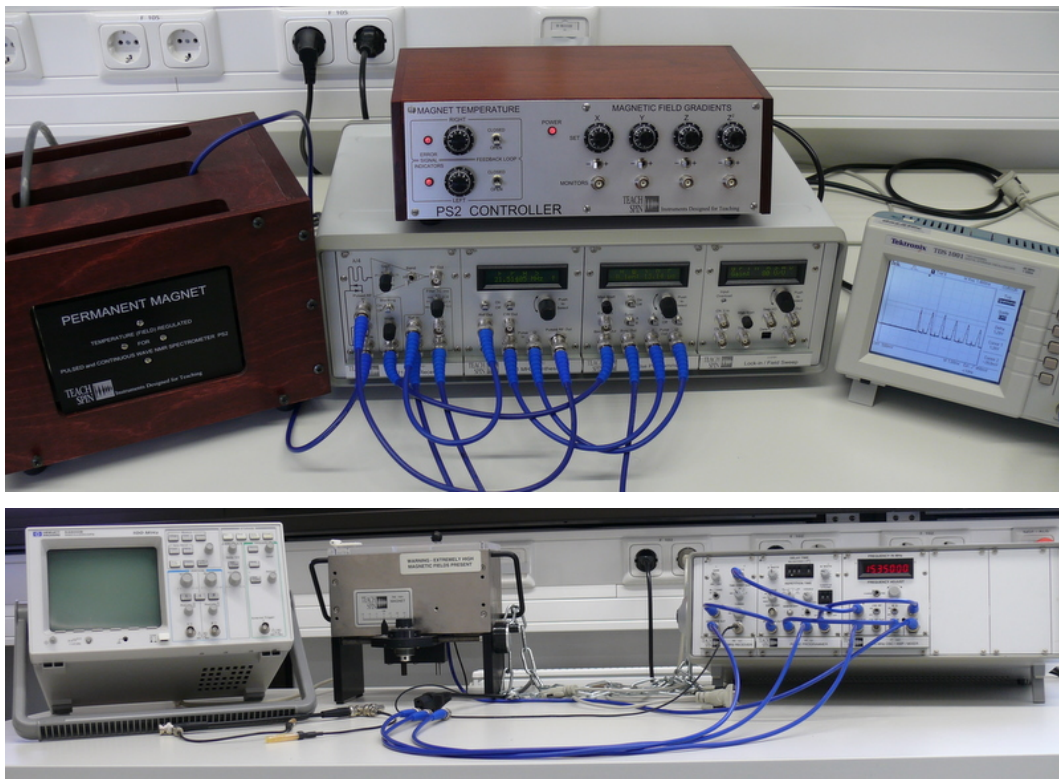


# Physikalisches Praktikum im Bachelor-Studiengang an der RWTH Aachen Versuch: Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

II. Physikalisches Institut, RWTH Aachen

13. März 2013



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>NMR - ein Überblick</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>4</b>
2.1	Spin und magnetisches Moment	4
2.1.1	Quantenmechanische Beschreibung der Spinpräzession	4
2.1.2	Einfache Resonanztheorie	6
2.2	Blochgleichungen	6
2.3	Wechselfelder im rotierenden Bezugssystem	8

<b>3</b>	<b>P-NMR und die Erzeugung von FIDs</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Bestimmung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit</b>	<b>11</b>
4.1	Die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$	11
4.2	Die Spin-Spin-Relaxationszeit $T_2$	13
4.3	Optimierung der Pulsfolge zur Bestimmung von $T_2$	15
4.3.1	Die Carr-Purcell-Pulssequenz	15
4.3.2	Die Meiboom-Gill-Pulssequenz	16
<b>5</b>	<b>Aufbau des Versuchsplatzes</b>	<b>17</b>
<b>6</b>	<b>Versuchsdurchführung und Aufgaben</b>	<b>20</b>
6.1	Vorversuch Leiterschleife	20
6.2	Optimierung der Einstellungen	21
6.3	Bestimmung von $T_1$	22
6.4	Bestimmung von $T_2$	22
<b>7</b>	<b>Verständnisfragen zur Selbstkontrolle</b>	<b>22</b>
<b>8</b>	<b>Protokoll</b>	<b>22</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>23</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Zeeman-Aufspaltung	5
2	Präzession	6
3	Zerlegung des Wechselfeldes	8
4	Effektives Magnetfeld	10
5	$\pi/2$ -Puls	10
6	Free Induction Decay	11
7	Pulsfolge für $T_1$	12
8	Entwicklung der Magnetisierung ( $T_1$ )	12
9	Zeitabhängigkeit der longitudinalen Magnetisierung	13
10	Spinecho	13
11	Entwicklung der Magnetisierung ( $T_2$ )	14
12	Zeitabhängigkeit der transversalen Magnetisierung	14
13	Carr-Purcell-Methode	16
14	Meiboom-Gill-Methode	17
15	Geometrie des Versuchsaufbaus	17
16	Blockschaltbild Spektrometer	18
17	Verstärker	18
18	Pulsgenerator	19
19	Frequenzgenerator	19
20	Leiterschleife	20

## 1 NMR - ein Überblick

Die Anfänge der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. **N**uclear **M**agnetic **R**esonance, kurz NMR) im Bereich der Festkörperphysik gehen auf Edward Purcell und Felix Bloch ins Jahr 1946 zurück.

Durch Platzieren von Proben, im Wesentlichen bestehend aus Kernen mit einem magnetischen Moment, in ein homogenes, statisches Magnetfeld konnten sie durch Einstrahlung und Durchfahren der Frequenz eines senkrecht dazu stehenden elektromagnetischen Feldes das Auftreten von Resonanzen beobachten. Meist dient dabei eine einzige Spule sowohl als Sende- und Empfangsspule. Diese Methode der Spektrumsaufnahme heißt CW-Verfahren (engl. **C**ontinuous **W**ave, kurz CW) und ermöglicht Einblicke in die Struktur komplexer Bindungszustände.

Eine Weiterentwicklung dieses Verfahren stellt die von Erwin Hahn im Jahre 1950 entdeckte gepulste Kernspinresonanzspektroskopie (engl. **P**ulsed-**N**uclear **M**agnetic **R**esonance, kurz P-NMR) dar. Hier werden anstelle der kontinuierlichen Einstrahlung Pulse verwendet. Durch geeignete Wahl von Dauer und Abfolgen dieser Pulse konnten neue Effekte zur Analyse in der Zeitdomäne gefunden und gezielt ausgenutzt werden, wie beispielsweise der *freie Induktionsabfall* (engl. **F**ree **I**nduction **D**ecay, kurz FID) nach einem Puls oder das sogenannte *Spinecho* nach zwei oder mehreren Impulsen. Beide Phänomene werden wir im Kapitel 3 noch ausführlicher kennenlernen. Mittels der Fouriertransformation wird das bei der P-NMR aufgenommene Zeitsignal in ein Spektrum umgewandelt. Vorteil des P-NMR-Verfahrens ist ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis sowie eine wesentlich kürzere Messdauer gegenüber dem CW-Verfahren.

Die heutigen NMR-Spektrometer basieren auf den gleichen Grundprinzipien und sind aus den modernen Laboratorien der Physik und Chemie zur Material- und Strukturcharakterisierung nicht mehr wegzudenken. Die NMR-Technik erlaubt dabei mikroskopische Untersuchungen von Kernen und deren Umfeld. Neben dem Einsatz in der Forschung finden die Konzepte der NMR auch als wichtiges medizinisches Bildgebungsverfahren Anwendung. Um die abschreckend wirkende Bezeichnung 'Nuclear' zu vermeiden werden hier synonym die Begriffe Kernspintomographie oder **M**agnet**r**esonanz**t**omographie (MRT) sowie im Englischen **M**agnetic **R**esonance **I**maging (MRI) verwendet. Wie kommt nun ein solches Abbild, z. B. einer menschlichen Gewebestruktur zustande? Hierzu wird ausgenutzt, dass unterschiedliche Gewebearten verschiedene Relaxations- und Dephasierungszeiten aufweisen. Dies sind typische Zeitkonstanten der Kernspins nach Störung durch einen von außen eingestrahlten elektromagnetischen Puls, vorgestellt in Kapitel 2.2. Werden diese gezielt räumlich vermessen und in ein Kontrastbild übertragen, lassen sich sehr hochauflösende Abbilder, z.B. innerer menschlicher Organe erstellen. Dies geschieht ohne Verwendung von schädlicher Strahlung, was ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Computertomographie (CT) ist. Hier werden mittels Röntgenstrahlung aufgenommene Körperbildausschnitte aus unterschiedlichen Blickwinkeln zu einem dreidimensionalen Bild zusammengesetzt werden.

Unser Versuchsaufbau erlaubt es die grundlegenden Pulstechniken der NMR anzuwenden, dabei gezielt Magnetisierungen, hervorgerufen durch die magnetischen Momente der Kernspins, auszurichten und daraus Relaxations- und Dephasierungszeiten zu bestimmen.

Die im Versuch kennengelernten Konzepte lassen sich in ähnlicher Form auch auf Elektronensysteme übertragen (Elektronenspinresonanz, kurz ESR). Gerade die kontrollierte Ausrichtung, Manipulation und Detektion und das fundamentale Verständnis der Dephasierungs- und Relaxationsmechanismen von Elektronenspins ist Gegenstand aktueller Forschung im Bereich der Quanten- und Spinelektronik in der Festkörperphysik. Zugpferde der Spinelektronik (engl. spin-based electronics oder spintronics) sind hierbei der *Quantencomputer* sowie der *Spintransistor*.

Die vielfältigen Einsatzgebiete der NMR-Techniken gehen, wie angedeutet, weit über diesen Praktikumsversuch hinaus. Für die Grundlagen sei das Buch von C. P. Slichter empfohlen [1]. Es lohnt sich auch, einen Blick auf die Webseiten von Forschungseinrichtungen sowie im medizinischen Bereich auf Kernspintomographieaufnahmen zu werfen. Des Weiteren lassen sich viele kleine Applets zur Veranschaulichung der Pulsfolgen in der NMR finden.

## 2 Theoretischer Hintergrund

Es bietet sich an, den recht einfachen Sachverhalt der Zeemanaufspaltung eines Kernes in einem externen Magnetfeld direkt quantenmechanisch zu behandeln. Der Formalismus in der Dirac-Schreibweise und die Wiederholung einiger Operatoreigenschaften sollen an dieser Stelle allerdings nicht abschrecken oder zu sehr in den Vordergrund rücken: Ziel ist es nachzuvollziehen, wie die Aufspaltung und auch die Spinpräzession quantenmechanisch beschreibbar und zu verstehen sind.

### 2.1 Spin und magnetisches Moment

#### 2.1.1 Quantenmechanische Beschreibung der Spinpräzession

Dazu nutzen wir die Darstellung des Kernspins durch den Vektoroperator

$$\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) \quad (1)$$

dessen Komponenten die Drehimpulsoperatoren für die einzelnen Raumrichtungen x, y und z enthalten. Die z-Richtung sei durch ein anliegendes, konstantes Magnetfeld

$$\mathbf{B} = B_0 \cdot \mathbf{e}_z \quad (2)$$

ausgezeichnet. Die Nukleonen (Protonen und Neutronen), aus denen die Atomkerne bestehen, sind Fermionen und besitzen einen halbzahligen Spin. Wir betrachten nun Kerne, die einen Gesamtspin ungleich Null haben. Insbesondere wollen wir einen Wasserstoffkern, also ein einzelnes Proton, mit Spin- $\frac{1}{2}$  betrachten. Für die Komponente  $\hat{S}_z$  und den Vektoroperator  $\hat{\mathbf{S}}$  gelten die folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\hat{S}_z |\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle, \quad (3)$$

$$\hat{S}_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle, \quad (4)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |\uparrow\rangle = s(s+1) |\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\uparrow\rangle, \quad (5)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |\downarrow\rangle = s(s+1) |\downarrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\downarrow\rangle. \quad (6)$$

Der Kernspin stellt also mit den Energiezuständen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  ein ideales 2-Niveau-System dar. Diese Eigenzustände spannen einen 2D-Hilbertraum auf. Es gilt die Orthonormalität

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0; \quad \langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1; \quad (7)$$

sowie die Vollständigkeitsrelation

$$|\uparrow\rangle \langle \uparrow| + |\downarrow\rangle \langle \downarrow| = \hat{1}. \quad (8)$$

Ein allgemeiner Spin-Operator, z.B.  $\hat{S}_z$ , besitzt damit die Matrixdarstellung

$$\underline{\underline{S}}_z = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | \hat{S}_z | \uparrow \rangle & \langle \uparrow | \hat{S}_z | \downarrow \rangle \\ \langle \downarrow | \hat{S}_z | \uparrow \rangle & \langle \downarrow | \hat{S}_z | \downarrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z. \quad (9)$$

Hierbei wurde die Pauli-Matrix  $\sigma_z$  eingeführt. Entsprechend lässt sich auch durch Einführung von Spin-Stufenoperatoren

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad (10)$$

für die gilt

$$\hat{S}_+ |\uparrow\rangle = 0, \quad \hat{S}_- |\uparrow\rangle = \hbar |\downarrow\rangle, \quad (11)$$

$$\hat{S}_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_- |\downarrow\rangle = 0. \quad (12)$$

schnell zeigen, dass auch  $\underline{S}_x$  und  $\underline{S}_y$  in gleicher Weise mittels Pauli-Matrizen dargestellt werden können:

$$\underline{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad \underline{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad \underline{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z. \quad (13)$$

Oder vektoriell kurz:

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (14)$$

Unter der Annahme, dass der Kern ortsfest und keinem äußeren Potential ausgesetzt ist, lässt sich eine 2D-Schrödingergleichung (die sog. Pauli-Gleichung) formulieren, die sich auf die Wechselwirkung des magnetischen Feldes mit dem Spin reduziert:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |s\rangle = -\frac{1}{2} g\mu_N \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} |s\rangle = -\frac{1}{2} g\mu_N \hat{\sigma}_z B_0 |s\rangle \quad (15)$$

Hierbei bezeichne  $|s\rangle$  den allgemeinen Spinzustand, der sich als Superposition von  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  mit den entsprechenden zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsamplituden  $\alpha_+(t)$  und  $\alpha_-(t)$  zusammensetzt.

$$|s\rangle = \alpha_+(t) |\uparrow\rangle + \alpha_-(t) |\downarrow\rangle \quad (16)$$

$$= a_+ e^{-iE_+ t/\hbar} |\uparrow\rangle + a_- e^{-iE_- t/\hbar} |\downarrow\rangle. \quad (17)$$

Diese Darstellung (17) eingesetzt in die Pauli-Gleichung (15) liefert nach Umformung die beiden Energieeigenwerte:

$$E_{\uparrow} = -\frac{1}{2} g\mu_N B_0 = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad (18)$$

$$E_{\downarrow} = \frac{1}{2} g\mu_N B_0 = \frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad (19)$$

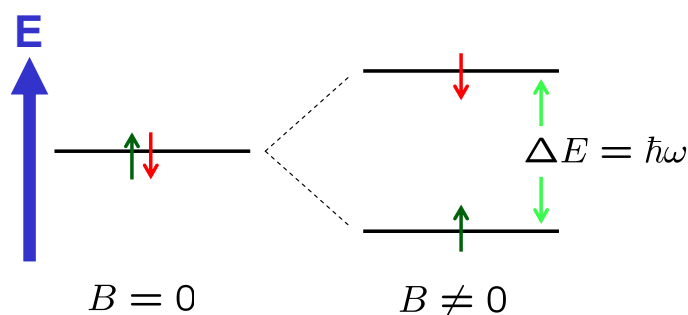
Mit dem Kernmagneton  $\mu_N = e\hbar/2m_p$  und dem gyromagnetischen Verhältnis

$$\gamma_{\text{Proton}} = 2,675 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{T}\cdot\text{s}}, \quad (20)$$

das den Spin mit dem magnetischen Moment verknüpft:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{S}. \quad (21)$$

Der Spinanteil in der Pauli-Gleichung (15) sorgt also bei Anlegen des Magnetfeldes für eine Aufhebung der Entartung. Dieser Zusammenhang ist anschaulich in Abb. 1 zeigt. Die Spinpräzession



**Abbildung 1:** Aufhebung der Spinentartung nach Einschalten eines externen Magnetfeldes  $B = |B|$  (Zeeman-Aufspaltung) mit den Energieeigenwerten  $E_{\uparrow}$  und  $E_{\downarrow}$ .

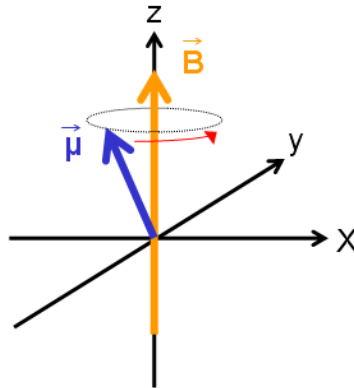
lässt sich nun durch Berechnung der Erwartungswerte ausdrücken:

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle s | \hat{\sigma}_x | s \rangle = a_+ a_- \hbar \cos(\omega t) \quad (22)$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle s | \hat{\sigma}_y | s \rangle = a_+ a_- \hbar \sin(\omega t) \quad (23)$$

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle s | \hat{\sigma}_z | s \rangle = \frac{\hbar}{2} (|\alpha_+|^2 - |\alpha_-|^2) \quad (24)$$

Das magnetische Moment des Spins präzediert also um das externe Magnetfeld, wie es Abb. 2 darstellt.



**Abbildung 2:** Klassische Darstellung der Präzession eines magnetischen Momentes  $\mu$  um das statische Magnetfeld in z-Richtung.

### 2.1.2 Einfache Resonanztheorie

Die Energiedifferenz zwischen den beiden aufgespaltenen Niveaus aus Gl. (18) und (19) beträgt gerade

$$\Delta E = E_{\downarrow} - E_{\uparrow} = \hbar \gamma B_0. \quad (25)$$

Mit Hilfe von Photonen der Energie

$$E_{\text{photon}} = \hbar \cdot \omega_L \stackrel{!}{=} \hbar \cdot \gamma B_0 \quad (26)$$

lässt sich nun ein Umklappen der Spins erreichen. Hierbei ist  $\omega_L$  die sogenannte Larmorfrequenz mit der die Spins um das Magnetfeld präzedieren. Wir haben also gezeigt, dass diese Spins mit einem eingestrahlteten Feld der Frequenz  $\omega_L$  wechselwirken können. In der NMR liegen diese Frequenzen typischerweise im MHz-Frequenzbereich (Radiowellen). Die Larmorfrequenz oder gleichbedeutend die Größe der Aufspaltung der Energieniveaus ist dabei direkt proportional zur Stärke des anliegenden Magnetfeldes, wie es sich aus Gl. (26) direkt ergibt:

$$\boxed{\omega_L = \gamma B_0} \quad (27)$$

## 2.2 Blochgleichungen

Bislang wurde ein einzelner Spin bzw. ein einzelnes magnetisches Moment im statischen Magnetfeld betrachtet. Wir suchen aber eine makroskopische Beschreibung für die zeitliche Entwicklung der magnetischen Momente vieler Kerne. Summieren wir die Beiträge der einzelnen magnetischen Momente (hier wird auf eine sonst übliche Normierung auf das Volumen verzichtet) klassisch auf, so erhalten wir die Magnetisierung

$$\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (28)$$

Makroskopisch lassen sich die Bewegungsgleichungen der einzelnen Magnetisierungskomponenten, die *Blochgleichungen*, dann phänomenologisch formulieren:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (29)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (30)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (31)$$

Hierbei bezeichne  $M_0 = \chi_0 B_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung, die über die Suszeptibilität  $\chi_0$  proportional zum magnetischen Feld  $B_0$  ist. Offensichtlich weisen die Blochgleichungen untereinander eine ähnliche Struktur auf, da sich die zeitliche Änderung der Magnetisierungskomponenten jeweils aus zwei charakteristischen Termen zusammensetzt: zum einen der Präzession der Magnetisierung um das anliegende Magnetfeld und zum anderen der Relaxationen mit den charakteristischen Zeiten  $T_1$  und  $T_2$ . Letztere Zeiten beschreiben, wie sich das System nach einer Störung, z.B. durch einen angelegten Puls, wieder in den Gleichgewichtszustand bewegt. Im thermischen Gleichgewicht sind die transversalen Magnetisierungen  $M_x$  und  $M_y$  gleich Null. Es herrscht nur eine effektive Magnetisierung  $M_z = M_0$  in z-Richtung vor. Die Relaxationen werden durch folgende Effekte bewirkt:

- Spin-Gitter-Relaxation der z-Komponente ( $T_1$ -Relaxationszeit): Das Spinsystem tritt mit den Phononen des Gitters in Wechselwirkung (Absorption, Emission, Streuung). Etwas allgemeiner gesprochen beschreibt  $T_1$  die Energierelaxation des Systems.
- Spin-Spin-Relaxation ( $T_2$ -Relaxationszeit): Die Spins wechselwirken untereinander und führen somit zu einer Relaxation.
- Diffusionen von Molekülen in Flüssigkeiten.
- Weitere Effekte, die an dieser Stelle vernachlässigbar sind.

In  $T_2$  fließt die Spin-Spin-Relaxation ein, aber auch die Diffusionen durch Moleküle in Flüssigkeiten (die hier vernachlässigt werden sollen). Der Name Spin-Spin-Relaxation für  $T_2$  ist etwas irreführend, da diese nicht nur die Relaxation aufgrund der Wechselwirkung der Spins untereinander enthält, sondern auch die Wechselwirkung des Spinsystems mit dem Gitter, also den Phononen. Natürlich kann die Spin-Gitter-Relaxation nur für die z-Komponente der Magnetisierung auftreten, da in den anderen beiden Komponenten die Energie der Spinzustände entartet ist. Ohne äußeres Magnetfeld ist die Gleichgewichtsmagnetisierung auch in z-Richtung Null ( $M_0 = 0$ ). Weiterhin ist eine Unterscheidung zwischen  $T_1$  und  $T_2$  nicht mehr sinnvoll, da alle Magnetisierungsrichtungen energetisch gleichberechtigt sind. In diesem Fall sehen dann die Blochgleichungen in allen drei Komponenten gleich aus.

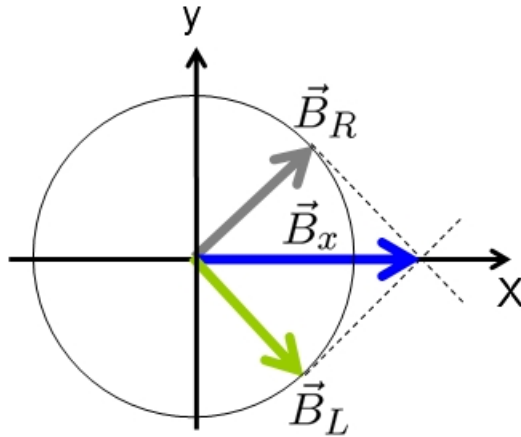
Gelöst werden die Blochgleichungen, indem wir uns in ein rotierendes Bezugssystem begeben. Das System  $S'$  bewege sich mit der Winkelgeschwindigkeit  $\boldsymbol{\omega}$  bezüglich eines festen Laborsystems  $S$ . Betrachten wir eine Funktion  $\mathbf{F} = F_{x'} \cdot \mathbf{e}_{x'} + F_{y'} \cdot \mathbf{e}_{y'} + F_{z'} \cdot \mathbf{e}_{z'}$  im System  $S'$ . Für die Einheitsvektoren gilt dann:

$$\frac{d\mathbf{e}_i}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}_i \quad (32)$$

Damit ergibt sich für die Zeitableitung der Funktion  $\mathbf{F}$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{F}}{dt} &= \frac{dF_{x'}}{dt} \cdot \mathbf{e}_{x'} + F_{x'} \cdot \frac{d\mathbf{e}_{x'}}{dt} + \frac{dF_{y'}}{dt} \cdot \mathbf{e}_{y'} + F_{y'} \cdot \frac{d\mathbf{e}_{y'}}{dt} + \frac{dF_{z'}}{dt} \cdot \mathbf{e}_{z'} + F_{z'} \cdot \frac{d\mathbf{e}_{z'}}{dt} \\ &= \frac{dF_{x'}}{dt} \cdot \mathbf{e}_{x'} + \frac{dF_{y'}}{dt} \cdot \mathbf{e}_{y'} + \frac{dF_{z'}}{dt} \cdot \mathbf{e}_{z'} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{F} \\ &= \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{F} \end{aligned} \quad (33)$$

Diese allgemeine Beziehung werden wir im nächsten Abschnitt benutzen.



**Abbildung 3:** Zerlegung des periodischen Wechselfeldes in rechts und links zirkulare Felder.

### 2.3 Wechselfelder im rotierenden Bezugssystem

Ein einzelnes magnetisches Moment  $\mu$  präzediert um ein angelegtes Magnetfeld  $B$ :

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \times \gamma B \quad (34)$$

Nach Gl. (33) ergibt sich damit für die Bewegungsgleichung von  $\mu$  in dem Bezugssystem, das mit der gleichen Präzessionsfrequenz  $\omega$  rotiert:

$$\frac{\delta\mu}{\delta t} + \omega \times \mu = \mu \times \gamma B \quad (35)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta\mu}{\delta t} = \mu \times \gamma \left( B + \frac{\omega}{\gamma} \right) \quad (36)$$

Wir erhalten also ein effektives magnetisches Feld von

$$B_{\text{eff}} = B + \frac{\omega}{\gamma} \quad (37)$$

um das die magnetischen Momente präzedieren. Für ein Magnetfeld eines sich periodisch in der x-Richtung des Laborsystems ändernden Feldes  $B_s = 2B_1 \cdot \cos(\omega_p t) \cdot e_x$  können wir eine Zerlegung in zwei zirkulare Felder in der x-y-Ebene vornehmen (Abb. 3):

$$B_R = B_1 (\cos(\omega_p t) \cdot e_x + \sin(\omega_p t) \cdot e_y) \quad (38)$$

$$B_L = B_1 (\cos(\omega_p t) \cdot e_x - \sin(\omega_p t) \cdot e_y) \quad (39)$$

Mit diesem Feld kann nun ein Spinflip erzeugt werden, wie er im Abschnitt 2.1.2 beschrieben wurde. Dazu muss natürlich die Frequenz  $\omega_p$  der Larmorfrequenz  $\omega_L$  entsprechen. Ein Photon ist ein masseloses Spin-1-Teilchen, kann also die Werte  $m_z \pm 1$  annehmen. Die Einstellung der Spins korrespondiert zu der Polarisationsrichtung der eingestrahnten Photonen. Dies führt nach der folgenden Betrachtung der Drehimpuls- und Energieerhaltung zu einer wichtigen Folgerung. Aufgrund der Drehimpulserhaltung muss die Summe der beiden Spins des Kerns und des Photons vor und nach dem Prozess gleich sein. Daher untersuchen wir die verschiedenen Kombinationen von Kern- und Photospineinstellung genauer:

Im ersten Fall kann keine Wechselwirkung stattfinden, da der Kern keine Spineinstellung von  $+\frac{3}{2}$  annehmen, aber auch kein Photon emittieren kann, da er sich schon im energetisch niedrigsten



Vorher		Nachher		
Kern	Photon	Kern	Photon	
$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	+1	keine Wechselwirkung
$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-	Photon absorbiert
$-\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	+1	keine Wechselwirkung
$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	-1,-1	Photon emittiert

**Tabelle 1:** Zusammenstellung der Wechselwirkungsmöglichkeiten bei Kombination verschiedener Kern- und Photonspineseinstellung

Zustand befindet. Im zweiten Fall wird das Photon absorbiert und der Kernspin flippt in den energetisch höheren Zustand. Der dritte Fall erlaubt keine Absorption des Photons, da er im energetisch höheren Zustand ist, aber auch keine Emission, da die Impulserhaltung verletzt wäre. Der vierte Fall stellt schließlich die induzierte Emission dar. Der Kernspin flippt und emittiert, durch das einfallende Photon angeregt, ein weiteres Photon und geht dabei in den energetisch niedrigeren Zustand über. Es können also nur die Photonen mit der Spineseinstellung -1 wirken. Da die Polarisation der Photonen, wie oben erwähnt, mit ihrer Spineseinstellung zusammenhängt, wirkt also effektiv nur eines der bei der Zerlegung gewonnenen Felder. Das andere hat keine Wirkung auf das Spinsystem und wird daher im weiteren Verlauf nicht mehr betrachtet. Wir erhalten also unter Anlegen dieses zusätzlichen Wechselfeldes in x-Richtung ein auf die Spins wirkendes Feld

$$\mathbf{B}_{\text{ges}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega_p t \\ -B_1 \sin \omega_p t \\ B_0 \end{pmatrix}, \quad (40)$$

wobei wir mit  $B_0$  den Betrag des statischen Magnetfeld nach Gl. (2) bezeichnet hatten. Die magnetischen Momente präzedieren dann um das Gesamtfeld  $\mathbf{B}_{\text{ges}}$  gemäß der Bewegungsgleichung

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1) \quad (41)$$

Gehen wir nun in das rotierende Bezugssystem, das mit der Frequenz  $\omega_z = -\omega_p$  um die z-Achse rotiert. Gemäß (36) erhalten wir

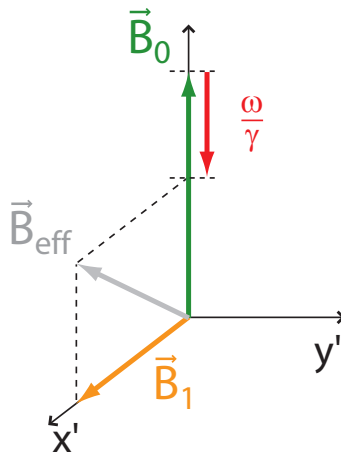
$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times ((\omega_z + \gamma B_0) \mathbf{e}_z + \gamma B_1 \mathbf{e}_{x'}) \quad (42)$$

$$= \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left( \underbrace{\left( B_0 - \frac{\omega_p}{\gamma} \right) \mathbf{e}_z + B_1 \mathbf{e}_{x'}}_{B_{\text{eff}}} \right), \quad (43)$$

mit dem effektiven Magnetfeld

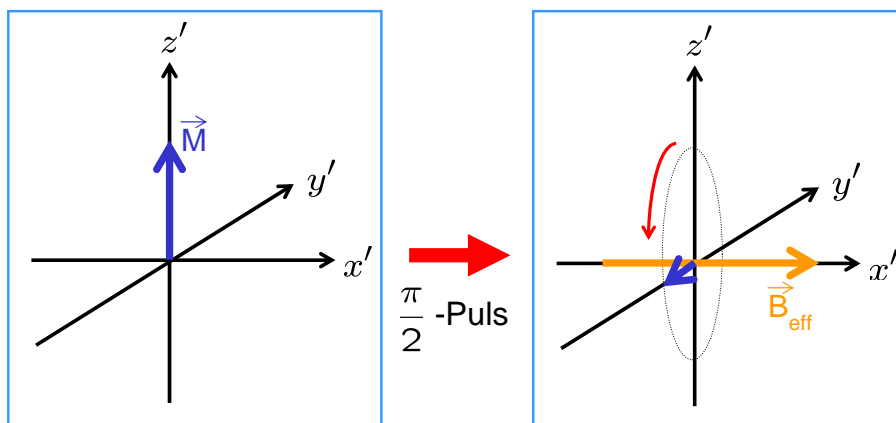
$$B_{\text{eff}} = B_1 \mathbf{e}_{x'} + \left( B_0 - \frac{\omega_p}{\gamma} \right) \mathbf{e}_z. \quad (44)$$

In dieser Form des effektiven Feldes lässt sich die Wirkung der Einstrahlung des oszillierenden Feldes mit der Frequenz  $\omega_p$  verstehen: in z-Richtung steht dem statischen Feld eine Teilkomponente des Wechselfeldes entgegen, wie es in Abb. 4 dargestellt ist. Im Resonanzfall, in dem die Frequenz des eingestrahlten Wechselfeldes gerade der Larmorfrequenz entspricht, also  $\omega_p = \gamma B_0 = \omega_L$  gilt, kann das Wechselfeld das externe Feld in z-Richtung sogar ganz kompensieren: Dann bleibt nur noch die Komponente in x'-Richtung im rotierenden System. Die magnetischen Momente präzedieren



**Abbildung 4:** Effektives Magnetfeld. Im rotierenden Bezugssystem reduziert sich das statische Feld  $B_0$  um den Betrag  $\frac{\omega}{\gamma}$  und verschwindet im Falle der Rotation mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  ganz.

dann um die  $x'$ -Achse. Entscheidend ist nun der folgende Schritt: Legen wir das Wechselfeld in  $x'$ -Richtung nun für eine bestimmte Zeit  $T_{2\pi}$  an, dann präzediert die Magnetisierung genau einmal um die  $x'$ -Achse. Entsprechend werden bei einer eingestellten Einstrahlzeit von  $T_{\pi/2}$  die magnetischen Momente aus der  $z$ -Richtung in  $y'$ -Richtung gedreht, wie es Abb. 5 zeigt. Wir haben also eine



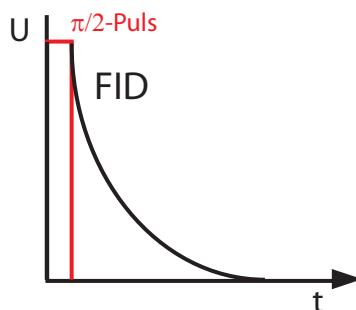
**Abbildung 5:** Die Magnetisierung lässt sich durch Einstrahlung eines resonanten Wechselfeld-Pulses der Länge  $T_{\pi/2}$ , der ein effektives B-Feld in  $x'$ -Richtung bewirkt, gezielt um  $\pi/2$  drehen.

Möglichkeit gefunden, die magnetischen Momente, und damit die Magnetisierung als makroskopisch messbare Größe, beispielsweise in die  $xy$ -Ebene oder in die  $-z$ -Richtung zu drehen und gezielt auszurichten. Wie sieht das Verhalten nun im Laborsystem aus? Während das Feld  $B_1$  angelegt ist, präzedieren die magnetischen Momente um das effektive Magnetfeld  $B_{\text{eff}}$ ; ohne dieses Feld ruhen sie im bewegten Bezugssystem  $S'$ .  $S'$  rotiert allerdings im Laborsystem  $S$ , so dass die magnetischen Momente in der  $xy$ -Ebene von  $S$  präzedieren. Die Magnetisierung ist nun wiederum die Summe der einzelnen magnetischen Momente. Damit präzediert auch die Magnetisierung um die  $z$ -Achse, wodurch ein magnetischer Fluss erzeugt wird. Bringen wir nun eine Spule in der  $xy$ -Ebene des Laborsystems an, so können wir aufgrund des Faradayschen Gesetzes eine Spannung messen, die proportional zum magnetischen Fluss und damit proportional zur Magnetisierung ist. Natürlich ist dies nur der Fall, solange eine feste Phasenbeziehung zwischen den Bewegungen der einzelnen magnetischen Momente herrscht. Wie wir später sehen werden, ist dies aber nicht immer gegeben.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass wir mit Hilfe der zusätzlichen Einstrahlung des RF-Feldes die Möglichkeit haben, die Magnetisierung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht (z-Richtung) herauszuklappen und mit Hilfe der Spule die Magnetisierung in der xy-Ebene zu messen. Damit wird die sogenannte P-NMR (Pulsed-NMR) realisiert.

### 3 P-NMR und die Erzeugung von FIDs

Im letzten Kapitel haben wir gesehen, dass mit Hilfe eines Wechselfeldes die Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht in verschiedene Richtungen geklappt werden kann. Wie sieht dann der Puls aus, den wir mit Hilfe der Spule aufnehmen können? Wir legen einen sogenannten  $\pi/2$ -Puls an. Dieser hat die Länge  $T_{\pi/2}$  und dreht die Magnetisierung aus der +z-Richtung in die y'-Richtung. Im Laborsystem präzediert die Magnetisierung also um die z-Achse herum. Auf dem Oszilloskop kann dann ein hoher schmaler Puls (der  $\pi/2$ -Puls) gesehen werden und anschließend ein exponentiell abfallender Peak. Dieser abfallende Peak ist ein Maß für die Magnetisierung und heißt **F**ree **I**nduction



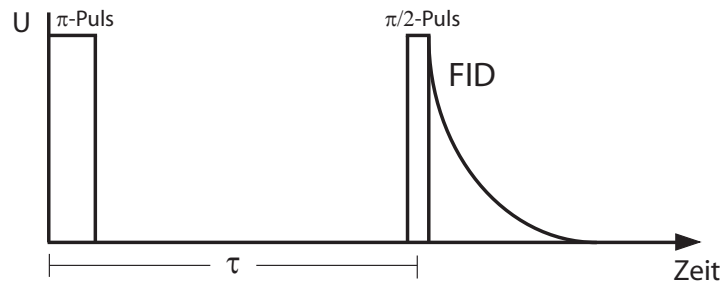
**Abbildung 6:** Abbild der in der Messspule induzierten Spannung  $U$  nach Anlegen eines  $\pi/2$ -Pulses. Zu sehen ist ein exponentieller Abfall, ein sogenanntes Free Induction Signal (FID)-Signal.

**Decay (FID).** Der Rückgang der Magnetisierung hat zwei Gründe. Wie wir oben schon festgestellt hatten, relaxieren die x- und die y-Komponente der Magnetisierung mit der Zeit  $T_2$ . Daher sollte man aus diesem Signal die Relaxationszeit  $T_2$  extrahieren können. Zusätzlich kommen allerdings auch noch Inhomogenitäten des Magnetfeldes zum Tragen, so dass die eindeutige Bestimmung von  $T_2$  nicht möglich ist. Die Inhomogenitäten sorgen dafür, dass die Larmorfrequenz, über das Volumen der Probe verteilt, leicht variiert und daher einige magnetische Momente schneller und einige langsamer als der Rest präzedieren. Dies führt zu einer Auflösung der Phasenbeziehung der Bewegungen der einzelnen magnetischen Momente und daher zu einer Verringerung der Magnetisierung. Je nachdem welcher Effekt stärker ist, wird das Signal durch die Inhomogenitäten im Magnetfeld oder die Spin-Spin-Relaxation bestimmt.

## 4 Bestimmung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit

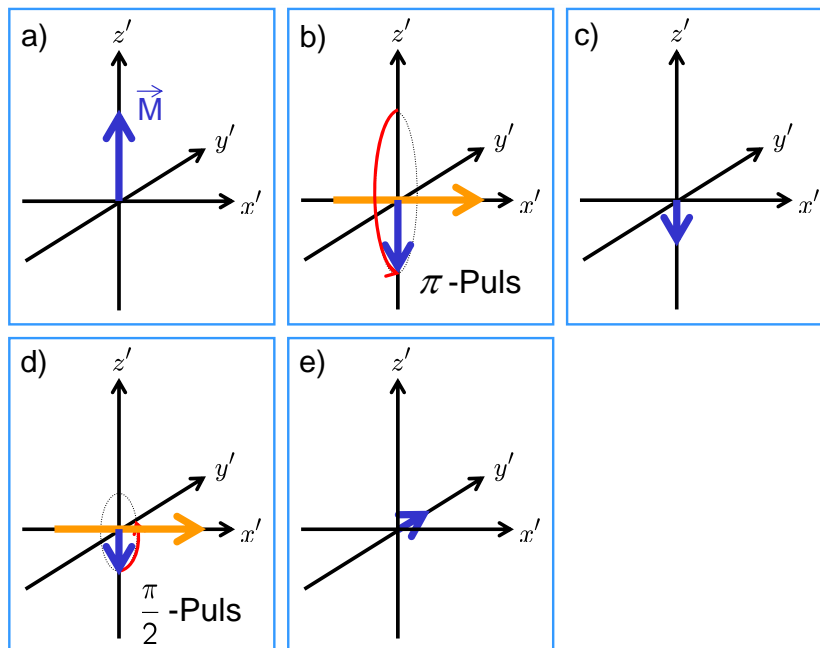
### 4.1 Die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$

Wie kann man dann aber trotzdem aus den Pulsen die Relaxationszeiten bestimmen? Dazu schauen wir uns zuerst die Bestimmung von  $T_1$  genauer an. Ziel ist also die Relaxation der Magnetisierung in z-Richtung zu bestimmen. Zunächst wird dazu ein  $\pi$ -Puls auf die Probe gegeben. Dadurch drehen wir die Magnetisierung aus der +z-Richtung in die -z-Richtung. Auf dem Oszilloskop ist nun natürlich nur der Puls selbst, aber kein FID zu erkennen, da die Magnetisierung ja senkrecht zur xy-Ebene steht und daher mit der Spule nicht aufgenommen werden kann (Abb. 7).



**Abbildung 7:** Darstellung der Pulsfolge zur Bestimmung von  $T_1$  auf dem Oszilloskop.

Jetzt lassen wir die Relaxation über einen Zeitraum von  $\tau$  ungestört laufen und wollen dann die noch verbleibende Magnetisierung messen. Da wir dies aber nur in der  $xy$ -Ebene tun können, geben wir einen  $\pi/2$ -Puls auf das Probensystem und schauen uns dann die Höhe des resultierenden FIDs an. Wir legen also die Pulsfolge  $\pi \rightarrow \tau \rightarrow \pi/2$  an, wie es in Abb. 8 zusammenfassend dargestellt ist.



**Abbildung 8:** Entwicklung der Magnetisierung während der Pulsfolge zur Bestimmung von  $T_1$ . **a)** Ausgangszustand: Die Nettomagnetisierung  $\mathbf{M}$  zeigt in Richtung des statischen Magnetfeldes. **b)** Durch Anlegen eines  $\pi$ -Pulses lässt sich die Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung klappen. **c)** Nach Abwarten einer Zeit  $\tau$  sind einige Spins relaxiert, so dass die Nettomagnetisierung betragsmäßig abnimmt. **d)** Vermöge eines  $\frac{\pi}{2}$ -Pulses lässt sich die Magnetisierung schließlich in die  $xy$ -Ebene klappen. **e)** In dieser Ebene kann sie nun detektiert werden.

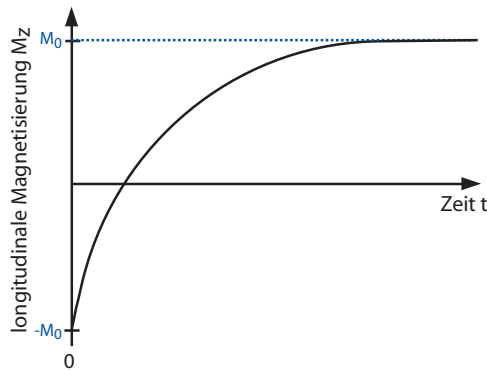
Das Verhalten der Magnetisierung in der  $z$ -Richtung lässt sich relativ leicht herleiten. Aus den Blochgleichungen ergibt sich unter der Anfangsbedingung, dass die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht  $M_0$  und die zu Beginn der Relaxation vorliegende Magnetisierung  $M(0)$  ist:

$$M_z(t) - M_0 = (M(0) - M_0) \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (45)$$

In unserem Fall gilt  $M(0) = -M_0$ , da wir direkt in die  $-z$ -Richtung klappen, so dass wir erhalten:

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - 2 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (46)$$

Eine schnelle Abschätzung für  $T_1$  erhält man über den sogenannten *Zero-crossing-point*. Dies ist



**Abbildung 9:** Auftragung der longitudinalen Magnetisierung  $M_z$  gegen die Zeit.

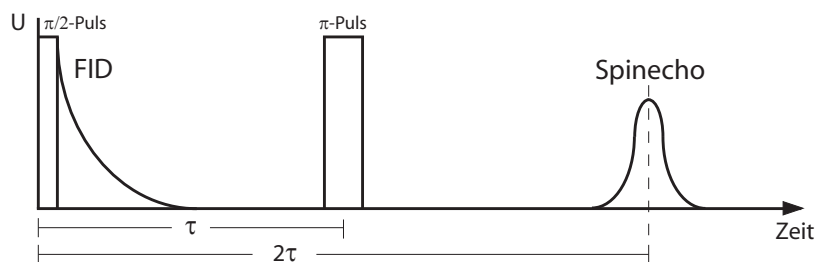
der Punkt, an dem die Magnetisierung den Nulldurchgang hat. Aus Gl. (46) lässt sich dann eine einfache Beziehung zwischen der Zeit  $\tau_0$  des Nulldurchgangs und  $T_1$  herleiten:

$$T_1 = \frac{1}{\ln(2)} \cdot \tau_0 \quad (47)$$

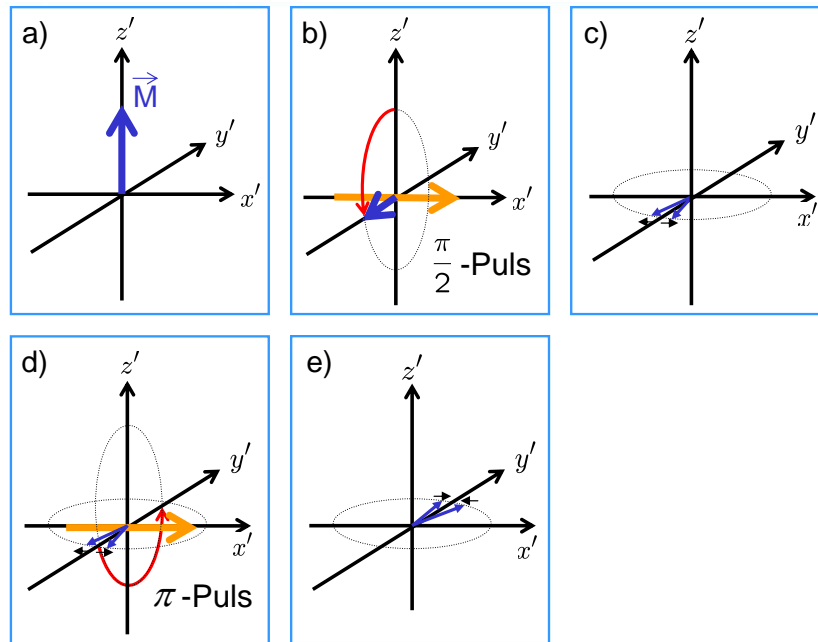
Zur Bestimmung der Relaxationszeit  $T_2$  macht man sich einen interessanten Spineffekt zunutze, den wir im Folgenden besprechen wollen.

## 4.2 Die Spin-Spin-Relaxationszeit $T_2$

Da wir die Relaxation nun in der  $xy$ -Ebene messen wollen, klappen wir die Magnetisierung mit einem  $\pi/2$ -Puls in die  $xy$ -Ebene. Dann warten wir eine Zeit  $\tau$ , in der die Relaxation ungestört vorstatten gehen kann. Jetzt tritt der Effekt durch die Inhomogenitäten des Magnetfeldes ein, den wir weiter oben besprochen haben. Nach der abgewarteten Zeit  $\tau$  hat sich gerade ein Teil  $\delta M$  der Magnetisierung um den Winkel  $\delta\phi$  gegenüber den anderen magnetischen Momenten verschoben. Dabei ist  $\delta\phi$  positiv, wenn  $\delta M$  schneller als der Durchschnitt präzediert und negativ, wenn  $\delta M$  langsamer als der Durchschnitt ist. Jetzt geben wir einen  $\pi$ -Puls auf das System. Dadurch haben wir erreicht, dass die  $\delta\phi$  invertiert wurden. Nach einer weiteren Zeit  $\tau$  hat  $\delta M$  wiederum einen Winkel  $\delta\phi$  zurückgelegt, allerdings haben wir durch die vorherige Invertierung der Winkel erreicht, dass die Summation dieser beiden Winkel nun 0 ergibt und die Phasenbeziehung der einzelnen magnetischen Momente wieder hergestellt werden. Auf dem Oszilloskop erscheint daher ein Echopuls, wie es Abb. 10 zeigt.



**Abbildung 10:** Darstellung der Pulsfolge zur Bestimmung von  $T_2$  auf dem Oszilloskop.

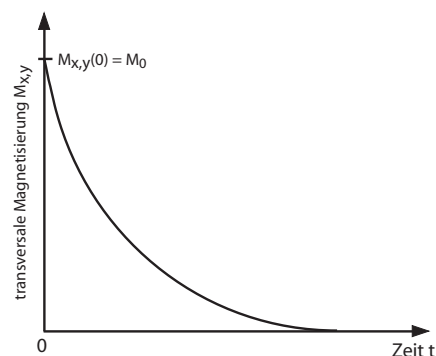


**Abbildung 11:** Entwicklung der Magnetisierung bei der Bestimmung von  $T_2$ . **a)** Startsituation: Die Nettomagnetisierung  $\vec{M}$  ist entlang der ausgezeichneten z-Richtung des statischen Magnetfeldes ausgerichtet. **b)** Durch Einstrahlung eines  $\frac{\pi}{2}$ -Pulses lässt sich die Magnetisierung in die  $x'y'$ -Ebene klappen. **c)** Während der Zeit  $\tau$  findet eine Dephasierung der Spins statt, es gibt schneller und langsamer präzedierende Anteile, und die Nettomagnetisierung verschmiert. **d)** Mittels eines  $\pi$ -Pulses lassen sich nun die Anteile von der einen Seite der  $x'y'$ -Ebene auf die andere klappen. Die unmittelbare Folge ist, dass nach **e)** die Laufrichtung der präzedierenden Anteile invertiert wird. Die aufgefächerte Magnetisierung wird also wieder zusammengeführt, und es lässt sich ein Spinecho nach der Zeit  $2\tau$  beobachten.

Durch Variation von  $\tau$  können wir nun eine Kurve aufnehmen, aus der wir dann  $T_2$  bestimmen können. Für die Relaxation der Magnetisierung in  $xy$ -Richtung erhält man aus den Blochgleichungen einen einfachen exponentiellen Abfall:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (48)$$

In unserem Fall ist  $M_{x,y}(0)$  wiederum  $M_0$ . Graphisch zeigt die Magnetisierung also folgendes Verhalten:



**Abbildung 12:** Auftragung der transversalen Magnetisierung  $M_{x,y}$  gegen die Zeit.

## 4.3 Optimierung der Pulsfolge zur Bestimmung von $T_2$

### 4.3.1 Die Carr-Purcell-Pulssequenz

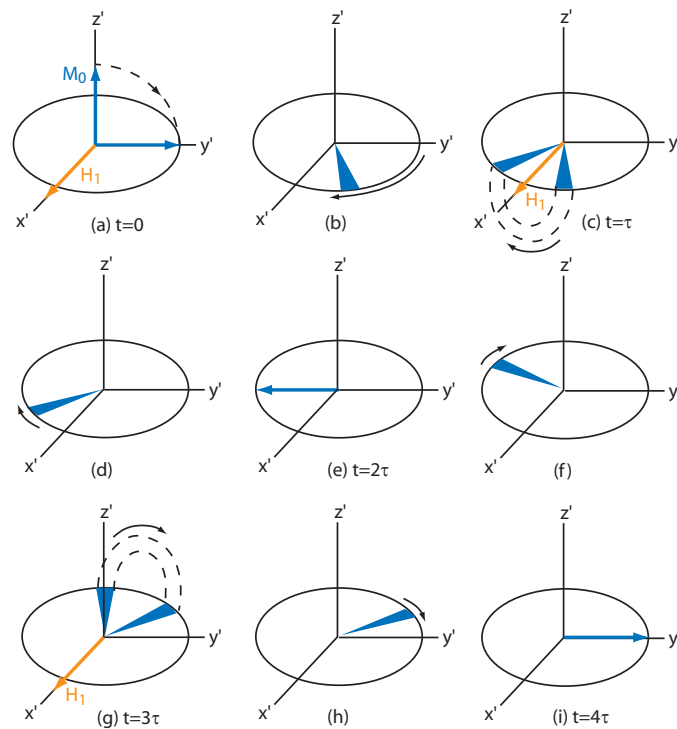
Carr und Purcell entwickelten eine Pulssequenz, die eine Erweiterung zur konventionellen Messreihe zur Bestimmung der  $T_2$ -Relaxationszeit über Ausmessung des Spinechos bei Variation der Verzögerungszeit  $\tau$  darstellt [2]. Entscheidender Vorteil ist, dass die bislang noch nicht berücksichtigte Diffusion nicht mehr ins Gewicht fällt, die sich folgendermaßen auf die Magnetisierung auswirkt:

$$M(2\tau) = M(0) \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \cdot e^{-(\gamma \frac{\partial B}{\partial z})^2 \frac{2}{3} D \tau^3} \quad (49)$$

Nebenbei bemerkt lässt sich an dieser Form erkennen, dass bei bekannten Magnetfeldgradienten auch die Diffusionskonstante der Probe bestimmt werden kann. Was ist aber nun die neue Idee bei der Carr-Purcell-Methode? Hier wird nach dem anfänglichen  $\pi/2$ -Puls zu den Zeiten  $\tau$ ,  $3\tau$ ,  $5\tau$ , ... wiederholt ein  $\pi$ -Puls angelegt. Dann ergeben sich nach den Zeiten  $2\tau$ ,  $4\tau$ ,  $6\tau$ , ... erneute Spinechos. Es wird also eine feste *delay time*  $\tau$  eingestellt. Die Variation der Zeit kommt durch Betrachtung der Magnetisierungsabnahme der Spinechos bei den Vielfachen von  $\tau$  zustande. Die Pulsfolge ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Zum detailliertem Verständnis gehen wir sie nun schrittweise durch.

Zunächst wird die anfängliche Magnetisierung aufgrund des statischen Feldes durch Einstrahlung eines  $\pi/2$ -Wechselfeldpulses, dessen effektives Magnetfeld ( $H_1$  wird hier der Originalveröffentlichung getreu synonym für  $B_1$  verwendet) in die  $x'$ -Richtung weist, in die Ebene geklappt, s. Abb. 13(a). Während der *delay time*  $\tau$  wird der Nettomagnetisierungsvektor im Laborsystem um den Winkel  $\theta = \tau(\gamma B_1 - \omega_p)$  präzediert sein. Die RF-Kreisfrequenz des Wechselfeldpulses sei hierbei mit  $\omega_p$  bezeichnet. Aufgrund der Inhomogenitäten von  $B_0$  präzedieren die Magnetisierungsvektoren verschiedener Volumenelemente mit unterschiedlichen Raten. Dieses auffächernde Verhalten ist in Abb. 13(b) durch den schattierten Bereich anstelle eines klar definierten Vektors angedeutet. Nun erfolgt der erste  $\pi$ -Puls ohne Phasenverschiebung. Übertragen auf das rotierende Bezugssystem wird dadurch ebenfalls ein effektives Magnetfeld in  $x'$ -Richtung erzeugt. Die aufgefächerte Magnetisierung landet bei idealer Einstellung des  $\pi$ -Pulses wieder in der  $xy$ -Ebene, wie es Abb. 13(c) zeigt. Nun präzediert der Nettomagnetisierungsvektor innerhalb der nächsten *delay time*  $\tau$  weiter (Abb. 13(d)). Durch die Invertierung der langsamen gegenüber den schnellen Anteilen beim  $\pi$ -Puls entsteht gerade nach einer Zeit  $t = 2\tau$ , wie in Abschnitt 4.2 erläutert, ein Spinecho, da hier die Anteile wieder zusammengeführt werden, s. Abb. 13(e). In Abb. 13(f) beginnt der Prozess von Neuem: die Nettomagnetisierung präzediert, und die Spinanteile fächern aufgrund der in den einzelnen Volumenelementen leicht unterschiedlichen B-Feldstärken auf. Durch ideales Umklappen in der Ebene wird die Situation in Abb. 13(g) invertiert, so dass nach einer weiteren Präzessionswartezeit  $\tau$ , dargestellt in Abb. 13(h), die schneller und langsamer präzedierenden Anteile in einem Spinecho bei  $t = 4\tau$ , s. Abb. 13(i), zusammengeführt werden.

Die Carr-Purcell-Pulssequenz hat aber einen entscheidenden Nachteil: Wir können die Länge der  $\pi$ -Pulse nicht so exakt einstellen, wie es nötig wäre. Daher wird bei jedem Anlegen des  $\pi$ -Pulses die Abweichung von der  $xy$ -Ebene sukzessiv größer.

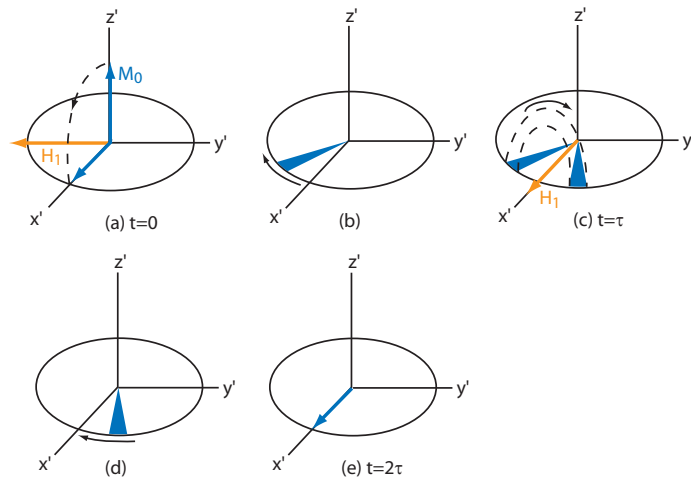


**Abbildung 13:** Carr-Purcell-Methode, modifiziert nach [2]. Man beachte, dass hier das rotierende Bezugssystem dargestellt ist. a) Die Sequenz wird eingeleitet durch einen  $\pi/2$ -Puls, der die Magnetisierung um die  $x'$ -Achse in die  $y'$ -Richtung dreht. Die Änderung der mittleren Magnetisierung, dargestellt durch den Pfeil in (b), resultiert aus einer nicht perfekt auf  $\omega_L$  eingestellten Frequenz  $\omega_p$ . Der  $\pi$ -Puls nach der Zeit  $\tau$  klappt die schneller präzedierenden Anteile ans hintere Ende des schattierten Bereichs (c), so dass sie die langsameren einholen (d) und sich mit diesen nach der Zeit  $2\tau$  zu einem Spinecho überlagern (e). In (f) beginnt der Vorgang auf der negativen  $x'$ -Seite von Neuem. Durch diese alternierende Sequenz akkumuliert sich ein eventueller Fehler in der Länge des  $\pi$ -Pulses.

### 4.3.2 Die Meiboom-Gill-Pulssequenz

Zur Vermeidung der Akkumulation der Abweichung gibt es mehrere Ansätze. Bei der nach ihren Entdeckern benannten Meiboom-Gill-Methode [3] wird die gleiche Pulsabfolge, wie bei der Carr-Purcell Pulsfolge verwendet, wobei die Einstrahlung des RF-Wechselfeldes zur Erzeugung eines  $\pi$ -Pulses um  $90^\circ$  phasenverschoben gegenüber des beim ursprünglichen  $\pi/2$ -Puls verwendeten Feldes erfolgt. Im Bild des rotierenden Bezugssystems bedeutet dies, dass das effektiv wirkende Magnetfeld in eine andere Achsenrichtung zeigt. Schauen wir uns den Effekt im Detail an: Zunächst klappen wir nach Abb. 14(a) die Anfangsmagnetisierung um die  $y'$ -Achse in die  $xy$ -Ebene ( $x'$ -Richtung), in der die Präzession und die dabei stattfindende Auffächerung während der Wartezeit  $\tau$ , Abb. 14(a), ungestört stattfinden kann. Nun wird der  $\pi$ -Puls durch das  $90^\circ$  phasenverschobene Wechselfeld angelegt und damit die Magnetisierung um eine andere Achse (hier  $x'$ ) in der Ebene umgeklappt, s. Abb. 14(c), mit dem Effekt, dass nach  $t = 2\tau$  das Spinecho auftritt und das System sich wieder im gleichen Zustand wie nach Anlegen des initialen  $\pi/2$  Pulses befindet. Sollte der  $\pi$ -Puls nun nicht ideal auf die Ebene führen, so weist das Klappen beim nächsten Durchgang nicht in die gleiche Richtung wie bei der Carr-Purcell-Sequenz, sondern hebt den Fehler durch praktisch entgegengesetztes Klappen wieder auf.

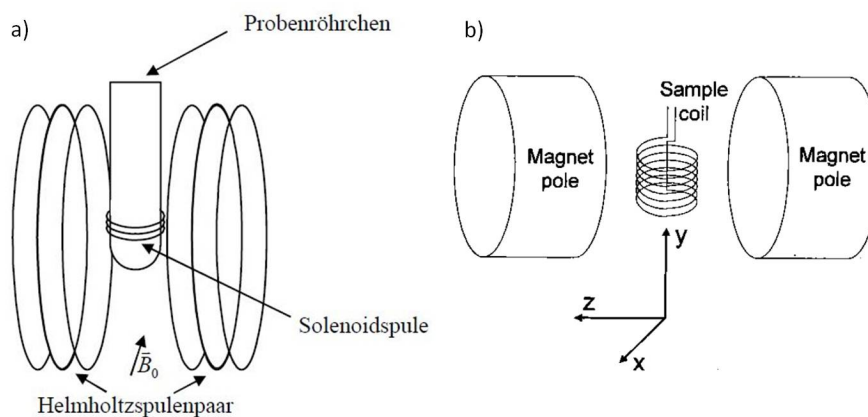




**Abbildung 14:** Meiboom-Gill-Methode, modifiziert nach [3]. Durch die Phasenverschiebung des  $\pi/2$ -Pulses präzediert im rotierenden Bezugssystem beim  $\pi$ -Puls die Magnetisierung um die Achse, in die die Magnetisierung durch den  $\pi/2$ -Puls zu Anfang geklappt wurde. Ein Fehler in der Länge der  $\pi$ -Pulse akkumuliert sich dabei nicht sondern hebt sich jeweils nach jedem zweiten Puls auf.

## 5 Aufbau des Versuchsplatzes

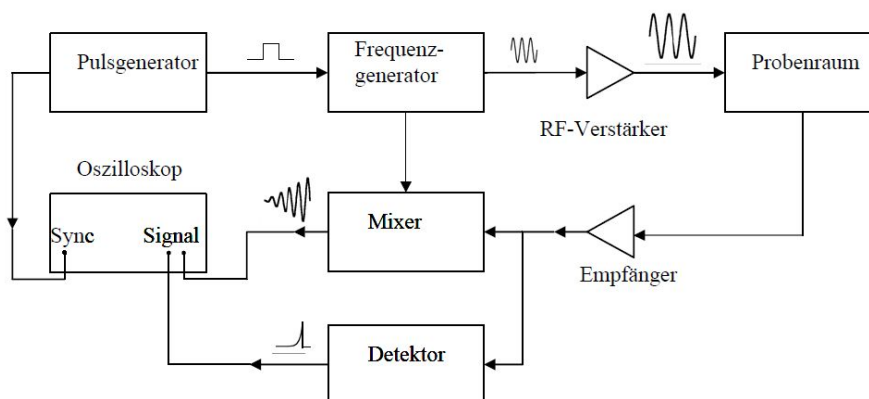
Im Praktikum stehen zwei nahezu identische NMR-Spektrometer zur Verfügung. Das konstante Magnetfeld  $B_0$  wird mit Hilfe eines Permanentmagneten erzeugt. Dieser Magnet ist aufgrund der verwendeten Materialien (Seltene Erden) relativ empfindlich. Daher sollte er entsprechend vorsichtig behandelt werden. Weiterhin ist darauf zu achten, dass keine Gegenstände in den Probenraum gelangen, da diese die Homogenität des Magneteten beeinträchtigen würden. Das Wechselfeld wird im ersten Aufbau über zwei Helmholtz-Spulen angelegt, die senkrecht zu dem Feld des Permanentmagneten wirken. Die Aufnahme der Magnetisierung erfolgt über eine Solenoidspule, die um den Probenhalter gewickelt ist, s. Abb. 15. Im zweiten Versuchsaufbau wird die Solenoidspule sowohl als Sende- und Empfangsspule verwendet. Die Helmholtz-Spulen entfallen hier.



**Abbildung 15:** Geometrie der beiden Versuchsaufbauten: Richtung des konstanten Magnetfeldes (Permanentmagnet,  $B_0$ ), des Wechselfeldes (Helmholtz-Spulenpaar) und der um den Probenraum gewickelten Solenoidspule als Aufnahmespule (a) bzw. Sende- und Empfangsspule (b).

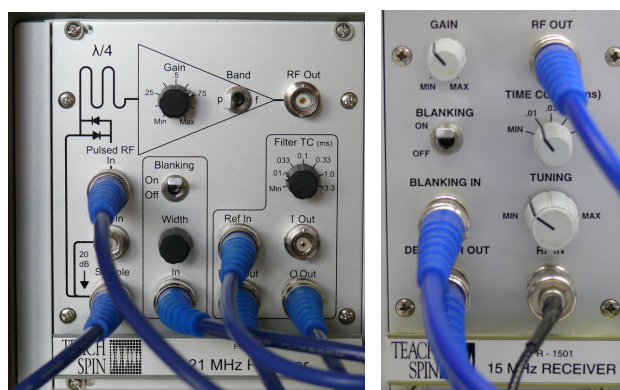
Die einzelnen Module des Spektrometers und deren Verknüpfung sind in Abb. 16 schematisch

dargestellt.



**Abbildung 16:** Aufbauschema der einzelnen Elemente des NMR-Spektrometers.

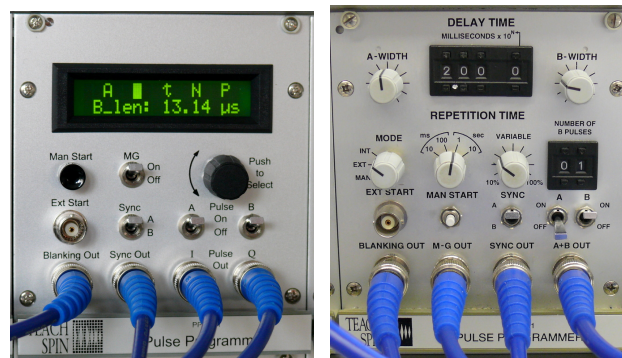
- Der Verstärker:** Dieser ist direkt mit der Aufnahmespule verbunden und hat zwei Ausgänge. Der eine gibt ein Signal aus, das proportional zur Amplitude der Wechselfspannung ist, die in der Empfangsspule durch die Präzession der Magnetisierung erzeugt wird. Der zweite gibt ein Signal aus, das durch Multiplikation des Spulensignals mit dem des Frequenzgenerators entsteht. Dieses kann zum Abgleich der Frequenz des eingestrahlten Signals mit der Larmorfrequenz verwendet werden. Desweiteren hat er noch eine Funktion, die sich Blanking nennt. Dabei wird der Verstärker auf Null geschaltet, während die RF-Pulse angelegt werden. In bestimmten Situationen kann das die Übersichtlichkeit der Pulse auf dem Oszilloskop erhöhen, insbesondere, wenn längere Pulszüge wie bei der Methode nach Carr-Purcell oder Meiboom-Gill vorliegen.



**Abbildung 17:** Die Verstärkereinheiten der NMR-Spektrometer 1 und 2.

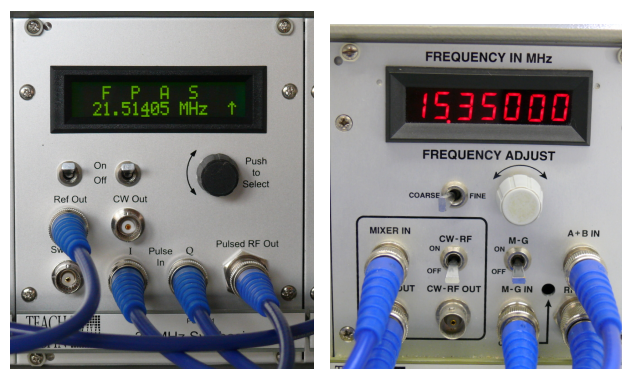
- Der Pulsgenerator:** Hiermit werden die einzelnen RF-Pulse gesteuert. Über *A-width* und *B-width* lassen sich die Pulsdauern einstellen. Damit können also die  $\pi$ - und  $\pi/2$ -Pulse usw. eingestellt werden. Desweiteren kann die *delay time* bzw.  $\tau$ , d.h. die Verzögerung zwischen dem A-Puls und dem B-Puls festgelegt werden. Zwischen zwei aufeinander folgenden B-Pulsen ist eine Verzögerung von  $2\tau$  eingebaut, um Zeit für das Spinecho zu haben. Die *repetition time* gibt die Wiederholrate eines Pulszuges, entsprechend der Wiederholperiode  $P$ , wieder. Über die Einstellung *number of B-pulses* bzw.  $N$  lässt sich selbstredend angeben, wie viele B-Pulse nach einem A-Puls auf das System gegeben werden soll. Dies ist für die

Methode nach Carr-Purcell und Meiboom-Gill wichtig. Die Pulse selbst können über die darunter liegenden Schalter A und B angeschaltet werden. Der Schalter *sync* gibt an, welcher Puls als Synchronisation für den Trigger des Oszilloskops gewählt werden soll. Der Ausgang *sync Out* wird an den Triggereingang des Oszilloskops angeschlossen.



**Abbildung 18:** Die Pulsgeneratoren. Hier werden die wesentlichen Einstellungen für die Pulssequenzen getroffen: die Längen der A und B Pulse, die Wartezeit  $\tau$  zwischen den Pulsen, die Anzahl der B-Pulse  $N$  und die Periode  $P$  der gesamten Pulssequenz.

- **Der Frequenzgenerator:** Dieser gibt das Radiofrequenzsignal an die Sendespulen. Gesteuert werden die einzelnen Pulse mit dem Pulsgenerator. Über den Regler *frequency adjust* lässt sich die Frequenz einstellen, wobei der daneben liegende Schalter die Fein- oder Grobeinstellung wiedergibt. Der Schalter M-G gibt an, ob sich das RF-Signal des A-Pulses um  $90^\circ$  gegen das des B-Pulses verschieben soll oder nicht. Wenn dieser Schalter an ist, dann lässt sich die Messung nach der Methode von Meiboom-Gill durchführen. In diesem Einschub befindet sich noch ein zweites Gerät, der Mixer. Mit seiner Hilfe lässt sich eine Fourieranalyse des gewonnenen Signals vornehmen und die Frequenz auf die Larmorfrequenz einstellen. **Wichtig:** Der Frequenzgenerator darf niemals ohne Anschluss an die Sendespule betrieben werden (der schraubbare Anschluss), da er sonst beschädigt werden kann!



**Abbildung 19:** Die Frequenzgeneratoren. Hier wird die Resonanzfrequenz eingestellt.

- **Das Oszilloskop:** Die Pulssequenzen werden, wie angedeutet, auf einem Oszilloskop dargestellt. Es lassen sich horizontale und vertikale Cursor zum vereinfachten Ablesen der Pulshöhen und -längen verwenden. Ebenso verfügt das Oszilloskop über einen externen Triggereingang, der eine Synchronisation des Oszilloskopbilds auf den Beginn des A- bzw. B-Pulses erlaubt.

## 6 Versuchsdurchführung und Aufgaben

Es sollen die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  von Wasserstoffkernen in einer Mineralöl-Probe mit den vorgestellten Pulssequenzen bestimmt werden. Um die Messungen durchführen zu können, ist eine vorherige Einstellung der relevanten Parameter nötig.

### 6.1 Vorversuch Leiterschleife

Um die benötigten Pulslängen abschätzen zu können, ist es zunächst notwendig, die Stärke des eingestrahlten Wechselfeldes zu kennen. Dem Versuch ist jeweils eine Leiterschleife beigelegt, s. Abb. 20.



**Abbildung 20:** Leiterschleife zur direkten Ausmessung der RF-Pulse. Mit Hilfe des Gummiringes kann sie in der Höhe fixiert werden.

Diese kleine Messspule besitzt eine Querschnittsfläche  $A$ . Mit ihr können wir die Stärke des RF-Wechselfeldes bestimmen. Dazu wird die Schleife mit der Öffnung in  $y$ -Richtung eingelegt, also parallel zu den Helmholtzspulenpaaren bzw. im Falle des zweiten Aufbaus in Richtung der Sendespule. Die Buchse des Koaxialkabels wird an das Verbindungsstück geklemmt, das mit einem Widerstand zur Negierung der Effekte des Kabels bestückt wird, und dann über ein weiteres Kabel an einen Eingang des Oszilloskops angeschlossen wird. Mit dem Pulsgenerator wird nun das Wechselfeld gesteuert. Dazu wird ein  $A$ -Puls angelegt und die Wiederholrate bzw. Pulssequenzperiode sinnvoll gewählt. Natürlich muss dazu der Ausgang *sync out* an den Triggereingang des Oszilloskops gesteckt werden. Auf dem Oszilloskop sollte bei richtiger Wahl der Zeitkonstanten und der  $y$ -Auflösung das Wechselfeld zu sehen sein. Über das Faraday'sche Gesetz kann dann die Stärke des Feldes bestimmt werden:

$$U = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d}{dt} \int \mathbf{B}_s d\mathbf{f}. \quad (50)$$

Wobei  $U$  die in der Leiterschleife induzierte Spannung,  $\Phi$  der magnetische Fluss und  $d\mathbf{f}$  das Flächenelement ist.  $\mathbf{B}_s$  ist das linear polarisierte Wechselfeld, das von der Sendespule erzeugt wird. Für die Manipulation der Spins ist jedoch nur einer der beiden zirkular polarisierten Anteile verantwortlich (s. Abschn. 2.3).  $\mathbf{B}_s$  hat nun die Form:

$$\mathbf{B}_s = B_1 (\cos(\omega_p t) \cdot \mathbf{e}_x - \sin(\omega_p t) \cdot \mathbf{e}_y) + B_1 (\cos(\omega_p t) \cdot \mathbf{e}_x + \sin(\omega_p t) \cdot \mathbf{e}_y) \quad (51)$$

$$= 2B_1 \cdot \cos(\omega_p t) \cdot \mathbf{e}_x \quad (52)$$

Dabei ist  $\omega_p$  die Kreisfrequenz des angelegten Feldes. Die Anzeige des Frequenzgenerators zeigt allerdings die eigentliche Frequenz und nicht die Kreisfrequenz an, so dass der Wert noch mit dem Faktor  $2\pi$  versehen werden muss. Da die Empfängerschleife ( $N$  Windungen) so eingestellt sein soll, dass die Öffnung senkrecht auf dem Feld steht, ergibt sich aus Gl. (50) mit Gl. (52)

$$U = 2B_1 \omega_p \sin(\omega_p t) \cdot N \cdot A = U_0 \sin(\omega_p t) \quad (53)$$

$$B_1 = \frac{U_0}{2\omega_p N A}. \quad (54)$$

Daraus soll nun die Zeitdauer eines  $\pi/2$ -Pulses bestimmt werden. Aus den theoretischen Überlegungen wissen wir, dass in der Zeit  $2\pi/\omega'_L$  eine komplette Rotation der magnetischen Momente um die

$x'$ -Achse erzeugt werden kann. Anmerkung:  $\omega'_L$  ist nicht zu verwechseln mit der Präzessionsfrequenz  $\omega_L$ , um das statische B-Feld! Also dauert ein  $\pi/2$ -Puls die Zeit

$$T_{\pi/2} = \left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{1}{\omega'_L} = \frac{\pi}{2\omega'_L}. \quad (55)$$

Andererseits erhält man aus Gl. (27), dass die Beziehung  $\omega'_L = \gamma B_1$  gilt, also insgesamt

$$T_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} = \frac{\pi N A \omega_p}{\gamma U_0}. \quad (56)$$

Diese Pulsdauer wird dann mit *A-width* am Pulsgenerator eingestellt.

## 6.2 Optimierung der Einstellungen

Es sollte also der entsprechende Puls anliegen, der uns bei der gegebenen Frequenz das maximale FID liefert, da die Magnetisierung (im Rahmen der nur angenäherten Resonanzfrequenz) in die  $xy$ -Ebene geklappt wurde. Anhand dieses FID wird nun die Verstärkereinstellung vorgenommen. Dazu wird die Leiterschleife entfernt und das Probenröhrchen mit dem Mineralöl in den Probenraum gegeben. Die Verstärkung wird optimiert, dass ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis vorherrscht. Die Zeitskala und die  $y$ -Auflösung am Oszilloskop wird entsprechend gewählt, die *repetition time* auf rund eine Sekunde gestellt und das Tuning, d.h. die frequenzabhängige Verstärkung angepasst, so dass das FID maximal wird.

Nach der Grundeinstellung des Verstärkers muss der sogenannte Sweet-Spot gesucht und die richtige Resonanzfrequenz eingestellt werden. Der Sweet-Spot ist der Punkt der maximalen Homogenität des Magnetfeldes. Die Einstellung von Sweet-Spot und Resonanzfrequenz muss simultan vorgenommen werden, da die Resonanzfrequenz vom Magnetfeld abhängt. Die Resonanzfrequenz kann über das Fouriersignal optimiert werden. Das Fouriersignal kann über den zweiten Verstärkerausgang, der vom Mixer kommt, abgenommen werden. Dieses entsteht durch Multiplikation der Wechselspannung, die von der Spule aufgenommen wird (Frequenz  $\omega_L$ ), mit der von außen eingestrahlten Wechselspannung (Frequenz  $\omega_p$ ). Gemäß Additionstheorem ist das Resultat eine Schwebung:

$$2 \cdot \cos \omega_L t \cdot \cos \omega_p t = \cos(\omega_L + \omega_p) t + \cos(\omega_L - \omega_p) t. \quad (57)$$

Ausgegeben wird nur der niederfrequente Anteil  $\propto \cos(\omega_L - \omega_p) t$ . Das dort sichtbare Signal sollte keine Schwebungen mehr aufweisen. Sehen die Schwebungen eher deformiert aus, so kann es daran liegen, dass sich die Probe nicht im Sweet-Spot befindet. Es reicht in vielen Fällen die Probe dann in der Höhe mittels des Gummiringes zu die Positionseinstellung zu variieren, um die optimale Lage zu finden. Die Verschiebungen sollten allerdings nicht sonderlich groß sein. Dabei ist zu beachten, dass die Dauer der verschiedenen Pulse frequenzabhängig ist und diese entsprechend von Hand eingestellt werden müssen. Um also das FID maximal zu bekommen und die Einstellung entsprechend gut vornehmen zu können, muss auch die Länge des A-Pulses nachgestellt werden.

Nachdem ein optimaler FID gefunden wurde, kann nun eine erste Abschätzung für  $T_1$  vorgenommen werden. Dazu wird die *repetition time* herabgedreht, bis das FID etwa ein Drittel des maximalen Wertes hat. Der Rückgang der Magnetisierung ist damit zu erklären, dass sich das thermische Gleichgewicht nicht mehr einstellen kann, bevor der nächste Puls auf das System gegeben wird. Der Wert der dann eingestellten *repetition time* gibt die Größenordnung von  $T_1$  wieder. Die *repetition time* wird nun so gewählt, dass sie etwa den 10- bis 20-fachen Wert hat. Die Feineinstellung wird so vorgenommen, dass sich der FID nicht mehr ändert, wenn die *repetition time* geändert wird.

### 6.3 Bestimmung von $T_1$

Jetzt wird für  $T_1$  die oben beschriebene Messkurve aufgenommen, also eine Pulsfolge von  $\pi \rightarrow \tau \rightarrow \frac{\pi}{2}$  angelegt. Dabei sollte beachtet werden, dass die gemessenen Werte nur den Betrag darstellen. Der Teil der Messkurve bis zum Nulldurchgang der Magnetisierung muss also mit einem Faktor (-1) versehen werden. Bei der Messung kann auf die Blanking Funktion des Verstärkers zurückgegriffen werden. Es sollte aber darauf geachtet werden, dass immer noch ein gewisser Restpuls erhalten bleibt, der nicht mit dem FID verwechselt werden sollte. Die Auswertung muss die Bestimmung von  $T_1$  aus der Zero-crossing-point Methode, durch einen Exponentialfit und durch die Bestimmung der Steigung aus einem halblogarithmischen Auftrag enthalten. In der Fehlerrechnung müssen sowohl Ableseungenauigkeiten als auch die Fehler durch die Statistik enthalten sein. Die nach den jeweiligen Methoden erhaltenen Werte werden miteinander verglichen und abgeschätzt, welche genauer ist.

### 6.4 Bestimmung von $T_2$

Zur Bestimmung von  $T_2$  wird ein Pulszug wie oben beschrieben verwendet, also  $\frac{\pi}{2} \rightarrow \tau \rightarrow \pi \rightarrow \tau$ . Der B-Puls wird mehrfach angelegt und aus den beiden Methoden (Carr-Purcell oder Meiboom-Gill) diejenige gewählt, die das bessere Ergebnis liefert. Das Ergebnis der anderen Methode wird qualitativ geschildert und begründet, warum sie nicht verwendet wurde. Am Spektrometer befindet sich ein einfacher Schalter (mit MG für Meiboom-Gill gekennzeichnet), der den Übergang von Carr-Purcell zu Meiboom-Gill bewerkstelligt. Die Auswertung erfolgt hier wieder durch einen Exponentialfit und durch die Bestimmung der Steigung aus dem halblogarithmischen Auftrag. Die Fehlerrechnung umfasst wiederum die Ableseungenauigkeiten und die Fehler durch die Statistik.

## 7 Verständnisfragen zur Selbstkontrolle

- Was sind die Bedeutungen der Eigenwerte und Eigenzustände im idealen 2-Niveau-Spinsystem?
- Wir benutzen NMR-Frequenzen im MHz-Bereich. Warum stören die vorhandenen Elektronen in diesen Experimenten nicht?
- Was besagen die Blochgleichungen, und wie lassen sie sich lösen?
- Warum reicht es, die in der Aufnahmespule induzierten Spannungen zu messen, obwohl wir an den Magnetisierungen interessiert sind?
- Was bewirkt die Vormessung mit der Leiterschleife?
- Wie werden die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  experimentell bestimmt?
- Wie funktionieren die verbesserten Pulsabfolgen zur Messung von  $T_2$  nach Carr-Purcell und Meiboom-Gill?

## 8 Protokoll

Aufgaben für die Auswertung:

- Bestimmung von  $B_1$  und  $\tau_{\pi/2}$  mit Hilfe der Leiterschleife
- Abschätzung von  $T_1$  aus der *repetition time*
- Bestimmung von  $T_1$  aus der Pulssequenz durch
  - Auftragung der Magnetisierung über Wartezeit

- *zero crossing point* Methode
- Exponentialfit (dazu Bestimmung von  $U_0$  nötig)
- halblogarithmische Auftragung und Bestimmung der Steigung
- Vergleich Carr-Purcell und Meiboom-Gill bei  $T_2$ -Sequenz
- Bestimmung von  $T_2$  aus der Pulssequenz durch
  - Auftragung der Magnetisierung über Wartezeit
  - Exponentialfit
  - halblogarithmische Auftragung und Bestimmung der Steigung

Das Protokoll muss enthalten:

- Versuchsziel (max. 1 Seite)
- Funktionsprinzip und Aufbau
- Aufgabenstellung und Durchführung
- Darstellung der Ergebnisse
- Auswertung (quantitativ, mit Fehlerbetrachtung)
- Diskussion (Erklärung von Unterschieden, Herkunft von Fehlern, Auswirkungen aus Auswertemethoden)
- Zusammenfassung

Die geforderten Punkte in Protokoll und Auswertung können im Text geeignet kombiniert und zusammengefasst werden. Das Protokoll soll **nicht** enthalten:

- wiederholende Erläuterungen aus dem Text der Versuchsanleitung
- überflüssige Beschreibungen des Versuchsablaufs bzw. Angaben zu Versuchsbedingungen, die zum Messergebnis nichts Wesentliches beitragen

## Literatur

- [1] C. P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series in Solid-States Sciences 1, Third Edition, Springer Verlag (1990).
- [2] H. Y. Carr und E. M. Purcell: *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*. Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
- [3] S. Meiboom und D. Gill: *Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times*. Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 (1958).