufgabenstellung [MA4 auf Seite 1] Spektren, die typischerweise wie Abbildung 10 aussahen.

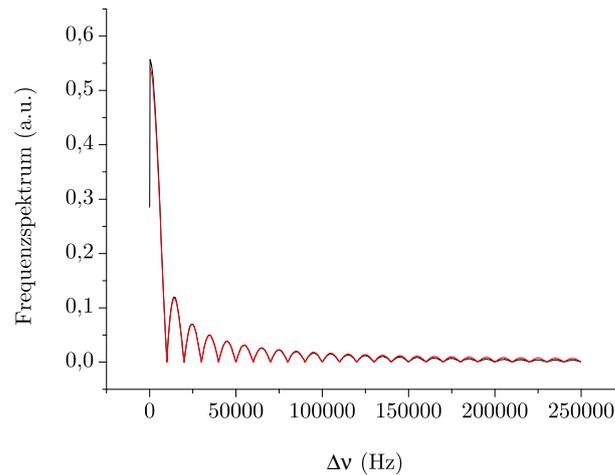


Abbildung 10: Spektrum eines  $\tau_P = 100 \mu\text{s}$ -Pulses der Frequenz  $f_{\text{Puls}} = 25,120 \text{ MHz}$  mittels Lock-In und Phasenschieber relativ zu  $f_{\text{Puls}}$  gemessen [Messung und Fit].

Aus einem Fit jeder Messung bestimmte Werte für das Impulsdauer-Bandbreite-Produkt sind in folgender Abbildung aufgetragen:

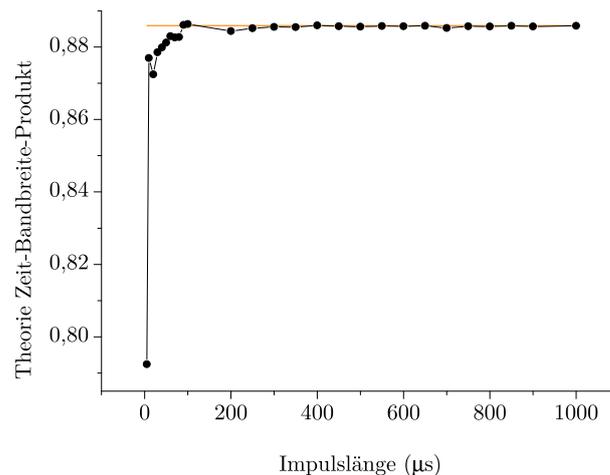


Abbildung 11: Gemessene Werte des Impuls-Bandbreite-Produkts.

Wie zu sehen, sind die Messungen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Theoriewert von  $0,885892941$  [vgl. Formel (29) auf Seite 9].

Die Abweichungen zu kleinen Impulsdauern  $\tau_P$  führen wir sowohl auf Ungenauigkeiten bei der Impulserzeugung

zurück, als auch auf unsere noch nicht optimale Auswertung. Um die Auswertung genauer machen zu können, hätten wir die Abtastfrequenz bei kleinen  $\tau_P$  erniedrigen oder die Samplezahl  $\#_{SP}$  erhöhen müssen [was nicht möglich war], um für den Fit möglichst viele der charakteristischen Nullstellen zu haben. Dies ist uns jedoch erst bei der Auswertung aufgefallen.

Die Messungen der Zeitstabilität des Signals lieferten einen sehr linearen Zusammenhang. Über nur 10 min gemessen ergab sich am zweiten Versuchstag folgender Verlauf:

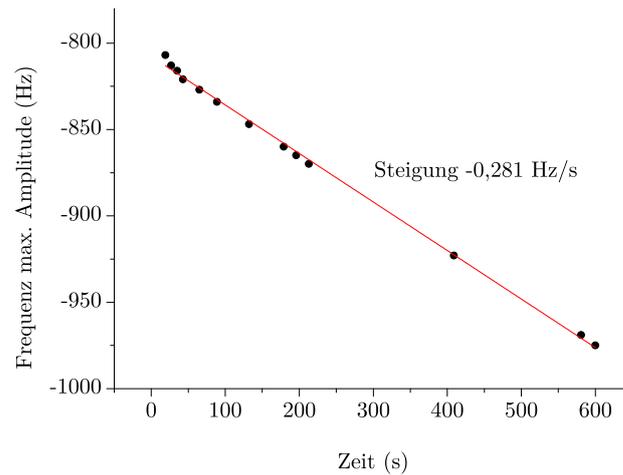


Abbildung 12: Kurzzeitstabilität der Messung.

Messungen über jeweils einen gesamten Praktikumstag lieferten:

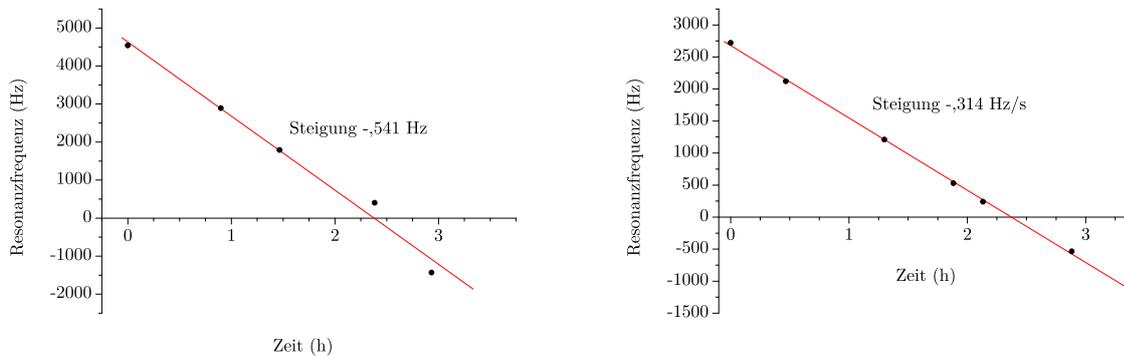


Abbildung 13: Messungen der Langzeitstabilität am dritten [links] bzw. vierten [rechts] Versuchstag.

Diesen Verlauf führen wir auf die Erwärmung des Permanentmagneten zurück, welcher somit sein  $B_0$ -Feld und entsprechend die Larmor-Frequenz der  $^1H$ -Protonen verkleinerte.

Die relativ großen Unterschiede in der Steigung führen wir auf unterschiedliche Anfangsbedingungen zurück: So war der Permanentmagnet am dritten Tag wahrscheinlich noch kälter, da der Raum und die Geräte fast eine Woche nicht benutzt worden waren, als am vierten. Durch die dann größeren Temperaturdifferenzen fand auch ein schnellerer -ausgleich statt.

Aufgrund der je Versuchstag doch recht unterschiedlichen  $B_0$ -Felder ist ersichtlich, dass für absolute Messungen eine Referenzmessung nötig war. Somit ist eine Spektrenakkumulation, möchte man eine Auflösung von unter 1 Hz erzielen, nicht einfach möglich; verringert man jedoch die Auflösung, so ist auch ohne Korrektur über einige Se-

kunden eine Akkumulation möglich. Man muss also einen Kompromiss zwischen Amplitude und Auflösung finden.

Die Abhängigkeit der FID-Amplitude von der Dauer des Hochfrequenz-Pulses ergab folgende Verläufe:

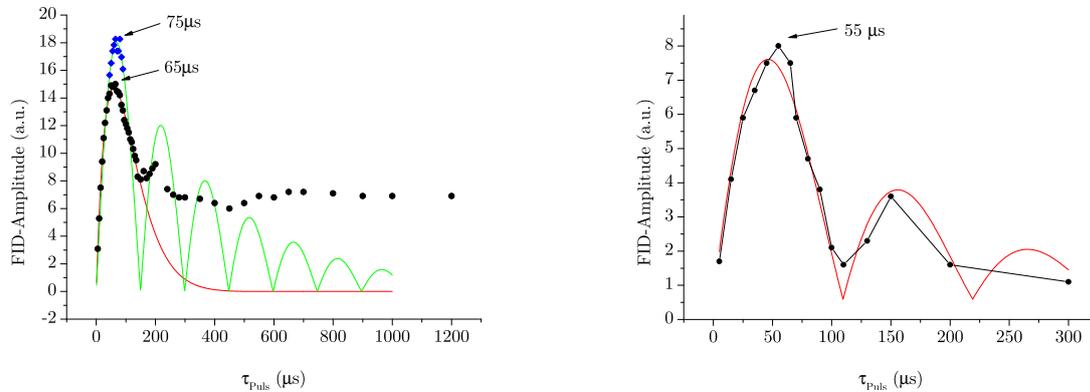


Abbildung 14: FID-Amplituden über Impulsdauern [links: Shim an, Rotation aus; rechts: Shim an, Rotation an].

Man erkennt, dass ohne Rotation [Abbildung 14 links] die Impulsdauer maximaler Amplitude mit  $65 \mu\text{s}$  bzw.  $75 \mu\text{s}$  größer ist, als die  $55 \mu\text{s}$  mit Rotation [Abbildung 14 rechts].

Mit Rotation erkennt man die recht gute Übereinstimmung mit einem exponentiell gedämpften Betrag eines Sinus'; dies ist in erster Näherung in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen, da der Drehwinkel der Magnetisierung im mit der Larmor-Frequenz mitrotierenden System proportional der Impulsdauer ist, die Projektion auf die  $x'-y'$ -Ebene [also auch  $x-y$ -Ebene] somit proportional  $\sin(\gamma B_1 \tau_{\text{Puls}})$  ist. Aufgrund der Dephasierung der einzelnen Spins ist außerdem eine exponentielle Abnahme der Amplitude des Sinusverlaufs zu erwarten. Dass wir hier nur den Betrag messen konnten, ist dem Messaufbau geschuldet.

Auch ohne Rotation erkennt man einen ähnlichen Verlauf, wobei der Fit an 10 Punkten [◆] und die Extrapolation [—] zugegebenermaßen etwas gewagt ist. Im Gegensatz zu dieser Aufnahme betrug das RepeatDelay bei dem anderen Graphen ohne Rotation [●] nicht jeweils mehr als 20 s, sondern nur 2 s. Dies ist zu kurz, als dass sich wieder alle Spins an  $B_0$  ausrichten könnten. Daher sind die Spins nach der ersten Messung beliebig im Raum orientiert und werden durch die weiteren Pulse auch wieder relativ beliebig umorientiert [der Drehwinkel ist immer  $\theta = \gamma B_1 \tau_{\text{Puls}}$ , jedoch ist der Endwinkel genauso beliebig, wie der Anfangswinkel der einzelnen Spins], so dass wir für große  $\tau_{\text{Puls}}$  einen Mittelwert statistisch verteilter Quermagnetisierungen gemessen haben.

Dass die Relaxationszeit mit einem RepeatDelay von 2 s zu klein ist, konnten wir jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht wissen, da wir erst ganz am Ende des Versuchs die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  zu  $1,861 \text{ s} \pm 0,009 \text{ s}$  bestimmt haben.

Dies sieht man auch sehr gut an dem Fit [—], welcher sehr stark gedämpft ist. Dieser Fit wurde dabei nur an dem ersten erkennbaren Peak gefittet.

Da ohne Rotation  $B_0$ -Inhomogenitäten das Signal gestört haben, haben wir aus der Messung mit Shim und Rotation der Probe das Magnetfeld  $B_1$  zu  $214 \mu\text{T} \pm 12 \mu\text{T}$  bestimmt.

Die FID-Amplitude über dem Delay zwischen zwei Pulsen [von Anfang des einen zum Anfang des nächsten Pulses] ergab folgenden Verlauf:

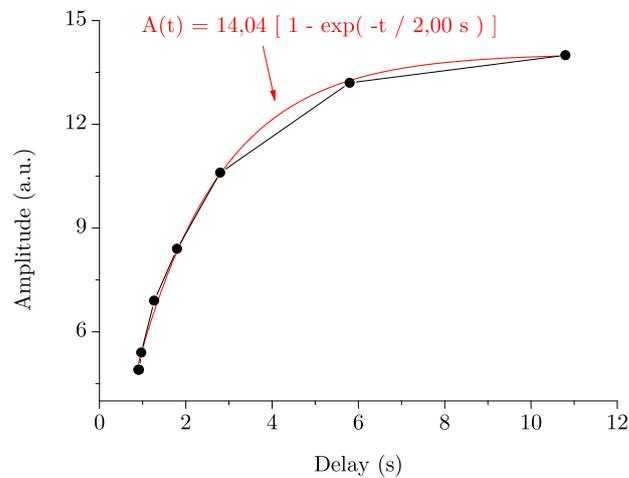


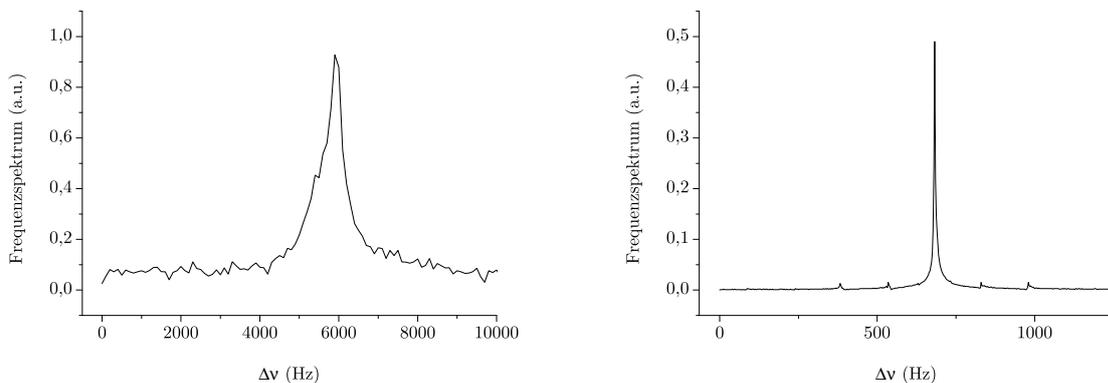
Abbildung 15: FID-Amplitude in Abhängigkeit des Delays zweier Pulse [mit Shim, ohne Rotation].

Zur Messung wurde dabei ein  $65 \mu\text{s}$ -Puls verwendet, welcher zuvor als möglichst optimal gemessen wurde [vgl. Abbildung 14 links].

Man erkennt, dass je länger der Abstand zweier Pulse ist, desto größer das resultierende Signal ist. Der hier ersichtliche  $[1 - e^{-t/T_1^*}]$ -Verlauf ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie von Bloch. Die Zeitkonstante der Steigung sollte dabei in etwa  $T_1$  entsprechen; die hier bestimmten  $2,00 \text{ s}$  stellen also einen ersten Anhaltswert für  $T_1$  dar.

Die „optimale“ Experimentwiederholzeit beträgt also etwa  $10 \text{ s}$ ; je größer jedoch, desto größer wird das Signal.

Um den Einfluss von Shim und Probenrotation auf die Messung zu untersuchen wurden in jeder möglichen Kombination Spektren des  $^1\text{H}$ -Protons von Wasser aufgenommen [siehe Abbildung 16].



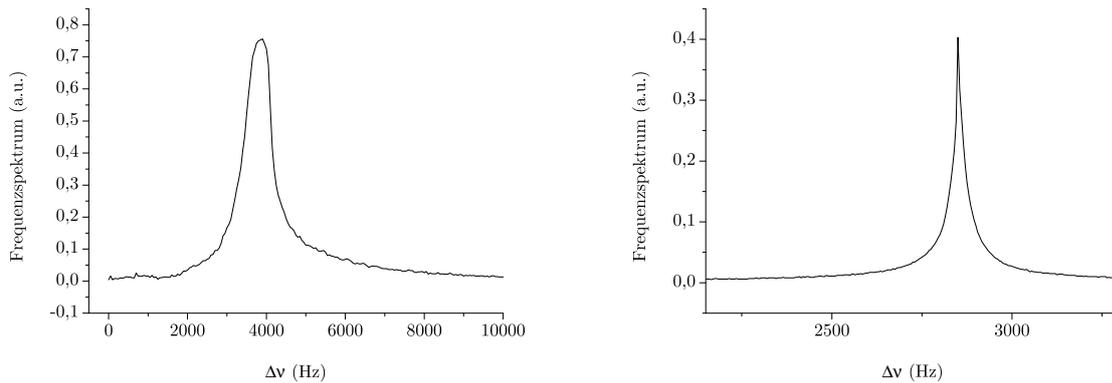


Abbildung 16: Das gleiche  $^1\text{H}$ -Spektrum aufgenommen ohne [links], mit [rechts] Shim und mit [oben], ohne [unten] Rotation der Probe. [Man beachte die unterschiedliche Skalierung der  $\Delta\nu$ -Achsen!]

Um aus dem subjektiven Eindruck einer Auflösungssteigerung durch Magnetfeldhomogenisierung mittels Shim und/oder Rotation der Probe eine quantitative Größe zu machen, ist im Folgenden das zu den Graphen gehörende Auflösungsvermögen  $AV = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$  wiedergegeben [ $\Delta\lambda$  ist die FWHM der Peaks aufgetragen über  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ].

Tabelle 2: Auflösungsvermögen des NMR-Aufbaus

		Shim	
		aus	an
Rotation	an	39 000	5 233 000
	aus	31 000	781 000

Vollkommen ohne magnetfeld-homogenisierende Maßnahmen ist der Resonanzpeak relativ breit und gaußförmig. Der Shim einzeln macht einen Unterschied in der Auflösung um etwa einen Faktor 20; die Kurve ist nun eine Lorentz-Kurve.

Mittels Rotation der Probe allein erzielt man demgegenüber nahezu keinen Effekt; der Peak wird jedoch schon schmäler als der ursprüngliche Gauß und somit „lorentz-förmiger“. Zusätzlich erhält man jedoch auch mehrere kleine Nebenpeaks, deren Ursprung erst durch Verwendung von Shim und Rotation klar wird.

Mittels Shim und Rotation erzielten wir ein etwa 170-mal so großes Auflösungsvermögen wie ganz ohne. Auch hier traten äquidistant Nebenpeaks auf, deren Ursprung in der Phasenmodulation des Referenzsignals aufgrund der Rotation der Probe liegt.

Es ergibt sich hieraus  $B_0$  zu  $0,587774\text{ T} \pm 0,000025\text{ T}$ .

Dies ist jedoch nur ein temporär gültiger Wert, da, wie bei der Kontrolle der Kurz- und Langzeitstabilität des Aufbaus auf Seite 15 gesehen, die Temperatur des Permanentmagneten und somit dessen  $B_0$ -Feld sich linear ändert.

Die oben bestimmte Änderungsrate der Resonanzfrequenz von  $-0,4\text{ Hz s}^{-1} \pm 0,2\text{ Hz s}^{-1}$  entspricht dabei einer  $B_0$ -Feld-Änderung von  $-9,4\text{ nT s}^{-1} \pm 4,7\text{ nT s}^{-1}$ .

Um den Einfluss der Phasenmodulation auf die Nebenpeaks zu zeigen, haben wir 2 Spektren bei einmal 60 kPa am Druckminderer des Rotationsantriebs und einmal 120 kPa aufgenommen:

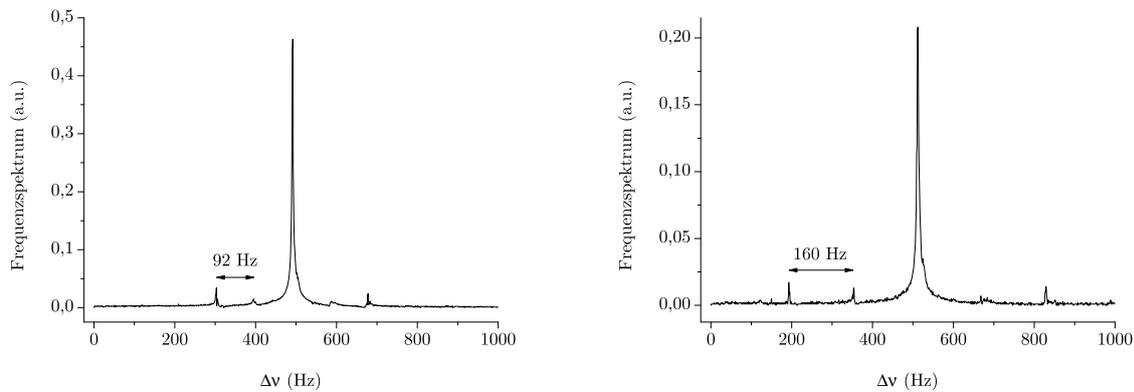


Abbildung 17:  $^1\text{H}$ -Spektren von Wasser bei unterschiedlicher Rotation mit Shim [links 60 kPa, rechts 120 kPa zum Antrieb].

Man erkennt, dass die Rotationsfrequenz nicht ganz linear der Kraft des antreibenden Luftstroms ist; bei größeren Geschwindigkeiten wird Luftreibung stark zunehmen.

Die Nebenpeaks sind jedoch proportional der Rotationsgeschwindigkeit verschoben und die Phasenmodulation unseres Signals eindeutig als Ursache der Nebenpeaks identifizierbar.

Für die nun folgenden Messungen von absoluten Larmorfrequenzen war der Fehler der Messapparatur aufgrund der  $B_0$ -Feld-Änderungen zu groß und musste mittels einer Referenzprobe eliminiert werden. Dazu benutzten wir Tetramethylsilan [TMS,  $[\text{CH}_3]_4\text{Si}$ ], dessen Spektrum zur Referenz der Ethanol-Messung in Abbildung 18 dargestellt ist.

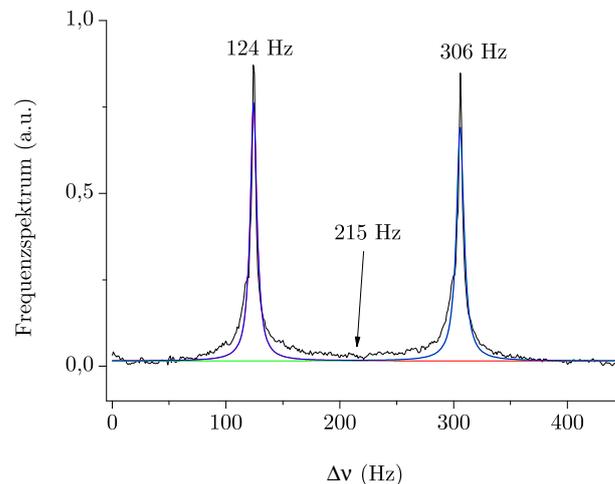


Abbildung 18: TMS-Spektrum.

Laut [2] sollte TMS jedoch „12 äquivalente, stark abgeschirmte Protonen“ [[2], Seite 24] enthalten und somit „nur ein scharfes [...] Resonanzsignal“ [ebenda] aufweisen. Dies war hier offensichtlich nicht der Fall.

Auf dem TMS-Röhrchen stand dabei „Referenz 12%  $[\text{CH}_3]_4\text{Si}$ “, was für den 2. Peak noch das Lösungsmittel übrig lässt.

Zur Korrektur haben wir deshalb die Mitte beider Peaks verwendet. Zum Vergleich der  $\delta$ -Werte mit der Literatur

wäre eine Identifikation der Linien des TMS-Spektrums nötig!

Die Messung eines Ethanol-Spektrums mit optimalen Versuchs-Parametern lieferte folgendes Spektrum:

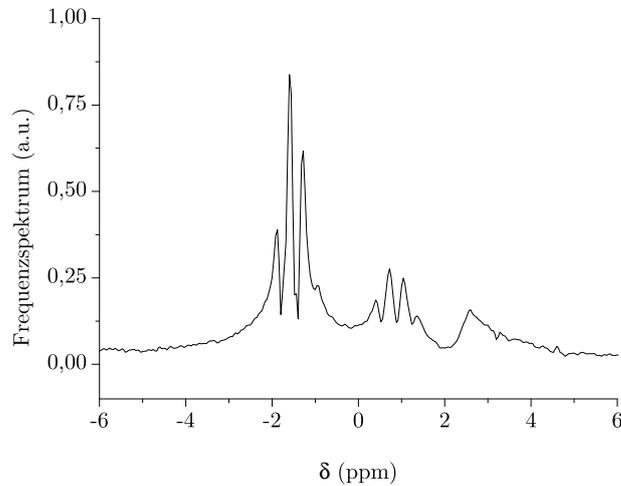


Abbildung 19: Ethanol-NMR-Spektrum.

Man erkennt ganz links das 3-fach aufgespaltene Resonanzsignal der Protonen der  $CH_3$ -Gruppen, rechts davon das 4-fach aufgespaltene Resonanzsignal der Protonen der  $CH_2$ -Gruppen und ganz rechts das unaufgespaltene Resonanzsignal der Protonen der  $OH$ -Gruppen.

Das Verhältnis der Flächen unter den 3 Peak-Gruppen ist von links nach rechts  $3,6 : 1,5 : 1$  und entspricht in etwa dem erwarteten von  $3 : 2 : 1$ . Die Abweichungen lassen sich einerseits durch die Schwierigkeiten der Integrationsgrenzwahl während der Auswertung, andererseits durch das mit 2 s zu klein gewählte Delay zwischen einzelnen Messungen, welches die verschieden schnell relaxierenden Protonen der verschiedenen Gruppen noch signifikant unterschiedlich stark abschwächt, erklären.

Der Abstand der Mitten der Peak-Gruppen Betrag von  $CH_3$  zu  $CH_2$  etwa 62 Hz und von  $CH_2$  zu  $OH$  etwa 43 Hz bei einer Messfrequenz von  $f_{\text{Puls}} = 25,023$  MHz. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

Die Messung zweier weiter Proben ist in Abbildung 20 dargestellt.

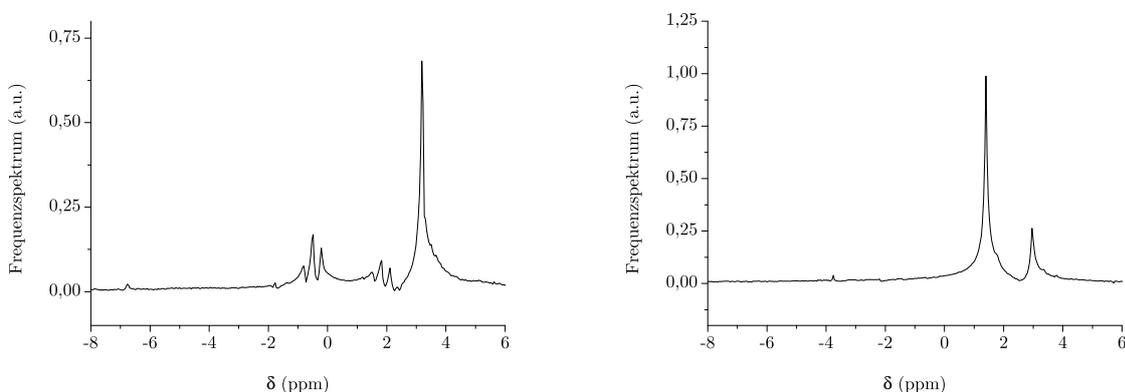


Abbildung 20: NMR-Spektren eines alkoholischen Getränks [links] und einer unbekanntem Flüssigkeit [rechts].

Aus dem Vergleich der Intensitäten der einzelnen Peak-Gruppen des alkoholischen Getränks lässt sich die Ethanol-Konzentration zu  $30,9\% \pm 2,0\%$  bestimmen.

Dies ist eine realistische, jedoch relativ hohe Konzentration; in Anbetracht dieses Experimentes jedoch eine naheliegende Wahl: Höhere Konzentrationen sind einfacher nachzuweisen.

Das Spektrum der unbekanntes Flüssigkeit weist einen relativ schwachen Peak mit ca. 23,2% der Fläche unter dem gesamten Graphen bei dem  $\delta$ -Wert der vorherigen *OH*-Gruppen auf und einen relativ großen mit ca. 76,8% der Fläche unter dem gesamten Graphen links davon; das Verhältnis ist also etwa 1 : 3,3. Keiner der beiden Peaks ist dabei aufgespalten [im Rahmen der Messgenauigkeit].

Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass es sich um Methanol handelt.

Auch die subjektiv beobachteten Eigenschaften der Probe stimmen mit dieser Vermutung: sie war flüssig und durchsichtig. Jedoch schien sie langsamer in dem Probenröhrchen zu fließen als Ethanol; dies dürfte nicht sein, da  $\eta_{\text{Ethanol}} = 1,2 \text{ mPa s}$  [4] >  $\eta_{\text{Methanol}} = 0,54 \text{ mPa s}$  [5] [bei 20 °C]; wahrscheinlich war der subjektive Eindruck falsch.

Die Messung von Spin-Echos lieferte folgenden Zeitverlauf:

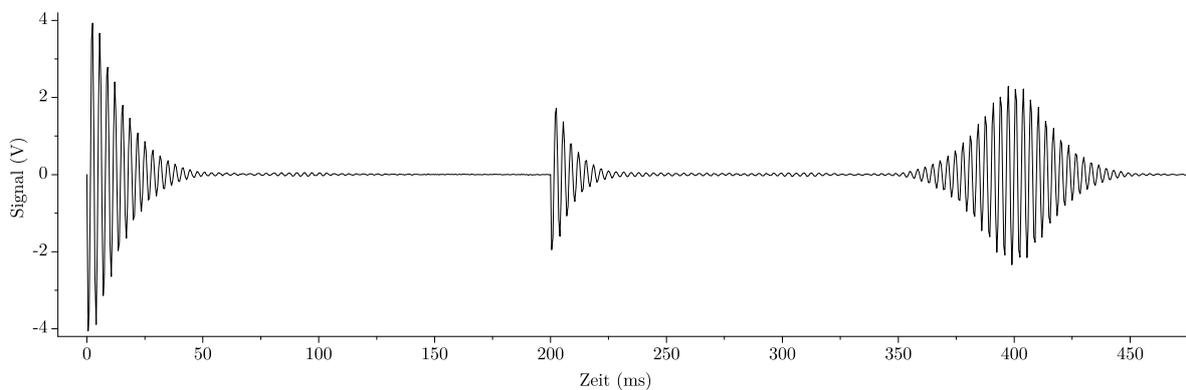


Abbildung 21: Typisches Spin-Echo-Signal [Shim an, Rotation aus,  $\tau_{\text{Puls 1}} = 60 \mu\text{s}$ ,  $\tau_{\text{Puls 2}} = 120 \mu\text{s}$ ,  $f_{\text{Puls}} = 25,0237 \text{ MHz}$ , Delay zwischen Puls 1 und Puls 2 200 ms].

Man sieht auch beim 2. Puls einen FID; dieser ist jedoch ungewollt und verringert nur unser Echo-Signal.

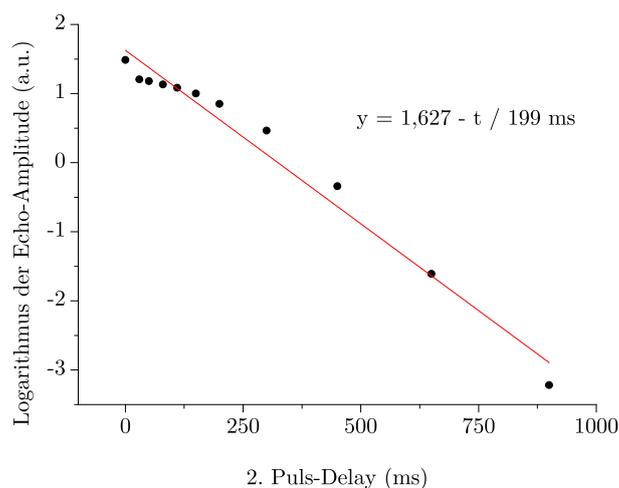


Abbildung 22: Echo-Amplitude [logarithmisch] über dem Delay des 2. Pulses [Shim an, Rotation aus,  $\tau_{\text{Puls 1}} = 60 \mu\text{s}$ ,  $\tau_{\text{Puls 2}} = 120 \mu\text{s}$ ,  $f_{\text{Puls}} = 25,0237 \text{ MHz}$ ].

Da es mit der vorhandenen Software nur möglich war, einen Puls zusätzlich zum ersten zu erzeugen, haben wir

zur Bestimmung von  $T_2$  mehrere Messungen mit verschiedenen Delays von Puls 2 zu Puls 1 aufgenommen. Dies lieferte den Zusammenhang, der in Abbildung 22 dargestellt ist.

Was der zeitliche Abstand der 2 Pulse zu klein, so interferierten der FID des ersten Pulses, der FID des 2. Pulses und das Spin-Echo; daher ist die Amplitude für kleine Delays kleiner als erwartet.

Der Messpunkt bei einem Delay des 2. Pulses von 0s ist dabei gleich der Amplitude des ersten FID und somit als unverfälscht durch obigen Effekt anzusehen.

Aus dem Fit ergibt sich  $T_2 = 199 \text{ ms} \pm 20 \text{ ms}$ .

Die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  mittels des Inversion-Recovery-Experiments lieferte Folgendes:

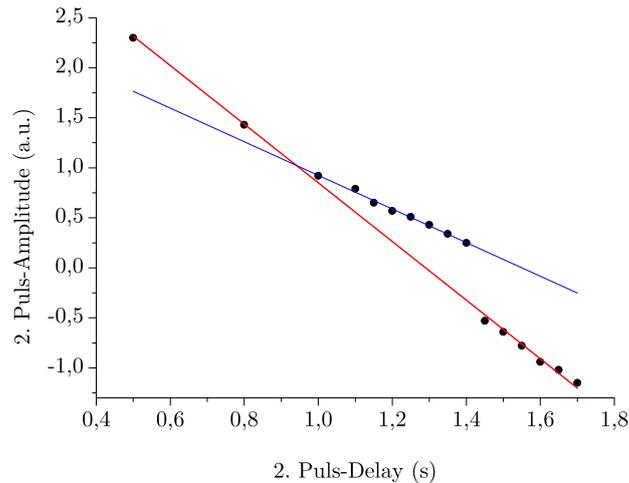


Abbildung 23: Amplitude des 2. Pulses beim Inversion-Recovery-Experiment [Shim an, Rotation aus,  $\tau_{\text{Puls 1}} = 130 \mu\text{s}$ ,  $\tau_{\text{Puls 2}} = 65 \mu\text{s}$ ,  $f_{\text{Puls}} = 25,0222 \text{ MHz}$ ].

Wie man sieht, scheinen sich zwei verschiedene Verläufe ergeben zu haben. Mittels des **einen Fits** ermittelt man  $T_1 = 1,861 \text{ s} \pm 0,009 \text{ s}$ ; mittels des **anderen**  $T_1 = 2,237 \text{ s} \pm 0,015 \text{ s}$ .

Da während der Messung aufgrund der Instabilität der Larmorfrequenz das Signal gegen unsere Referenzfrequenz gelaufen ist und somit unser Signal im Zeitbereich unabhängig von dieser Messung nahe Null lag, vermuten wir, dass der **steilere** Graph zutreffend ist.

Unabhängig davon liegen jedoch beide Ergebnisse nahe der ersten Abschätzung von  $T_1 \approx 2,00 \text{ s}$  aus der Messung der FID-Amplitude in Abhängigkeit des Abstands zweier Messungen auf Seite 17.

## 6 Zusammenfassung

Mittels dieses relativ einfachen Versuchsaufbaus konnten eindrucksvoll gut aufgelöste Resonanzspektren beliebiger Proben aufgenommen werden. Aufgrund der einfachen Nachweis- und Interpretierbarkeit von  $^1\text{H}$ -Spektren wurden vorwiegend solche verwendet; die Peak-Gruppen im Ethanol-Spektrum liefern jedoch einen ersten Eindruck von der potentiellen Komplexität dieser Analyseverfahren.

Wesentlich zum Verständnis dieses Versuch waren, neben den physikalischen Eigenschaften der Probe, außerdem die Effekte der Fourier-Transformation auf das Signal. Vor allem bezüglich der Lage des Signals relativ zum Referenzsignal [drüber oder drunter] und Aliasing ist bei der Messwertaufnahme Vorsicht geboten.

Zur weiteren Verbesserung der Ergebnisse wäre eine Verfeinerung vor allem der Auswahl der Impulsdauern im LabView-Programm nötig. Jedoch zeigt Abbildung 14 auch hier schon Schwierigkeiten bei der Wahl der richtigen Impulsdauer. Eine bessere Magnetfeldhomogenisierung und gleichzeitige -stabilisierung wären also ebenfalls nötig.

Als erster Einblick in diese vielfältige Analyseverfahren eignet sich dieser Versuch also sehr gut; zu Präzisions-Anwendung jedoch [was hier nicht die Motivation war] wären noch Verbesserungen nötig.

## 7 Literatur

- [1] DIETER MESCHÉDE: *Gerthsen Physik*. Springer, 24. Auflage, September 2010.
- [2] HORST FRIEBOLIN: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie (German Edition)*. Wiley-VCH, 2006.
- [3] JAMES KEELER: *Understanding NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [4] WIKIPEDIA: *Ethanol*, Juni 2014.
- [5] WIKIPEDIA: *Methanol*, Juni 2014.
- [6] WOLFGANG DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*, Band 1. Springer, 2012.

## 8 Anhang

- Handschriftliches Protokoll.