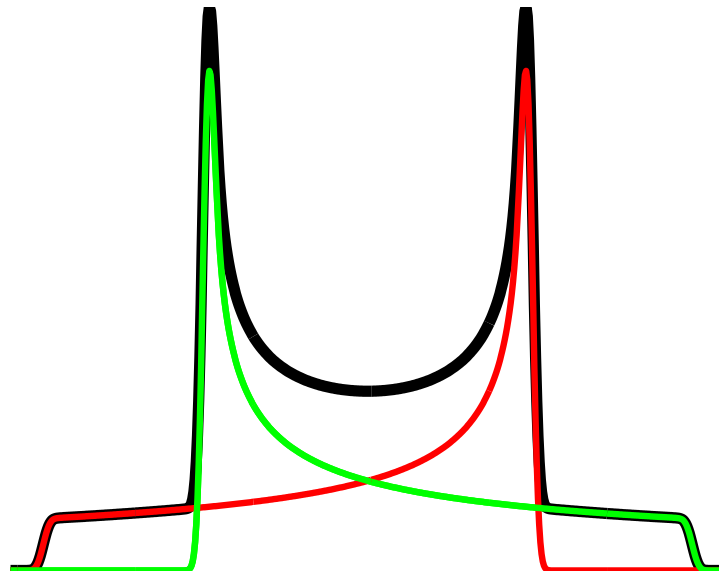


Physikalisches Institut der Universität Bayreuth

PHYSIKALISCHES PRAKTIKUM FÜR FORTGESCHRITTENE

GEPULSTE KERNSPINRESONANZ

D. Eismann, J. Gottwald, V. Matschl, P. Medick, B. Micko,  
W. Schütz, J. Senker, M. Vogel, E. Rößler



version-5.0-rc6

PDF generiert am 17. März 2014 um 13:28 basierend auf:

deckblatt.tex 67 2008-09-02 10:47:42Z peter  
\$URL: [https://btp2x8.phy.uni-bayreuth.de/svn/fp\\_nmr-versuch/trunk/anleitung/deckblatt.tex](https://btp2x8.phy.uni-bayreuth.de/svn/fp_nmr-versuch/trunk/anleitung/deckblatt.tex) \$

## Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                     |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Vorwort</b>                                                      | <b>4</b>  |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>                                      | <b>7</b>  |
| 2.1      | Einfache Resonanztheorie . . . . .                                  | 7         |
| 2.2      | Klassische Beschreibung: Das Vektorbild . . . . .                   | 8         |
| 2.3      | Relaxationseffekte (klassisch) . . . . .                            | 11        |
| 2.3.1    | Spin-Gitter-Relaxation . . . . .                                    | 11        |
| 2.3.2    | Spin-Spin-Relaxation . . . . .                                      | 11        |
| 2.4      | Blochsche Gleichungen (klassisch) . . . . .                         | 12        |
| 2.5      | Freier Induktionszerfall und Spektrum (klassisch) . . . . .         | 12        |
| 2.6      | Detektion des Signals . . . . .                                     | 15        |
| 2.7      | Feldinhomogenität . . . . .                                         | 16        |
| 2.8      | <u>Versuch 1:</u><br>Justierung des Spektrometers . . . . .         | 18        |
| 2.9      | Pulsfolgen zur Bestimmung von $T_1$ und $T_2$ . . . . .             | 19        |
| 2.9.1    | Pulsfolgen zur Bestimmung von $T_1$ . . . . .                       | 19        |
| 2.9.2    | Pulsfolgen zur Bestimmung von $T_2$ . . . . .                       | 21        |
| 2.10     | Versuch 2: Bestimmung von $T_1$ und $T_2$ . . . . .                 | 24        |
| <b>3</b> | <b>Das Spektrometer im Praktikum</b>                                | <b>26</b> |
| <b>4</b> | <b><math>^1\text{H}</math>-NMR Spektroskopie am Festkörper</b>      | <b>28</b> |
| 4.1      | Theorie . . . . .                                                   | 28        |
| 4.1.1    | Wechselwirkende Kernspins . . . . .                                 | 28        |
| 4.1.2    | Magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung . . . . .                    | 28        |
| 4.1.3    | Spektrum eines Einkristalls . . . . .                               | 30        |
| 4.1.4    | Pulverspektrum . . . . .                                            | 31        |
| 4.1.5    | Festkörper-Echo . . . . .                                           | 32        |
| 4.2      | <u>Versuch 3:</u><br>Festkörper-NMR: Pulver-Spektrum . . . . .      | 33        |
| 4.3      | <u>Versuch 4:</u><br>Festkörper-NMR: Einkristallspektren . . . . .  | 34        |
| <b>5</b> | <b>Relaxationstheorie nach Bloembergen, Purcell und Pound (BPP)</b> | <b>35</b> |
| 5.1      | Theorie . . . . .                                                   | 35        |
| 5.2      | <u>Versuch 5:</u><br>Relaxationsverhalten von o-Terphenyl . . . . . | 39        |

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6 Paramagnetische Verunreinigungen</b>                           | <b>40</b> |
| 6.1 Beschleunigte Relaxation durch paramagnetische Ionen . . . . .  | 40        |
| 6.2 <u>Versuch 6:</u><br>Paramagnetische Verunreinigungen . . . . . | 41        |
| <b>A Quadraturdetektion im Detail</b>                               | <b>42</b> |
| <b>B Programmierung des Spektrometers</b>                           | <b>43</b> |
| B.1 Parameter der Messung . . . . .                                 | 43        |
| B.2 Befehle zur Definition von Pulssequenzen . . . . .              | 44        |
| B.3 Geräteparameter . . . . .                                       | 45        |
| B.4 Schleifen . . . . .                                             | 46        |

## 1 Vorwort

Seit dem Sommersemester 1997 wird im Fortgeschrittenen-Praktikum ein neu konzipierter NMR-Versuch angeboten, der sich durch den Einsatz eines modernen kommerziellen NMR-Spektrometers auszeichnet. Als Benutzerschnittstelle dient ein PC. Die Zeiten von Potentiometerknöpfen und Millimeterpapier sind damit *eigentlich* vorbei. Dies mag vielleicht bedauerlich sein, doch die Realität eines Physikers in einem typischen Labor wird heute immer mehr durch die Präsenz von Rechnern, d. h. durch die digitale Datenverarbeitung und die Steuerung des Experiments mit Hilfe eines Computers bestimmt. So kommt es heute auch darauf an, sich an die jeweilige Rechnerumgebung an einem Arbeitsplatz möglichst schnell anzupassen. Weiterhin können mit einem solchen rechnergestützten Spektrometer neuartige NMR-Experimente durchgeführt werden. So erlauben z. B. die Anwendung von Mehr-Pulsfolgen und der Fouriertransformation, die Analyse breiter Festkörperspektren. Damit können Phänomene, die für den Physiker von besonderem Interesse sind, untersucht werden. Bislang waren im Praktikum nur Untersuchungen an Flüssigkeiten möglich.

Nachdem schließlich die erste Generation von Studenten durch diese „neue Schule der NMR“ gegangen war, machten wir eine für einige vielleicht erstaunliche Erfahrung. Obwohl mehr und deutlich interessantere Experimente durchgeführt werden konnten, war der Lernerfolg zurückgegangen. Das Spektrometer wurde als eine „black box“ erlebt, in der unverstandene Dinge ablaufen, und die Experimente wurden meist nur „ohne Sinn und Verstand“ durchgeführt. Wir haben also die Notbremse gezogen! Noch einmal hatte sich ein Lehramtskandidat, Herr Eismann, daran gemacht, alles zu überarbeiten (2002–2003). Auch wurde noch einmal kräftig investiert. Und — Sie werden lachen — wir haben das Millimeterpapier wieder eingeführt! Auch kommt das spielerische Element wieder mehr zur Geltung. Bevor Sie also jetzt das volle Potential des Spektrometers ausnützen und z. B. eine vollautomatische Spin-Gitter-Relaxationsmessung durchführen werden, gilt es die Grundlagen der NMR zu verstehen — und zu diesem Zweck ist eben das Millimeterpapier nach wie vor sehr gut geeignet. Sie können sich schon jetzt fragen, wie man die Zeitkonstante eines exponentiellen Zerfalls ohne Verwendung eines Taschenrechners ermittelt. Also versuchen wir einen zweiten Anlauf — und Sie werden uns berichten, wie es Ihnen ergangen ist.

Die Erzeugung und der Nachweis eines NMR-Signals sind im Prinzip einfach, jedoch erfordert die experimentelle Realisierung einen nicht zu unterschätzenden technischen Aufwand. Neben der Erzeugung eines homogenen Magnetfelds sind Bausteine aus der Hochfrequenztechnik nötig, um das Kernspinsystem anzuregen und dessen Antwort zu registrieren. Ein NMR-Spektrometer ist deshalb zunächst für viele tatsächlich eine „black box“.

Die NMR fand nach ihrer Entdeckung (1946) rasch Verbreitung in den Forschungslaboratorien und einigen Unternehmen. Nach ihrer Einführung war ein bedeutender Entwicklungssprung der Übergang von der CW-Methode<sup>1</sup> auf die Pulstechnik, der nur durch die Entwicklung des Fast-Fourier-Algorithmus (FFT) und dessen Implementierung in schnellen elektronischen Bauteilen bzw. später in programmierbaren Rechnern möglich war. Moderne NMR-Technik ist untrennbar mit Computern verbunden.

Ferner ist die NMR aufgrund ihrer Selektivität — die NMR-Signale verschiedener Kerne wie  $^1\text{H}$  oder  $^{13}\text{C}$  lassen sich getrennt voneinander messen — zu einer unverzichtbaren

---

<sup>1</sup>„continuous wave“: Bestimmung der Absorption einer eingestrahlten Radiowelle fester Frequenz als Funktion der Magnetfeldstärke

Methode im Bereich der chemischen Analytik geworden, von Routinemessungen des präparativen Chemikers bis hin zur aufwendigen kompletten Bestimmung der Struktur von Proteinen in Lösung. In jüngster Zeit dehnen sich mit der Zugänglichkeit sehr hoher Magnetfelder ( $> 15$  Tesla) die Möglichkeiten der Strukturbestimmung mit Hilfe der NMR auch auf den Festkörper aus, hier insbesondere auf nicht-kristalline Festkörper wie z. B. biologische Materialien oder komplexe amorphe Polymersysteme. Gerade in diesen Fällen ist die NMR häufig der klassischen Röntgenstrukturanalyse überlegen. Aber auch im Bereich der Medizin hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten mit der Kernspin-Tomographie<sup>2</sup> ein neuartiges bildgebendes Verfahren durchgesetzt. Und die Entwicklung steht nicht still. Ständig werden neue Anwendungsgebiete für die NMR gefunden. Die Anfänge wie auch die Entwicklung der letzten Jahre lassen sich an den verliehen Nobelpreisen auf dem Gebiet der NMR ablesen.

Dieses breite Anwendungsfeld hat seit langem verschiedene Firmen dazu veranlasst, NMR-Komplettsysteme (Spektrometer, Computer, Software) für Standarduntersuchungen anzubieten. Ein solches Spektrometer, mit dem u. a. routinemäßig in der Industrie der Fettgehalt von Lebensmitteln (z. B. in Schokolade, Margarine) überprüft wird, steht Ihnen jetzt im Praktikum zur Verfügung. Für den Bereich der Forschung gibt es heute extrem leistungsfähige NMR-Spektrometer, die mit einem hohen, durch einen Kryomagneten<sup>3</sup> erzeugten Feld arbeiten. Zwei solche Systeme sind z. B. am Lehrstuhl für Experimentalphysik II installiert.

Für die einfache Analytik in der Produktion oder Qualitätskontrolle ist nur rudimentäre Kenntnis der physikalischen Zusammenhänge, die im Bereich der NMR zu Tage treten, notwendig. Allerdings bedingt die Entwicklung geeigneter NMR-Methoden, die letztendlich dann als fertige Module einfach nur noch aufgerufen werden müssen, Verständnis der am Spinsystem vorgenommenen Manipulationen (spätestens hier kommt der Physiker ins Spiel). Mit anderen Worten: es geht um Spindynamik, die mit grundlegendem Wissen der Quantenmechanik zu verstehen ist. Aber auch mit klassischen Bildern wie z. B. dem Vektorbild lässt sich schon vieles begreifen. Die NMR-Technik erlaubt den experimentellen Zugang zu einem Quantensystem. Man kann mit ihm „spielen“, seine Reaktionen, die sich meist leicht berechnen lassen, auch im Experiment nachvollziehen. Da die Umgebung der Kerne Einfluss auf die Eigenschaften des Kernspinsystems nimmt, kann umgekehrt durch die Messung des NMR-Signals die Umgebung der Kerne (z. B. Kopplung an Nachbarkerne, Ladungsverteilung) bestimmt werden. Damit können Physiker interessierante Fragestellungen im Festkörper gezielt angehen.

In den Praktikumsversuchen sollen Sie zum Einen typische, durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Protonen verbreiterte  $^1\text{H}$ -NMR-Festkörperspektren aufnehmen und in einem Fall anhand einer Linienformanalyse des NMR-Spektrums daraus den Abstand der beiden Protonen im Wassermolekül (in Bariumchlorat eingebettet als Kristallwasser) mit hoher Genauigkeit bestimmen. Dabei werden Sie Messungen sowohl am Pulver als auch am Einkristall vornehmen und die Spektren aus dem Zeitsignal mit Hilfe der Fourier-Transformation erhalten. Zum Anderen gilt es, die molekulare Bewegung in einer unterkühlten hochviskosen Flüssigkeit in Abhängigkeit der Temperatur anhand der Messung der für die NMR-Spektroskopie sehr wichtigen Relaxationszeiten zu studieren. Als Letztes sollen Sie den Einfluss von paramagnetischen Ionen in wässriger Lösung auf die Relaxation der Protonen studieren. Bevor Sie

---

<sup>2</sup>engl. MRI: Magnetic Resonance Imaging

<sup>3</sup>Supraleitende Spulen in einem Heliumbad

diese Experimente durchführen können, müssen Sie allerdings das Wesentliche eines NMR-Spektrometers verstehen.

Im Einzelnen sollen Sie die folgenden Experimente durchführen:

**Versuch 1:** Einstellen der grundlegenden Versuchsparameter (Magnetfeld-Offset, Empfänger-Phase, Pulslängen).

**Versuch 2:** Programmieren und Optimieren der Parameter für Standardexperimente (Hahn'sches Echo, Sättigungsfolge, Solid Echo. . .), Durchführung einer automatischen  $T_1$ - und  $T_2$ -Messung.

**Versuch 3 und 4:** Messung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Serie  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips),  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Hemigips) und  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bariumchlorat). In dieser Reihe nimmt der Abstand der Kristallwassermoleküle ständig zu. Für  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist die Annahme isolierter (im Sinne der NMR) Wassermoleküle gerechtfertigt, d. h. zur Berechnung des Spektrums muss nur die Wechselwirkung der beiden Wasserstoffkerne in jeweils einem Wassermolekül herangezogen werden (wohldefiniertes Spinpaar). Die genannten Proben werden als Kristallpulver vermessen. Für  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soll auch eine Einkristallprobe vermessen werden, deren Spektrum in charakteristischer Weise von der Orientierung des Einkristalls zum äußeren Magnetfeld abhängt.

**Versuch 5:** Messung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  als Funktion der Temperatur ( $10^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ ) in der unterkühlten Flüssigkeit o-Terphenyl (ortho-Terphenyl) und Untersuchung des Zusammenhangs der Relaxationszeiten mit der Viskosität. o-Terphenyl ist ein typischer organischer Glasbildner, d. h. infolge der starken Zunahme der Viskosität beim Unterkühlen, also beim Unterschreiten der Schmelztemperatur ohne Kristallisation ( $T < T_M$ ), erstarrt schließlich die Flüssigkeit als glasartiger Festkörper ( $T < -30^\circ\text{C}$ ).

**Versuch 6:** Bestimmung der Konzentration paramagnetischer Ionen in wässriger Lösung.

Hinweis: Entsprechend dem entwickeltem Stand der NMR-Methode reicht der Umfang der verfügbaren Literatur für eine eigene Bibliothek. Eine kurze, für diesen Versuch geeignete Einführung, ist jedoch nicht greifbar. Die Autoren dieser Zeilen waren bestrebt, das nötige Wissen in folgender Anleitung wiederzugeben, entsprechend ist sie etwas länger ausgefallen. An einigen Stellen wird zusätzlich auf einzelne Kapitel aus der Literatur verwiesen. Ein Verständnis des in diesem Skript dargestellten Sachverhaltes sollte eine erfolgreich Durchführung der Praktikumsversuche ermöglichen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Einfache Resonanztheorie

Die magnetische Kernspinresonanz beruht auf der Wechselwirkung der nicht verschwindenden magnetischen Momente der Atomkerne mit externen, d. h. von außen angelegten Magnetfeldern sowie von internen, durch die Probe selbst erzeugten magnetischen und elektrischen Feldern. Der dominierende Anteil für Kerne mit  $I > 0$  ist durch die Zeeman-Kopplung des magnetischen Dipolmoments an das externe statische Feld  $\vec{B}_0$  gegeben:

$$\hat{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (1)$$

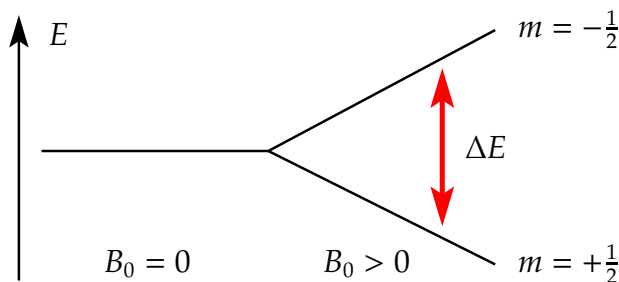
Mit Hilfe der Eigenschaften der Spinoperatoren<sup>4</sup> kann man die Eigenwerte des Zeeman-Operators eines magnetischen Moments im äußeren Feld quantenmechanisch berechnen. Die Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}_z |Im\rangle = E_m |Im\rangle \quad (2)$$

führt zu den Energieeigenwerten  $E_m = -m\gamma\hbar B_0$ , wobei  $|Im\rangle$  die Eigenfunktion mit der magnetischen Quantenzahl  $m$  ist. Für Kerne mit der Spinquantenzahl  $I = \frac{1}{2}$  (z. B. Protonen) existieren zwei energetisch unterschiedliche Einstellungen des magnetischen Momentes bezüglich der z-Richtung des magnetischen Feldes  $\vec{B}_0$ .

$$\langle \mu_z \rangle \propto \langle \hat{I}_z \rangle = \langle Im | \hat{I}_z | Im \rangle = m\hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar \quad (3)$$

Die Aufspaltung  $\Delta E$  der Energieniveaus im Magnetfeld lässt sich durch von elektromagnetischen Wellen induzierte Dipolübergänge nachweisen. Für diese Übergänge gilt die, z. B. auch für optische Übergänge bekannte, Auswahlregel:  $\Delta m = \pm 1$ . Die Resonanzfrequenz liegt bei technisch erreichbaren Magnetfeldstärken (bis 20 Tesla) normalerweise im Radiofrequenzbereich (MHz).



**Abbildung 1:** Zeeman-aufspaltung im Magnetfeld. Die Aufspaltung wächst linear mit der Feldstärke.

Betrachtet man das gesamte Kernspinsystem ( $\rightarrow$  Statistik & Thermodynamik) im thermischen Gleichgewicht, so sind die relativen Besetzungszahlen  $p_m$  der Zeeman-Energiezustände  $E_m$  proportional dem Boltzmann-Faktor:

$$p_m = \frac{N_m}{N} \propto \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (4)$$

<sup>4</sup>= Drehimpulsoperatoren,  $i\hbar\hat{I} = \hat{I} \times \hat{I}$

$N_m$  beschreibt hierbei die Zahl der Kernspins im Zustand  $|Im\rangle$  und  $N$  ist die Gesamtzahl der Kernspins. Die Ungleichheit der Besetzungszahlen führt zu einer endlichen Größe des Erwartungswertes des Operators  $\hat{\mu}_z$  des Kerndipolmoments:

$$\langle \hat{\mu}_z \rangle = \sum_{m=-1}^1 \hat{\mu}_{z,m} \cdot p_m \quad (5)$$

Daraus folgt eine makroskopisch messbare Magnetisierung  $-\vec{M}_\infty = N\langle \hat{\mu}_z \rangle \hat{e}_z$  parallel zu  $\vec{B}_0$ . Es liegt Kernparamagnetismus vor. In der Regel gilt  $\mu B_0 \ll kT$ , die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_\infty$  ist somit über die wohlbekanntene Curie-Formel für die statische Kernsuszeptibilität  $\chi_0$  mit atomaren Größen bzw. der Temperatur verknüpft („nachrechnen“!).

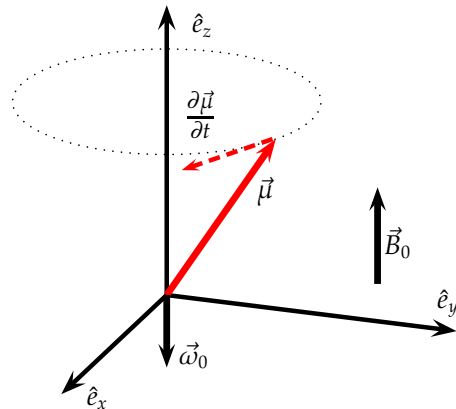
$$M_\infty = \frac{\chi_0}{\mu_0} B_0 \quad \text{mit} \quad \chi_0 = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3VkT} \quad (6)$$

## 2.2 Klassische Beschreibung: Das Vektorbild

Für ein Zwei-Niveau-System ( $I = \frac{1}{2}$ ) ist eine klassische Behandlung im sogenannten Vektorbild möglich. Das angelegte  $\vec{B}_0$ -Feld erzeugt ein Drehmoment  $\vec{D}$  auf das magnetische Moment eines Kernspins. Ausgehend vom Gesetz der Drehimpulserhaltung gilt:

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (7)$$

wobei  $\vec{L}$  der Drehimpuls ist.



**Abbildung 2:** Präzessionsbewegung des magnetischen Moments im Laborsystem für  $\gamma > 0$ .

Der Drehimpuls ist über das gyromagnetische Verhältnis  $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$  mit dem magnetischen Moment verknüpft. Daher folgt, analog zu einem schweren Kreisel im Gravitationsfeld, dass das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  um das  $\vec{B}$ -Feld gemäß der Gleichung

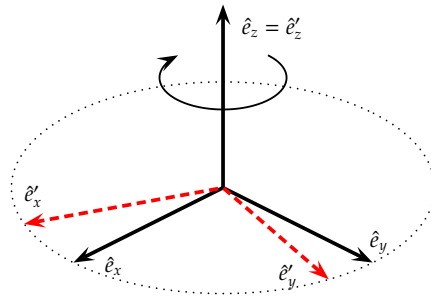
$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (8)$$



mit der Kreisfrequenz  $\vec{\omega}_L = -\gamma \cdot \vec{B}_0$  (Larmorfrequenz) präzediert. Analog gilt für die makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}$ :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\gamma}{V} \sum_N \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (9)$$

Zur weiteren Beschreibung erweist es sich als nützlich, ein rotierendes Koordinatensystem RKS ( $\hat{e}'_x, \hat{e}'_y, \hat{e}_z = \hat{e}'_z$ ) einzuführen. Dieses soll sich zunächst allgemein mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\omega}_0$  bezüglich des Laborsystems um die z-Achse drehen. Für den Übergang vom Laborsystem zum rotierenden Koordinatensystem gilt der Zusammenhang:



**Abbildung 3:** Rotierendes Koordinatensystem.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right)_{\text{rot}} + \vec{\omega}_0 \times \vec{M} \quad (10)$$

Damit ergibt sich unter Verwendung von Gl. 9:

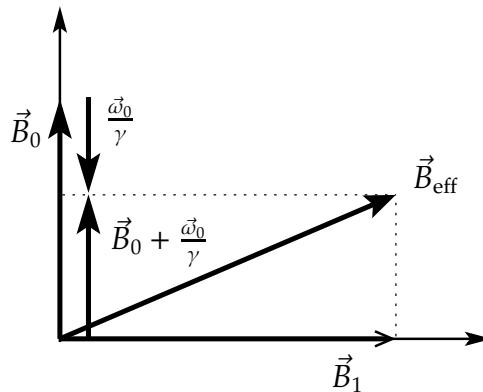
$$\left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right)_{\text{rot}} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 - \vec{\omega}_0 \times \vec{M} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}}) \quad \text{mit} \quad \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma} \quad (11)$$

Wählt man (Resonanzbedingung)  $\vec{\omega}_0 = \vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}_0$  so ist

$$\left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right)_{\text{rot}} = 0 \quad (12)$$

und somit  $\vec{M}$  stationär im rotierenden Koordinatensystem. Man ist „in Resonanz“. Durch geschickte Wahl des rotierenden Koordinatensystems ( $\rightarrow$  Koordinatentransformation) kann also in den dynamischen Gleichungen das externe statische Magnetfeld  $\vec{B}_0$  eliminiert werden. Es spielt keine Rolle mehr. Dies erleichtert die Beschreibung, falls andere Wechselwirkungen, wie im folgenden für die Pulsanregung gezeigt, wirksam werden.

Legt man nun ein magnetisches Wechselfeld mit einer Frequenz  $\omega = \omega_0$  (im Bereich der Radiowelle für  $B_0 \approx$  einige Tesla) senkrecht zum  $\vec{B}_0$ -Feld an, so können mit dessen Hilfe, wie oben angedeutet, Übergänge zwischen den Energiezuständen erzeugt werden. Dieses Wechselfeld erscheint im rotierenden Koordinatensystem als statisches Magnetfeld  $\vec{B}_1$ . Durch geeignete Wahl der Phase relativ zu  $\omega_0$  wird die Richtung von  $B_1$  im RKS



**Abbildung 4:** Zur Definition des effektiven Feldes  $\vec{B}_{\text{eff}}$  im rotierenden Koordinatensystem.

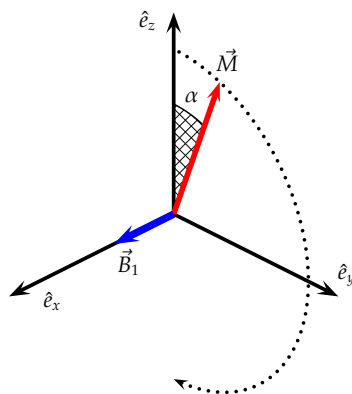
definiert. Im rotierenden Koordinatensystem präzediert das magnetische Moment um dieses  $\vec{B}_1$ -Feld mit einer effektiven Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1$ .

Schaltet man das  $\vec{B}_1$ -Feld nur für eine Zeit  $t_p$  ein, spricht man von einem Puls. Eine Abfolge solcher Pulse wird als Pulssequenz, -folge oder -programm bezeichnet. Für den „Drehwinkel“ („Linke-Hand-Regel“) der Magnetisierung um die  $\hat{e}'_x$ - bzw.  $\hat{e}'_y$ -Achse gilt dann:

$$\alpha = |\omega_1|t_p = \gamma B_1 t_p \quad (13)$$

Man spricht beispielsweise von einem  $90^\circ_x$ -Puls, falls  $B_1$  entlang  $x'$  liegt, die Magnetisierung also um die  $x'$ -Achse gedreht wird und die Pulslänge  $t_p$  so gewählt ist, dass der Drehwinkel  $90^\circ$  beträgt.

Somit können im RKS mit Hilfe von Pulsen im Radiofrequenzbereich (kurz: rf-Pulse) definierter Dauer und Phasenlage die magnetischen Momente und damit auch die makroskopische Magnetisierung gedreht werden. Dabei wird — für vorgegebenen Drehwinkel — eine möglichst kurze Pulslänge  $t_p$ , also ein möglichst großes  $B_1$ -Feld angestrebt, da dies der Anregung eines breiteren Frequenzspektrums entspricht.



**Abbildung 5:** Illustration des Kippwinkels  $\alpha$ .

Was geschieht nun mit der Magnetisierung nach einem  $90^\circ$ -Puls? Vernachlässigt man zunächst Relaxationseffekte (siehe Kap. 2.3), bleibt die Magnetisierung im RKS unverändert, d. h. im Laborsystem findet eine Präzession um die  $z$ -Achse statt. Dies ermöglicht den einfachen Nachweis dieser Magnetisierung: In einer Spule, die senkrecht zum äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  steht und die auch zur Einstrahlung der rf-Pulse dient, induziert die magnetische Flußänderung, hervorgerufen durch die präzedierende Magnetisierung, eine Wechselspannung (vgl. auch Abschnitt 2.6). Diese wird Ausgangspunkt für die Analyse des Spinsystems.

## 2.3 Relaxationseffekte (klassisch)

Bislang sind die Kernspins als isoliert betrachtet worden. Dies ist aber nur in seltenen Fällen eine gute Beschreibung. Häufig wechselwirken die Kernmomente direkt miteinander (z. B. über dipolare magnetische Kopplungen wie in Kap. 4.1.1) bzw. mit ihrer Umgebung (z. B. durch die sog. chemische Verschiebung oder quadrupolare Wechselwirkung). All diese Mechanismen führen in erster Näherung zu einer charakteristischen, von lokalen Parametern wie Nächste-Nachbar-Abstand, Orientierung des lokalen Wechselwirkungstensors zu  $\vec{B}_0$ , usw. abhängigen weiteren Aufspaltung der Energieniveaus, die ausgenutzt werden kann, um eben diese Parameter zu bestimmen.

Aufgrund endlicher Temperatur und der damit verbundenen Bewegung der Atome und Moleküle treten neben statischen Feldern auch zeitabhängige Wechselwirkungen auf, die in einer dementsprechend zeitabhängigen Störungsrechnung behandelt werden. Daraus ergibt sich, dass durch diese Wechselfelder induzierte Übergänge eine Relaxation des Spinsystems von angeregten Zuständen (z. B. nach einem Puls) in das thermische Gleichgewicht ermöglichen. Der folgende Abschnitt gibt zunächst eine phänomenologische Einführung, die dann in Kap. 5 weiter entwickelt wird. Prinzipiell lassen sich Relaxationsphänomene in zwei Gruppen einteilen: (a) Spin-Gitter- oder *longitudinale Relaxation*, die mit einem Energietransfer vom Spinsystem zum Rest des Systems, auch Gitter genannt, verbunden ist und (b) Spin-Spin- oder *transversale Relaxation*, bei der dieser Energieübertrag fehlt und die allein durch eine Entropiezunahme im Spin-System gekennzeichnet ist.

Welche Übergangsart neben Absorption und induzierter Emission gibt es noch ( $\rightarrow$  Laser)?  
Warum spielt diese in der Regel bei Feldern im Tesla-Bereich (Resonanzen im MHz-Bereich) keine Rolle?

**FRAGE**

### 2.3.1 Spin-Gitter-Relaxation

Ohne magnetisches Feld  $\vec{B}_0$  sind die Spinniveaus entartet: aufgrund der Gleichbesetzung gibt es keine makroskopische Magnetisierung. Im Magnetfeld orientiert sich nach einer Zeit  $t$  ein Überschuss von Kernmomenten in Feldrichtung  $\vec{e}_z$ . Die makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}(t)$  erreicht für große Zeiten den thermischen Gleichgewichtszustand  $\vec{M}_\infty \parallel \vec{e}_z$ . Der anfängliche Zustand der Gleichverteilung der magnetischen Dipolorientierungen im Magnetfeld kann als eine unendlich hohe Temperatur des Spinsystems beschrieben werden. Instantan beginnt das Spinsystem sich abzukühlen und damit die Besetzungszahlen so einzustellen — über induzierte Emission — wie sie durch die Boltzmann-Verteilung für die Temperatur der Probe gegeben sind (thermisches Gleichgewicht). Die Kerne müssen hierbei Energie an das Gitter abgeben. Dieser Vorgang heißt, wie bereits oben eingeführt *longitudinale* oder *Spin-Gitter-Relaxation*. Der zeitliche Verlauf wird durch die Zeitkonstante  $T_1$  charakterisiert.

### 2.3.2 Spin-Spin-Relaxation

Durch einen  $90^\circ$ -Puls kippt die makroskopische Magnetisierung in die  $x$ - $y$ -Ebene und beginnt um das  $\vec{B}_0$ -Feld zu präzedieren. Tatsächlich zerfällt jedoch, zusätzlich zur Spin-Gitter-Relaxation, die Phasenbeziehung der einzelnen Kernspins im Laufe der Zeit aufgrund von fluktuierenden Feldern. Es kann für  $t \rightarrow \infty$  keine Magnetisierung senkrecht zu

$\vec{B}_0$  existieren, da es keine statischen Feldkomponenten senkrecht zu  $B_0$  gibt. Die durch den rf-Puls erzwungene Quermagnetisierung muss deshalb zerfallen. Dieser Zerfall wird durch die *transversale* bzw. *Spin-Spin-Relaxationszeit*  $T_2$  charakterisiert und ist ein irreversibler Prozess. Da sich hierbei die Gesamtenergie des Spinsystems wie auch des Gitters aber nicht ändert, sondern nur die Kohärenz innerhalb der Spinsystems verloren geht (Dephasierung), spricht man auch von einem Entropieprozess.

## 2.4 Blochsche Gleichungen (klassisch)

Die klassische Bewegungsgleichung für die Magnetisierung aus Abschnitt 2.2 kann durch die phänomenologische Einführung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  modifiziert werden (F.Bloch, [2]).

$$\frac{dM_{x,y}(t)}{dt} = \gamma (\vec{M}(t) \times \vec{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}(t)}{T_2} \quad (14)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma (\vec{M}(t) \times \vec{B})_z + \frac{M_\infty - M_z(t)}{T_1} \quad (15)$$

Diese Gleichungen stellen eine gute Näherung für ein Zwei-Niveau-System ( $I = \frac{1}{2}$ ) und für Spins, die nicht stark wechselwirken, z. B. in Flüssigkeiten, dar. Im rotierenden Koordinatensystem lauten die Blochschen Gleichungen im Resonanzfall ( $\omega_0 = \omega_L$ ):

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad (16)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (17)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_\infty - M_z}{T_1} \quad (18)$$

Leicht zu erkennen ist, dass im Falle eines Nichtgleichgewichtszustands der Magnetisierung die  $x'$ - $y'$ -Komponenten mit der Zeit verschwinden, die  $z$ -Komponente sich hingegen bis zur Gleichgewichtsmagnetisierung wieder aufbaut.

## 2.5 Freier Induktionszerfall und Spektrum (klassisch)

Durch einen  $90^\circ$ -Puls wird der Vektor der Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}_\infty$  in die  $x$ - $y$ -Ebene gedreht (vgl. Kap. 2.2). Gemäß den Blochschen Gleichungen präzediert die Magnetisierung dort mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  im Laborsystem um die  $z$ -Achse und unter der Annahme  $\vec{M}(t=0) = M_\infty \vec{e}_x$  erhält man ( $\omega_L = -\gamma B_0$ )

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_\infty \cos(\omega_L t) e^{-t/T_2} \\ M_y(t) &= -M_\infty \sin(\omega_L t) e^{-t/T_2} \end{aligned} \quad (19)$$

Die Präzession führt so zu einem messbaren Induktionssignal in der Probenspule, welches mit  $T_2$  zerfällt. Dieses Signal nach einem einzigen Puls wird als freier Induktionszerfall oder kurz FID (free induction decay) bezeichnet. Die beiden transversalen Komponenten der Magnetisierung,  $M_x$  und  $M_y$ , lassen sich zu einer komplexen transversalen Magnetisierung  $M_+$  zusammenfassen:

$$M_+(t) = M_x(t) + iM_y(t) = M_\infty e^{-i\omega_L t} e^{-t/T_2} \quad (20)$$

Im RKS präzediert die Magnetisierung mit der Frequenz  $\Delta\omega = \omega_L - \omega_0$  ( $\Delta\omega \ll \omega_L$ ). Es gilt:

$$M'_+(t) = M_\infty e^{i\Delta\omega t} e^{-t/T_2} \tag{21}$$

Für  $\Delta\omega = 0$  liegt Resonanz vor und die Magnetisierung zerfällt, ohne zu oszillieren.

Die Frequenz im rotierenden Koordinatensystem  $\Delta\omega$  kann auch aus einer zusätzlichen Wechselwirkung der Kerne — neben der dominierenden Zeeman-Wechselwirkung — mit ihrer „Umgebung“, z. B. anderen Kernen, stammen. Die NMR ist daher in der Lage, aus  $\Delta\omega$ , oder besser aus der Verteilung von  $\Delta\omega$  ( $\rightarrow$  Spektrum) Erkenntnisse über die lokale Umgebung der Kerne zu gewinnen (vgl. Kapitel 4).

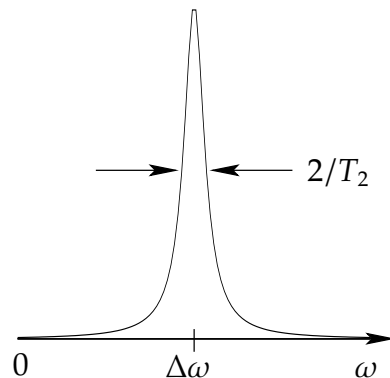
Es kann allgemein gezeigt werden (vgl. [11, 51ff]), dass die Antwort eines Systems auf eine Pulsanregung nach Fouriertransformation das Spektrums liefert (vgl. Abb. 7). Das FID-Signal  $M_+(t)$  wird über die senkrecht zum  $\vec{B}_0$ -Feld stehende Sender- und Empfangsspule aufgezeichnet; im Spektrometer wird der Verlauf der Magnetisierung im RKS herauspräpariert (siehe Kap. 2.6) und das Spektrum  $S(\omega)$  durch Fourier-Transformation (implementiert als fast fourier transform, kurz FFT) gewonnen:<sup>5</sup>

$$S(\omega) = \int_0^\infty M'_+(t) \exp(-i\omega t) dt$$

An einem Ensemble von Kernen, die im RKS die Resonanzfrequenz  $\Delta\omega$  besitzen, lässt sich die Fouriertransformation einfach durchführen.

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_0^\infty M'_+(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{M_\infty}{1/T_2 + i(\omega - \Delta\omega)} \\ &= \frac{M_\infty T_2}{1 + [T_2(\omega - \Delta\omega)]^2} - i \frac{M_\infty T_2^2(\omega - \Delta\omega)}{1 + [T_2(\omega - \Delta\omega)]^2} \\ &= A(\omega - \Delta\omega) + iD(\omega - \Delta\omega) \end{aligned} \tag{22}$$

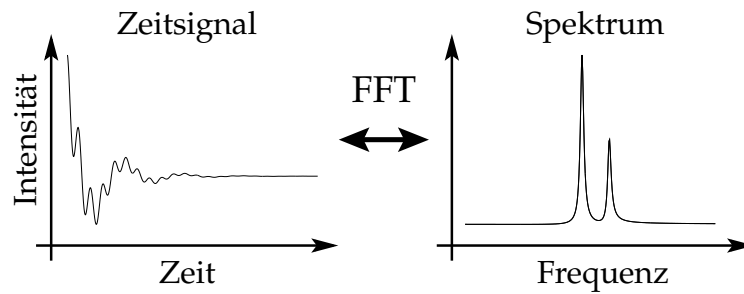
Der Realteil des Spektrums enthält das Absorptionssignal, der Imaginärteil das Dispersionsignal. Der Absorptionsanteil besteht aus einer Lorentz-Kurve mit Zentrum bei  $\Delta\omega$  und einer Halbwertsbreite von  $\frac{2}{T_2}$  (vgl. Abb. 6).



**Abbildung 6:** Aus der Halbwertsbreite lässt sich die Relaxationszeit  $T_2$  bestimmen [4, S. 41].

Treten mehrere über ihre Resonanzfrequenz unterscheidbare Subensemble auf, so ist das Spektrum eine Superposition der entsprechenden Teilspektren (vgl. Abb. 7).

<sup>5</sup>Der Übergang vom Laborsystem ins rotierenden Koordinatensystem ändert an der Ableitung prinzipiell nichts. Das gesamte Spektrum wird lediglich um  $\omega_0$  verschoben.



**Abbildung 7:** FID (Realteil im rotierenden Koordinatensystem dargestellt) und Spektrum (Realteil) eines Systems aus zwei mit der NMR unterscheidbaren Subensembles (zwei Resonanzfrequenzen z. B. aufgrund der chem. Verschiebung). Das Integral über die Linien erlaubt eine direkte Aussage über die (relative) Besetzung der beiden Subensembles.

Dies ist z. B. der Fall, wenn „chemisch verschiedene“ Protonen in der Flüssigkeit vorliegen. Die „chemische Umgebung“ (genauer die Elektronenverteilung) dieser Kerne verschiebt geringfügig die Larmor-Frequenz (im ppm<sup>6</sup>-Bereich). Diesen Effekt nennt man *chemische Verschiebung*. Im Fall vieler Subensembles, wie z. B. im Festkörper (Kap. 4.1.4), erhält man ein breites, mehr oder weniger strukturiertes Spektrum, das aus einer Überlagerung der Spektren aller Subensembles entsteht.

Befindet man sich in Resonanz, d. h. ist  $\Delta\omega = 0$ , so gilt wie gesagt für die Magnetisierung

$$M'_+(t) = M_x(t) = M_\infty e^{-t/T_2} \quad (23)$$

In diesem Fall erhält man eine Lorentz-Linie bei  $\omega = 0$  ( $\rightarrow$  Versuch 1).

Misst man den FID, wie in diesem Versuch, in diskreten Punkten, so ist das *Nyquist-Theorem* zu beachten: Die Sampling-Frequenz, also die Frequenz, mit der die Punkte aufgenommen werden, muss mindestens doppelt so groß sein wie die höchste im Signal vorkommende Frequenz. Signalfrequenzen, die nicht dieser Bedingung genügen, können nicht von niedrigeren Frequenzen unterschieden werden (vgl. Abb. 8 und [10, S. 146f]). Weiterhin lässt sich zeigen: Digitalisiert man das Signal im zeitlichen Abstand  $t_{dw}$  ( $t_{dw}$  ist im NMR-Laborjargon als *dwell time* bekannt), so erhält man im Frequenzraum einen freien Spektralbereich von  $\frac{1}{t_{dw}}$ .

**Wichtig:** Da die Beschreibung der dargestellten Vorgänge durch den Übergang in das rotierende Koordinatensystem wesentlich erleichtert wird, werden im Folgenden mit  $x$ ,  $y$  und  $z$ , wenn nicht anders bemerkt, die **Koordinaten im RKS** bezeichnet.

**FRAGE** Machen Sie sich folgende Zusammenhänge klar:

1. Welchen Vorteil hat bei der Bestimmung der Resonanzfrequenz die Pulsanregung gegenüber der kontinuierlichen Anregung (kontinuierliche Variation der Magnetfeldstärke  $B_0$  bei gleichzeitiger Messung der Absorption für eine feste Frequenz)? Kennen Sie ein ähnliches Konzept aus anderen Bereichen der Physik?
2. Betrachten Sie sich die transversale Magnetisierung aus Gl. 20 genauer. Welchem quantenmechanischen Operator (denken Sie an Spinalgebra) entspricht Sie?

<sup>6</sup>parts per million =  $10^{-6}$

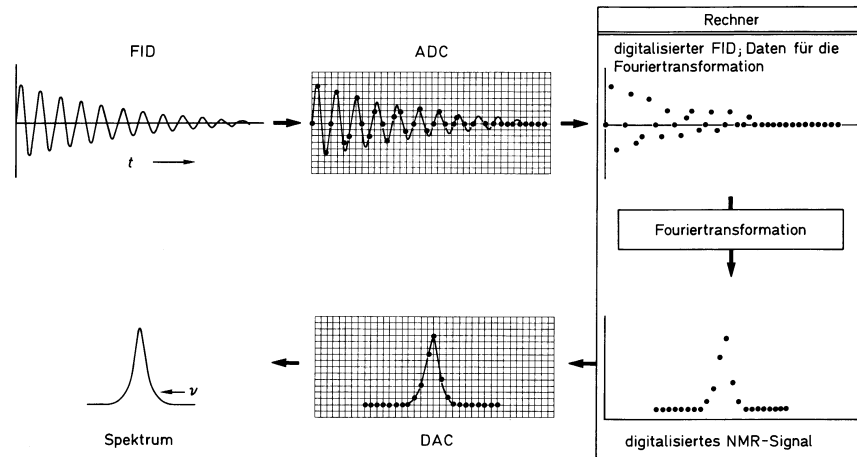


Abbildung 8: Digitalisierung des FID und diskrete Fouriertransformation.

3. Leiten Sie die Formel für die komplexe Magnetisierung (Gl. 20) aus den Blochschen Gleichungen her.

## 2.6 Detektion des Signals

Es stellt sich nun die Frage: Wie können wir das Kernsignal messen, insbesondere wie lassen sich die  $M_x$ - und  $M_y$ -Komponente der Magnetisierung messen? Die vom präzedierenden Kernsignal in der Spule induzierte Spannungsamplitude  $U \propto \frac{dM(t)}{dt} \propto M_\infty \omega_L \propto \omega_L^2$  (Abb. 9, vgl. Curie-Gesetz) oszilliert mit der Präzessionsfrequenz der Magnetisierung im Laborsystem, d. h. mit der Larmor-Frequenz  $\omega_L$ , die im MHz-Bereich liegt (in diesem Versuch bei 20 MHz,  $B_0 = 0.47\text{T}$ ).

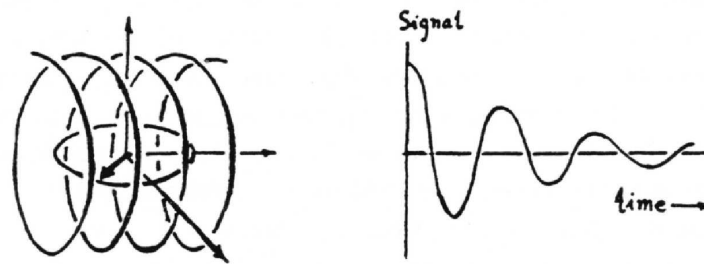
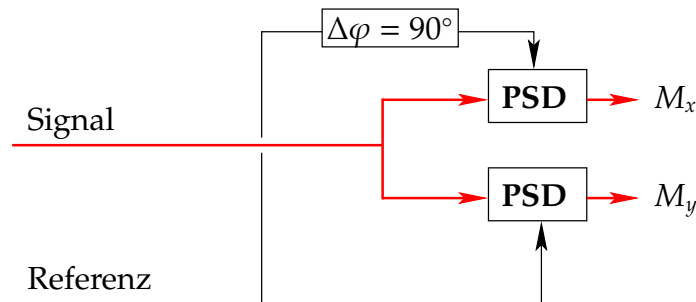


Abbildung 9: Präzedierende Magnetisierung mit den Projektionen auf die  $x$ - und  $y$ -Achse (entnommen aus [4, S. 12])

Würde man dieses hochfrequente Signal aufnehmen, hätte das gravierende Nachteile: Man müsste das Signal breitbandig verstärken und hätte somit ein schlechteres  $\frac{S}{N}$ -Verhältnis als bei schmalbandiger Verstärkung. Um das Signal aufzunehmen, wären außerdem sehr hohe Aufnahmezeiten (nach Nyquist mindestens die doppelte Signalfrequenz) und damit bei Relaxationszeiten im Sekundenbereich einige Millionen Messpunkte nötig.

Um hier zu einer Verbesserung zu kommen, bedient man sich eines Tricks. Wir kennen ja grob die Frequenz des Kernsignals; sie ist durch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  festgelegt. Mischt man das von den Kernen stammende Signal, das mit  $\omega_L$  oszilliert,

mit einer Wechselspannung der Frequenz  $\omega_0$  ( $\omega_0 \approx \omega_L$ ), so lässt sich sowohl die Phase als auch, durch eine nachgeschaltete engbandige Verstärkung, die Differenzfrequenz bestimmen. Mit anderen Worten: Man führt eine phasempfindliche Gleichrichtung (*phase sensitive detection*) durch. Im Fall der NMR spricht man von *Quadratur-Detektion*, da zwei um  $90^\circ$  phasenverschobene aufgezeichnet werden (alle Komponenten der transversalen Magnetisierung). Dies wird im Spektrometer auf folgende Weise realisiert (vgl. Abb. 10).



**Abbildung 10:** Implementierung der Quadraturdetektion. PSD = phase sensitive diodes.

Das Induktionssignal wird mit dem internen Referenzsignal (und einem um  $90^\circ$  phasenverschobenen Signal), das als Basis für die rf-Pulsanregung dient, gemischt, d. h. letztendlich multipliziert und integriert (PSD). Das Ergebnis  $S(t) = S_x(t) + iS_y(t)$  ist eines der Magnetisierung *im rot. Koordinatensystem*  $M(t)$  proportionales Signal. Aufgrund der Laufzeitunterschiede (Sender – Spule – Detektor) werden allerdings in der Regel zwei beliebige orthogonale Komponenten herauspräpariert, d. h. der Proportionalitätsfaktor ist selbst komplex. Durch eine zusätzliche Phasenverschiebung (Phasenkorrektur = Drehung des Bezugssystems) des Referenzsignals kann dieser Faktor rein reell gemacht werden (eine genauere Beschreibung der Funktionsweise finden Sie in Anhang A).

Bei „korrekter“ Einstellung der Phasenlage des Referenzsignals gilt dann<sup>7</sup>

$$S_x(t) \propto M_\infty \cos[(\omega_L - \omega_0)t] e^{-t/T_2}$$

$$S_y(t) \propto M_\infty \sin[(\omega_L - \omega_0)t] e^{-t/T_2}$$

Vergleicht man dies mit Gl. 21, erkennt man, dass diese Prozedur genau dem entspricht, was mit der Einführung des rotierenden Koordinatensystems erreicht wird. Die Frequenz des Referenzsignals definiert dabei die Rotationsfrequenz des RKS. Kurzum: Auf dem Monitor eines NMR-Spektrometers werden genau jene Komponenten der Magnetisierung  $M_x$  und  $M_y$  beobachtet, die durch die zunächst formale Transformation ins RKS erzeugt werden.

## 2.7 Feldinhomogenität

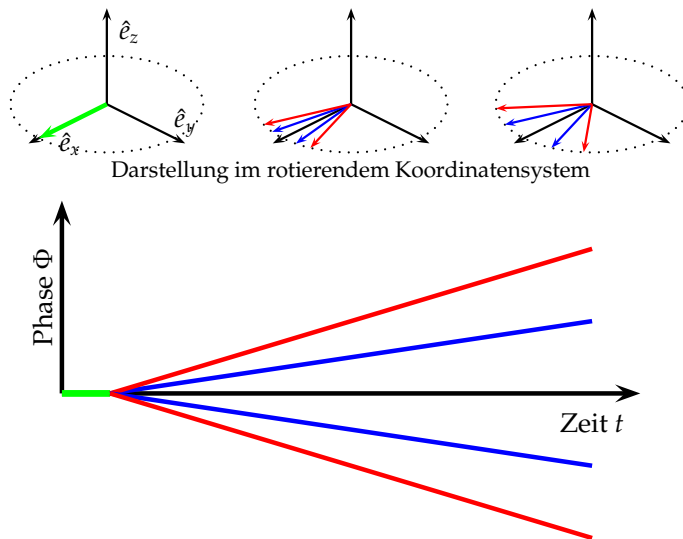
Aus dem FID einer Flüssigkeit nach einem einfachen Puls lässt sich nur im Idealfall das wahre  $T_2$  bestimmen. Eine stets vorhandene Störquelle bei der Bestimmung von  $T_2$

<sup>7</sup>Eigentlich wird natürlich nicht die Magnetisierung, sondern eine zu ihrer zeitlichen Ableitung proportionale Spannung gemessen. Da aber die absolute Größe der Magnetisierung hier nicht interessiert (sie hängt schließlich auch von der Menge des untersuchten Probenmaterials ab), identifizieren wir die Magnetisierung im folgenden mit der gemessenen Spannung.



bzw. für eine möglichst hohe spektrale Auflösung, ist die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes  $\vec{B}_0^{\text{ext}}$  im Bereich der räumlich ausgedehnten Probe. Die Änderungen der Feldstärke in der Umgebung eines Punktes  $\vec{r}_0$  (den wir hier zur Vereinfachung in den Ursprung legen, d. h.  $\vec{r}_0 = 0$ ) lassen sich in erster Näherung beschreiben durch  $\vec{B}_0(\vec{r}) = \vec{B}_0(0) + \underline{\underline{G}}\vec{r}$ . Weiter betrachten wir nur die z-Komponente des B-Feldes und führen einen effektiven Gradienten  $G$  ein, so dass sich die Abweichung der lokalen Resonanzfrequenz ergibt zu  $-\gamma Gr$ .

Diese Inhomogenität führt unweigerlich zu einer Dephasierung, oder besser gesagt zu einer destruktiven Interferenz der Teilmagnetisierungen, die den verschiedenen Orten der Probe zugeordnet sind: Die resultierende transversale Magnetisierung nimmt mit der Zeit ab. Da die lokalen Abweichungen  $\gamma Gr$  jedoch zeitlich konstant sind, lässt sich deren Einfluss — unter der Voraussetzung, dass die Kerne ihren Ort im Magnetfeld während des Versuches nicht austauschen — durch geeignete Pulsfolgen eliminieren (z.B. Hahn'sches Echo Kap. 2.9.2). D. h. dieser Prozess ist reversibel.



**Abbildung 11:** Dephasierung der Quermagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem infolge der Magnetfeldinhomogenität. Die Pfeile kennzeichnen Teilmagnetisierungen von Subensembles in Volumenelementen mit unterschiedlichen lokalen Feldern.

Die effektive transversale Relaxation  $T_2^{\text{eff}}$  unterscheidet sich deshalb von der wirklichen transversalen Relaxation  $T_2$  um einen auf die Inhomogenität des Magnetfeldes  $Gr$  zurückzuführenden Beitrag. Da der Zerfall der transversalen Magnetisierung durch Relaxation und Magnetfeldinhomogenitäten unabhängig voneinander sind, ergibt sich der effektive Magnetisierungszerfall als Produkt der beiden einzelnen Relaxationsfunktionen. Falls beide Prozesse durch einen exponentiellen Zerfall der Magnetisierung charakterisiert werden können, addieren sich die Raten:

$$\frac{1}{T_2^{\text{eff}}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inhom}}} \quad (24)$$

Für hochauflösende Spektrometer, wie sie für Flüssigkeits-NMR eingesetzt werden, kommen Magnete zum Einsatz, deren räumliche Feldinhomogenität zu Linienverbreiterungen im Bereich von 1ppb führt. Damit lassen sich dann für die chemische Analyse kleinste Verschiebungen der Resonanzfrequenzen (durch Wechselwirkungen mit anderen Kernen und chemische Bindungen  $\rightarrow$  Elektronenverteilung) auflösen. Für die Festkörper-NMR mit ihren meist breiten Spektren hat die Feldinhomogenität der heutigen Kryomagneten nahezu keinen Einfluss.

## 2.8 Versuch 1: Justierung des Spektrometers

Ziel dieses Versuchsteils ist es, mit den Grundeinstellungen des Spektrometers (z. B. *Magnetfeld-Offset*, *Phasenlage des Empfängers* und *Pulslänge*) vertraut zu werden. Sie sollen dazu die Auswirkungen einer Variation dieser Parameter auf den FID an einer Flüssigkeitsprobe (o-Terphenyl) beobachten und die Parameter entsprechend justieren. Schließlich sollen Sie aus einem mit dem justierten Spektrometer aufgenommenen FID die effektive transversale Relaxationszeit  $T_2^{\text{eff}}$  bestimmen. Die Messungen werden an der viskosen ortho-Terphenyl Flüssigkeit durchgeführt.

**VERSUCH** Auf dem Praktikumsrechner ist ein Programm namens „justage“ (siehe Abb. 12) vorhanden, in dem — mit vorerst dejustierten Parametern — ein FID gemessen wird. Die in diesem Programm verwendeten Befehle werden in Anhang B erläutert. Machen Sie sich mit Hilfe dieses Anhangs klar, was die einzelnen Befehle in diesem Programm bewirken, bevor Sie weiterlesen. Bei der Aufnahme der FIDs ist darauf zu achten, dass der komplette Abfall der Induktion bis auf Null aufgenommen wird (Messdauer im adi-Kommando anpassen) und dass die Verstärkung des Signals („gain“) nicht so hoch gewählt ist, dass die Signalspitze außerhalb des dynamischen Bereichs der Analog-Digital-Wandlers liegt. Messen Sie vor der Justage einen FID und drucken Sie ihn und das durch Fouriertransformation gewonnene Spektrum aus.

```
# Justage Offset, Phase, Pulslaengen am Beispiel o-Terphenyl #
program setup();
par;
scans (1);          # Anzahl der Scans | Diese Parameter   #
gain (70);         # Verstärkung    | muessen evtl.    #
det_mode "complex" # Aufnahmemodus   | veraendert werden #
dbw (20000.0);     # Diese Parameter #
abw "broad";      # muessen nicht  #
off_comp "off";   # veraendert werden #
endpar;
set_instr_param("FOF", 300); # Magnetfeld-Offset (Wert anpassen) #
set_instr_param("PHI", 100); # Phase (Wert anpassen)             #

program measure();
pulses;
sp (90, 0, 4);     # Puls der Laenge 4 us (Puls-laenge anpassen) #
sd (0.01);        # Delay in ms #
cta;              # Setze Nullpunkt der Zeitachse hier #
adi (2.56, 512);  # Nehme waehrend 2.56 ms 512 Datenpunkte auf #
endpulses;
measure;          # Starte Messung #
```

**Abbildung 12:** Das Programm justage. Kommentare werden durch #-Zeichen eingeschlossen. Das Delay nach dem Puls ist nötig, da sonst der noch abklingende Puls mit aufgenommen würde.

Der Parameter Magnetfeld-Offset („FOF“) entscheidet darüber, ob die Messung „in resonance“ stattfindet (vgl. Anhang A). Stellen Sie ihn so ein, dass in Gl. 21  $\Delta\omega = 0$  wird, das gemessene Signal also nicht mehr oszilliert.

Überlegen Sie sich, was für die Anfangsamplitude des Imaginärteils gilt, wenn Induktions- und Referenzsignal in Phase sind. Stellen Sie den Parameter für die Phase („PHI“) so

ein, dass diese Bedingung erfüllt ist.

Der Drehwinkel  $\alpha$  hängt gemäß Gl.13 mit der Pulslänge  $t_p$  zusammen (die Stärke des  $B_1$ -Feldes ist bei dem hier verwendeten Spektrometer nicht einstellbar). Was gilt für die Amplitude des FID nach einem idealen  $180^\circ$ - bzw.  $90^\circ$ -Puls? Passen Sie die Pulslänge im sp-Kommando so an, dass der resultierende FID diesen Bedingungen genügt. Warum ist die  $180^\circ$ -Pulslänge nicht genau doppelt so groß wie die  $90^\circ$ -Pulslänge? Bei einer Veränderung der Pulslänge ändert sich die Signalamplitude, Sie müssen also evtl. die Verstärkung nachregeln.

Drucken Sie, nachdem diese Parameter justiert wurden, den FID und das dazugehörige Spektrum aus und speichern Sie das von Ihnen erarbeitete Programm auf einer Diskette ab.

Führen Sie nun eine Feinjustierung anhand des Frequenzspektrums, d. h. nach einer Fouriertransformation des Signals, durch. Bei korrekt eingestelltem Magnetfeld-Offset liegt das Intensitätsmaximum des Realteils in der Mitte des dargestellten Frequenzbereichs (warum?). Eine korrekte Phaseneinstellung liegt dann vor, wenn der Realteil des Spektrums keine negativen Anteile enthält.

Messen Sie nun den FID nach einem  $90^\circ$ -Puls mit 4 Scans, drucken Sie FID und Spektrum aus und bestimmen Sie aus der Halbwertsbreite wie in Kap. 2.5 beschriebenen  $T_2^{\text{eff}}$ . Wäre mit diesem Spektrometer die Messung einer typischen chemischen Verschiebung, d. h. einer Verschiebung der Resonanzfrequenz um bis zu 10 ppm ( $\Delta\omega/\omega_L = 10 \cdot 10^{-6} = 10\text{ppm}$ ) möglich?

Justieren Sie die Parameter, falls nötig, im weiteren Versuchsverlauf nach.

## 2.9 Pulsfolgen zur Bestimmung von $T_1$ und $T_2$

Aus dem durch einen einzigen Puls angeregten FID lassen sich die Relaxationszeiten in der Praxis nicht oder nur ungenau bestimmen. Dazu ist die Verwendung von geeigneten Pulsfolgen nötig. Die möglichen Störfaktoren und die wichtigsten Pulsfolgen werden im folgenden dargestellt. Eine Beschreibung dieser und weiterer häufig verwendeter Pulsfolgen finden Sie auch in [4].

### 2.9.1 Pulsfolgen zur Bestimmung von $T_1$

Alle Verfahren zur Messung von  $T_1$  beruhen darauf, dass man zuerst die Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}_\infty$ , die sich nach dem Einbringen der Probe in das Magnetfeld in Feldrichtung ausgebildet hat, durch einen oder mehrere RF-Pulse zerstört, und danach wieder mit Hilfe eines oder mehrerer Pulse den stattfindenden Wiederaufbau der Magnetisierung (Relaxation) als Funktion der Zeit beobachtet (vgl. [4, S. 168ff.]). Zur Berechnung dieses Prozesses werden die Blochschen Gleichungen angewendet. Für die Lösung der Differentialgleichung (Gl. 15) gilt allgemein mit der Anfangsbedingung  $M_0 = M_z(t=0)$  im Resonanzfall:  $M_\infty - M_z(t) = (M_\infty - M_0) \exp(-t/T_1)$ . Die einzelnen Methoden unterscheiden sich durch den Wert  $M_0$ .

Die hier vorgestellten Pulssequenzen sollen im Versuch realisiert und die Parameter für die jeweils zu untersuchenden Proben angepasst werden. Die nötigen Informationen über die Programmierung des Spektrometers sind im Anhang zusammengefasst.

**90°-τ-90°-Methode** Diese Methode ist nur anwendbar, falls  $T_1 \gg T_2$  ist. Mit dem ersten 90°-Puls wird die Magnetisierung in die  $x$ - $y$ -Ebene gedreht. Nach einer Zeit  $t = \tau$  wird durch einen zweiten 90°-Puls die in positiver  $z$ -Richtung neu aufgebaute Magnetisierung in der Detektionsebene nachgewiesen. Der im Anschluss beobachtbare FID besitzt eine Amplitude die dem Wert  $M_z(t = \tau)$  proportional ist. Aus den Bloch'schen Gleichungen folgt (siehe Abb. 13):

$$M_z(t) = M_\infty [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (25)$$

Die Messung von  $M_z(t)$  für verschiedene Zeiten, d. h. durch Variation des Pulsabstandes  $\tau$ , erlaubt die Bestimmung von  $T_1$ . Dabei ist es notwendig, vor der Wiederholung einer Pulsfolge jedesmal eine Wartezeit von mindestens  $5T_1$  einzulegen<sup>8</sup>. Erst nach dieser Zeit befindet sich das System wieder im Gleichgewichtszustand.

**180°-τ-90°-Methode** Dieses auch Inversion-Recovery-Methode genannte Verfahren findet bei Systemen mit  $T_1 \approx T_2$ , wie z. B. in Flüssigkeiten, Verwendung. Durch einen 180°-Puls wird die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_\infty$  in Richtung der negativen  $z$ -Achse gedreht und die Anfangsbedingung lautet  $M_z(0) = -M_\infty$  (Abb. 13). Da die Magnetisierung parallel zur  $z$ -Achse in dem verwendeten Aufbau keine direkt messbare Größe ist, wird im zweiten Schritt der Impulsfolge nach der Zeit  $t = \tau$  die zu diesem Zeitpunkt vorhandene  $z$ -Magnetisierung mit einem 90°-Impuls in die  $x$ - $y$ -Ebene gedreht („Schnappschuss“ der  $z$ -Magnetisierung). Der zeitliche Verlauf von  $M_z(t)$  lässt sich wieder aus einer Folge von Experimenten mit anwachsendem  $\tau$  konstruieren. Die zeitliche Veränderung der  $z$ -Magnetisierung verhält sich gemäß der Bloch'schen Gleichung (Gl. 18; siehe Abb. 13):

$$M_z(t) = M_\infty [1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad (26)$$

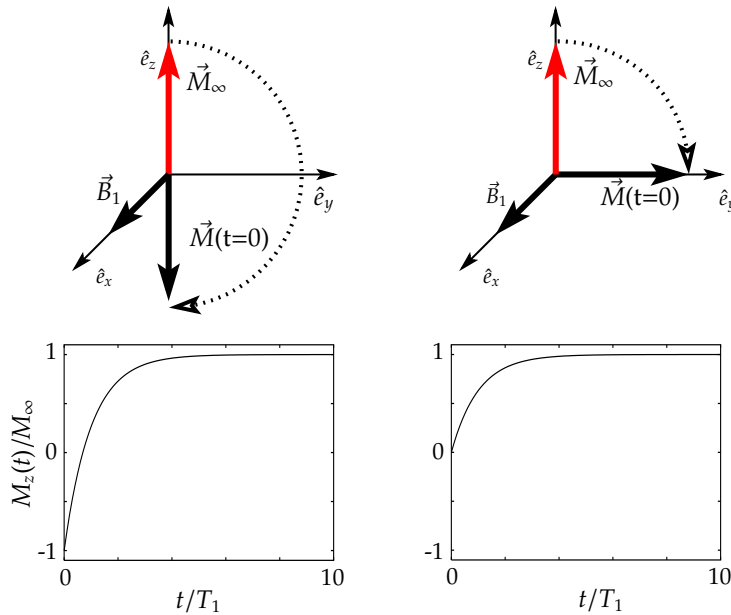
Die Bedingung  $M_z(0) = -M_\infty$  ist in der Praxis nicht einfach zu realisieren, da sich Inhomogenitäten des  $B_1$ -Feldes störend bemerkbar machen. Bei den Experimenten sollte deshalb der Faktor 2 durch einen anzupassenden Faktor  $f$  ersetzt werden. Es gilt allerdings mit hinreichender Genauigkeit  $M_z(t \rightarrow \infty) = M_\infty$ . Aus der Steigung der logarithmisch aufgetragenen Kurve  $M_\infty - M_z(t)$  lässt sich schließlich  $T_1$  bestimmen. Das System muss, wie bei der 90°-τ-90°-Methode, vor Beginn der nächsten Teilmessung in das Gleichgewicht zurückkehren, d. h. eine entsprechende Wartezeit von mindestens  $5T_1$  ist wieder unvermeidbar. Die somit teilweise sehr langen Messzeiten sind unvermeidbar für  $T_1 \approx T_2$ .

**FRAGE** Woran können Sie erkennen, ob die Bedingung  $M_z(0) = -M_\infty$  nicht erfüllt ist? Überprüfen Sie dies im Experiment!

**$n \times 90^\circ$ -τ-90°-Methode** Diese Methode stellt sicher, dass zur Zeit  $t = 0$  jegliche Magnetisierung in  $z$ -Richtung verschwunden ist. Damit lassen sich die sonst nötigen Wartezeiten zwischen zwei Pulsen vermeiden. Voraussetzung hierfür ist wiederum  $T_1 \gg T_2$  (mit  $T_1 \gg \tau \gg T_2$ ). Dazu wird eine Serie von 90°-Pulsen eingestrahlt, die folgende Aufgabe hat: Der erste Puls dieser Serie dreht die Magnetisierung aus der  $z$ -Richtung in die  $x$ - $y$ -Ebene. Allerdings könnte diese Drehung aufgrund eines Justierfehlers (z. B.

<sup>8</sup>ausreichend, falls die Magnetisierung einem Exponentialgesetz folgt

ungenau eingestellte Pulslänge) unvollständig sein. Daher wird, nachdem alle transversale Magnetisierung zerfallen ist<sup>9</sup>, ein zweiter  $90^\circ$ -Puls angelegt, der jetzt die eventuell noch in  $z$ -Richtung verbliebene Magnetisierung in die  $x$ - $y$ -Ebene dreht. Weitere  $90^\circ$ -Pulse vergrößern diesen Effekt und schließlich wird jede Magnetisierung über die schnelle  $T_2$ -Relaxation zerstört. Alle Zeeman-Niveaus sind dann gleichbesetzt, d. h. gesättigt<sup>10</sup>, daher auch der Name Sättigungsfolge (saturation–recovery). Nach Zerstörung der Magnetisierung wird wieder zu einer Zeit  $t = \tau$  nach dem Ende der Serie ein  $90^\circ$ -Nachweispuls angelegt und durch ihn die seit der Sättigung neu entstandene Magnetisierung  $M_z(t = \tau)$  gemessen.



**Abbildung 13:** Zeitliche Entwicklung der makroskopischen Magnetisierung  $M_z$  nach einem  $180^\circ$ - bzw.  $90^\circ$ -Puls. Zur Messung von  $M_z$  wird diese mit einem  $90^\circ$ -Puls zu bestimmten Zeiten  $t = \tau$  „abgefragt“, d. h. in detektierbare transversale Magnetisierung umgewandelt.

Man kann unmittelbar danach wieder eine  $90^\circ$ -Pulsreihe zur Sättigung einstrahlen und dadurch einen wohl definierten Anfangszustand für alle Teilmessungen erzeugen, ohne  $5T_1$  warten zu müssen. Jede „Erinnerung“ des Systems an die vorhergehende Teilmessung wird eliminiert. Durch Inkrementieren des Parameters  $\tau$  wird der Verlauf von  $M_z(t)$  bestimmt. Die durch die Sättigung mögliche Zeitersparnis ist besonders bei Messungen langer longitudinaler Relaxationszeiten  $T_1$  (sofern  $T_1 \gg T_2$ , wie es typisch für Festkörper ist) wichtig.

## 2.9.2 Pulsfolgen zur Bestimmung von $T_2$

Nach Bloch gelten im Resonanzfall für die transversalen Magnetisierungskomponenten im rotierenden Koordinatensystem folgende Gleichungen:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \Rightarrow M_{x,y} = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (27)$$

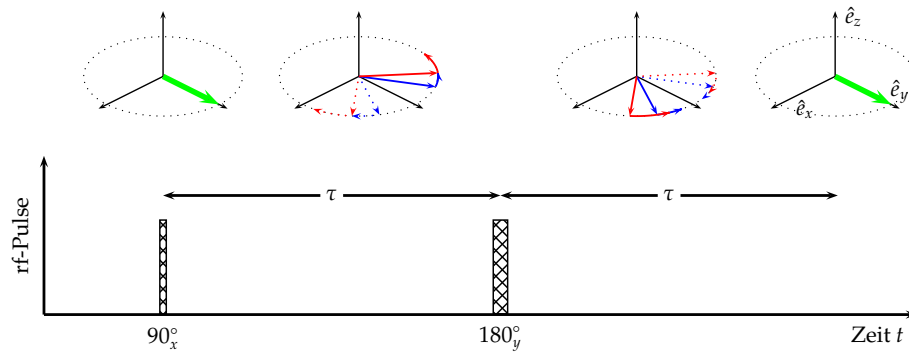
Für ein homogenes Magnetfeld ist der Zerfall des FID's durch die Spin-Spin-Relaxation gegeben und  $T_2$  kann direkt aus dem FID bestimmt werden. Wie schon besprochen, führt die vorhandene Magnetfeldinhomogenität meist zu einer Verkürzung des FID,

<sup>9</sup>Wartezeit  $> 5T_2$  aber deutlich kürzer als  $T_1$

<sup>10</sup>Analogie zur Sättigung optischer Übergänge

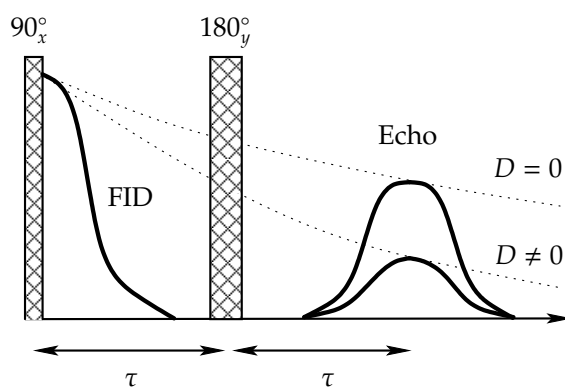
dessen Abfall dann durch  $T_2^{\text{eff}}$  (vgl. Gl. 24) bestimmt wird. Durch geschickte Pulsfolgen ist es jedoch möglich, diesen Effekt zu eliminieren.

**Hahnsches Echo** Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise des von Hahn 1950 (vgl. [5]) entwickelten Spin-Echo-Experiments dient Abb. 14.



**Abbildung 14:** Refokussierung der Magnetisierung durch ein Hahnsches Echo.

Im Gleichgewicht zeigt der Vektor  $\vec{M} = \vec{M}_\infty$  der makroskopischen Magnetisierung in Richtung der  $z$ -Achse. Ein  $90^\circ_x$ -Puls bewirkt eine Drehung der Magnetisierung um die  $x$ -Achse in die  $y$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems. Es folgt ein Auffächern der Quermagnetisierung infolge der Feldinhomogenitäten (reversibler Prozess, vgl. Kap. 2.3.2) sowie ein Verlust der Phasenbeziehung durch die transversale Relaxation (irreversibler Prozess, vgl. Kap. 2.3.2). Durch beide Prozesse nimmt der Betrag der transversalen Magnetisierung mit der Zeit ab. Nach einer Wartezeit  $t = \tau$  wird ein  $180^\circ_y$ -Puls eingestrahlt. Aufgrund der Relativbewegung (unterschiedliche Präzessionsgeschwindigkeiten, deren Drehsinn von Pulsen unbeeinflusst bleibt) der Teilmagnetisierungen kommt es nach einer Zeit  $t = 2\tau$  zur Refokussierung derjenigen Teilmagnetisierungen, deren Phasenbeziehungen erhalten geblieben, d. h. also noch nicht mit  $T_2$  irreversibel zerfallen sind.



**Abbildung 15:** Hahnsches Echo mit und ohne Diffusionseinfluss.

Der Einfluss einer statischen Magnetfeldinhomogenität auf die Echoamplitude wäre dadurch eliminiert und man würde einen Abfall der Amplitude ausschließlich durch irreversible Dephasierung gemäß  $T_2$  messen.

Diffundieren allerdings die Moleküle (Selbstdiffusion) in einem inhomogenen Magnetfeld, ändert sich die Larmorfrequenzen der betroffenen Kerne während der Pulsfolge. Fasst man alle Kerne mit gleicher Larmorfrequenz zu Beginn der Versuchs als ein

Subensemble zusammen, so kann aufgrund der Diffusion die zugeordnete Teilmagnetisierung nicht vollständig refokussiert werden: Die Dephasierung geschieht mit einer anderen Geschwindigkeit als die Refokussierung, da der Kern nicht nur seinen Ort, sondern damit auch seine Resonanzfrequenz gewechselt hat. Dies führt zu einer Verkleinerung der Echo-Amplitude zur Zeit  $t = 2\tau$  gemäß der Gleichung (vgl. [7, S. 152])

$$|M(t)| = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{12}\gamma^2 G^2 D t^3\right) \quad (28)$$

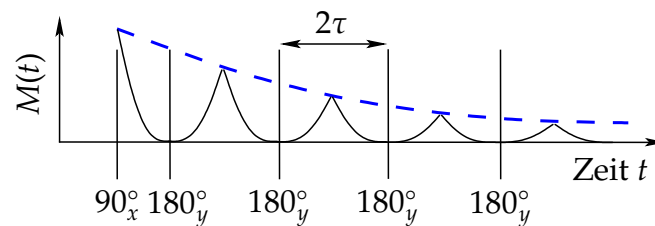
$D$  steht hier für den Selbstdiffusionskoeffizient und  $G$  ist der Magnetfeldgradient. Die gemessenen transversalen Relaxationszeiten können dann je nach Diffusionsgeschwindigkeit und Feldgradient stark verfälscht sein (siehe Abb. 15). Um den Diffusionseinfluss auf eine  $T_2$ -Messung möglichst zu minimieren, wird die im folgendem dargestellte Carr-Purcell-Folge eingesetzt.

**Carr-Purcell-Folge** Im Jahre 1954 hatten Carr und Purcell zur wirkungsvollen Verminderung der Diffusionseinflusses eine Idee. Sie modifizierten das Hahnsche Echo, indem sie einem  $90_x^\circ$ -Puls eine Serie von  $180_x^\circ$ -Pulsen mit einem gleichen Pulsabstand  $2\tau$  folgen ließen, die immer wieder Echos erzeugen (vgl. Abb. 16). Man erhält für die Amplitude des  $n$ -ten Echos zur Zeit  $t = 2n\tau$  (vgl. [7, S. 157]).

$$|M(t)| = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^2\right) \quad (29)$$

Wählt man  $\tau$  hinreichend kurz, so dass  $\exp\left(-\frac{t}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^2\right) \approx 1$ , so lässt sich der Diffusionseinfluss eliminieren. Falls der Gradient des Magnetfelds bekannt ist, kann man auch den Diffusionskoeffizienten bestimmen, indem man  $\ln M$  für festes  $t$  gegen  $\tau^2$  aufträgt und die Steigung der dabei erhaltenen Geraden bestimmt. Die NMR ist eine der wichtigsten Methoden zum Studium der Selbstdiffusion, da hier keine besondere „Markierung“ durchgeführt werden muss.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass anders als beim Hahn'schen Echo die Beobachtung des Relaxationsprozesses in einem Durchgang möglich ist, was zu einer deutlichen Verkürzung der Messzeit führt.



**Abbildung 16:** Durch Meiboom und Gill modifizierte Carr-Purcell-Folge. Der  $90^\circ$ -Puls und die  $180^\circ$ -Pulse sind um  $90^\circ$  phasenverschoben.

Da sich bei der Carr-Purcell-Folge aber der Fehler aufgrund ungenauer Justierung des Drehwinkels für die verschiedenen  $180^\circ$ -Pulse aufsummiert (es können bis zu 1000 Pulse sein), wurde diese von Gill und Meiboom im Jahre 1958 noch etwas modifiziert. Sie führten eine Phasenverschiebung von  $90^\circ$  zwischen dem  $90^\circ$ -Puls und den  $180^\circ$ -Pulsen ein.

Diese Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Folge (CPMG) eignet sich zur Messung von kurzen bis hin zu sehr langen Relaxationszeiten ( $T_2 \gg 1s$ ) und soll in Versuch 2 angewendet werden.

**FRAGE** *Warum fällt eine ungenau eingestellte  $180^\circ$ -Pulslänge bei der Carr-Purcell-Folge ins Gewicht, während sie bei der Verwendung einer CPMG-Impulsfolge keine Rolle spielt?*

## 2.10 Versuch 2: Bestimmung von $T_1$ und $T_2$

In diesem Versuchsteil sollen Sie einige der oben erläuterten Pulsfolgen selbst implementieren und damit die Relaxationszeiten der bereitgestellten Proben messen. Zur Programmierung des Spektrometers lesen Sie bitte Anhang B. Auf dem Praktikumsrechner ist bereits ein Programmrumpf, in dem die benötigten Parameter deklariert werden, vorhanden. Sie müssen lediglich die Pulsbefehle einfügen und evtl. die Parameter anpassen. Speichern Sie die jeweils erarbeiteten Programme ab.

**VERSUCH** 1. Erstellen Sie eine  $180^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$ -Pulsfolge, in der nach dem  $90^\circ$ -Puls der FID aufgenommen wird und untersuchen Sie damit die *o*-Terphenyl-Probe. Messen Sie als Maß für die Magnetisierung die Anfangsamplitude mit dem Cursor für mindestens 10 verschiedene Pulsabstände  $\tau$ , die so gewählt werden sollen, dass sich die Magnetisierung während des gewählten Zeitraums wieder aufbaut. Tragen Sie die Werte in logarithmischer Skala auf (Papier mit logarithmischer Skalierung liegt im Praktikum bereit) und bestimmen Sie daraus die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$ . Geht das auch ohne Taschenrechner?

**VERSUCH** 2. Messen Sie  $T_1$  mit der automatisierten Inversion-Recovery-Sequenz, die unter dem Namen „180t90“ auf dem Praktikumsrechner liegt. Das Programm fragt nach der Aufnahmedauer der einzelnen FIDs und dem Start- und Endwert des Auswertebereichs, d. h. den Bereich des FID, aus dem die Amplitude bestimmt werden soll. Schließlich werden die Anzahl der Messpunkte (Anzahl der zu verwendenden Pulsabstände  $\tau$ ), für die der Aufbau der Magnetisierung gemessen werden soll und der Erwartungswert von  $T_1$  abgefragt. Aus den letzten beiden Werten berechnet das Programm, in welchem Bereich  $\tau$  variiert werden muss. Bestimmen Sie den Erwartungswert für  $T_1$  aus der vorherigen Messung. Denken Sie daran, die Parameter aus Versuch 1 zu übernehmen (Impulslängen, Phase, Frequenz). Speichern Sie die erhaltenen Amplitudenwerte ab und tragen Sie sie in das gleiche Diagramm wie die vorher erhaltenen ein.

**VERSUCH** 3. Dieser und die folgenden beiden Versuche werden nun an der  $H_2O$ -Probe durchgeführt. Ändern Sie das selbst erstellte Programm in eine Hahn-Echo-Folge um. Sie können ein positives Echo erreichen, indem Sie die Phase des zweiten Pulses gegenüber dem ersten um  $90^\circ$  verschieben. Messen Sie für mindestens 6 verschiedene, geeignet gewählte Echodelays die Echoamplituden, tragen Sie die Werte logarithmisch gegen  $t = 2\tau$  auf. Erhalten Sie eine „Gerade“, bzw. überprüfen Sie Gleichung 28. Wie gut können Sie  $T_2$  bestimmen? Drucken Sie für ihren drittlängsten Delay-Wert das gemessene Zeitsignal aus. Ändern Sie dann den Magnetfeldoffset („FOF“) um 200 Schritte und drucken Sie das mit dem selben Delay gemessene Zeitsignal aus. Was stellen Sie fest?

**VERSUCH** 4. Erweitern Sie die Hahn-Echo-Sequenz zu einer „kleinen“ CPMG-Sequenz und messen Sie damit den Magnetisierungsabfall sowohl in als auch außer Resonanz. Fügen Sie dazu statt nur eines Echopulses 6-8  $180^\circ$ -Pulse, die zum ersten Puls um  $90^\circ$  phasenverschoben



sind und je ein *adi*-Kommando (wirkt auch als *Delay*), ein.<sup>11</sup> Sie können zur besseren Übersichtlichkeit der Anzeige vom „*complex*“- in den „*magnitude*“-Aufnahmemodus (vgl. B.1) übergehen. Drucken Sie das erhaltene Signal aus.

5. Auf dem Praktikumsrechner ist bereits eine CPMG-Sequenz abgelegt („*cpmg*“). Variieren Sie für die vorgegebene Aufnahmedauer den Pulsabstand  $\tau$  (6-7 verschiedene Werte) und tragen Sie das aus den einzelnen Messungen bestimmte  $1/T_2^{eff}$  gegen  $\tau^2$  auf. Bestimmen Sie daraus die Relaxationszeit mit Diffusion, die sie für große Werte von  $\tau$  erhalten und das wahre  $1/T_2$  ( $\tau \rightarrow 0$ ) und vergleichen Sie die beiden Werte mit dem Ergebnis der Hahn-Echo-Folge. Drucken Sie das für den kleinsten  $\tau$ -Wert gewonnene Signal aus. **VERSUCH**

---

<sup>11</sup>Ob Sie die Kommandos einzeln einfügen oder eine Schleife schreiben, bleibt Ihnen überlassen (s.S. 43). Beachten Sie aber, dass insgesamt maximal 4096 Datenpunkte aufgenommen werden können

### 3 Das Spektrometer im Praktikum

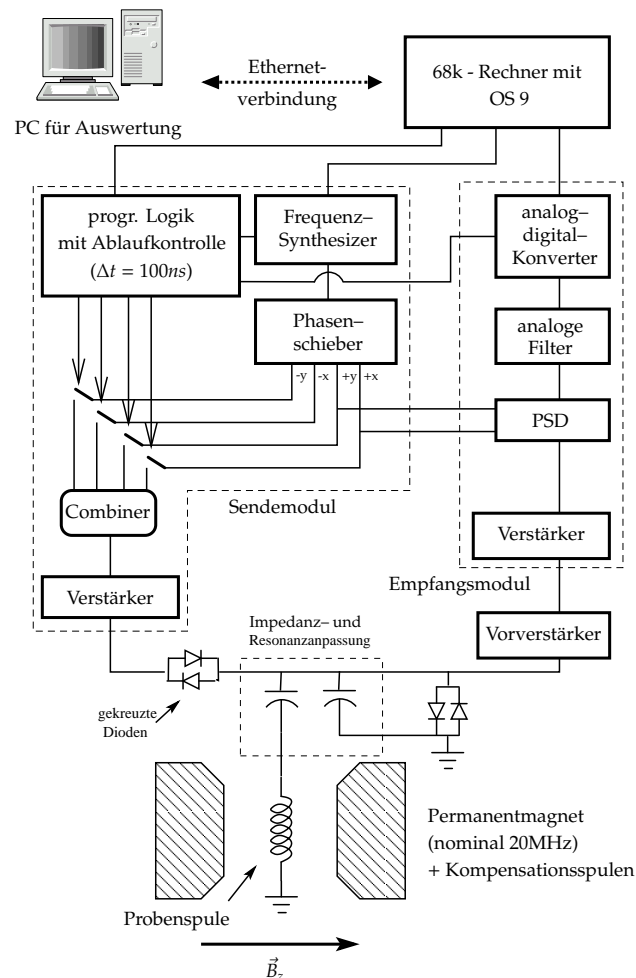


Abbildung 17: Blockschaltbild des NMR-Spektrometers.

Die Funktionseinheiten eines NMR-Spektrometers zeigt Abb. 17. Für das Einspeisen der Radiofrequenzpulse zur Manipulation des Spinsystems dient die Probenspule, die zugleich Magnetisierungsänderungen in der Probe selbst, d. h. die Antwort des Spinsystems auf vorhergehende Anregung, detektiert. Für eine hohe Empfindlichkeit (Resonanzüberhöhung) ist die Spule in einem Schwingkreis eingebaut, der durch zwei Kondensatoren sowohl in der Resonanzfrequenz (auf die Larmorfrequenz) als auch in der Impedanz (optimale Anpassung an die Impedanz des Senders und der Empfangseinheit) abstimmbare ist. Das Hauptproblem, die beiden Funktionen (Senden und Empfangen) der Spule bzw. des Schwingkreises elektrisch zu trennen, wird durch die zwei Paare gekreuzter Dioden gelöst (dazu Frage weiter unten).

Die zur Anregung notwendige Resonanzfrequenz liefert ein Synthesizer. Dessen Ausgangssignal wird nach einer Phasenschieber/Combiner-Kombination, die ein HF-Impuls mit der „richtigen“ Phasenlage erzeugt, verstärkt und in den Schwingkreis eingespeist.

Auf der Empfängerseite hebt eine mehrstufige Verstärkerstufe das um Größenordnungen kleinere Induktionssignal, hervorgerufen durch die präzedierende Magnetisierung, an. Über phasensensitive Detektoren (PSD, vgl. Kap. 2.6) wird der phasenrichtige Anteil, bezogen auf ein Referenzsignal ( $x$ - oder  $y$ -Phase), das vom Synthesizer stammt, im

Induktionssignal herauspräpariert. Die Phase dieses Referenzsignals lässt sich als Parameter einstellen (vgl. Anhang). Die „Trägerfrequenz“, d. h. die Senderfrequenz, wird damit eliminiert, so dass nur noch der Offset der einzelnen Resonanzlinien zur Larmorfrequenz überlebt. Die Wirkungsweise ist daher analog zu einem Lock-In-Verstärker. Das nun niederfrequente Signal kann über Analog-Digital-Konverter der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Die Schnittstelle zwischen Anwender (direkt an der Konsole oder an einem externen Rechner) und internen Bauteilen des Spektrometers stellt ein 68k-Rechner dar. Über ihn lässt sich die Abarbeitung der Pulsprogramme, d. h. Senden der phasenrichtigen Pulse zum gewünschten Zeitpunkt und Aufnahme des Signals, programmieren. Am Ende der Pulsfolge wird aus einem dem AD-Wandler angeschlossenen Zwischenspeicher die Antwort des Spinsystems auf die Anregung ausgelesen.

Das Magnetfeld wird von einem Permanentmagneten erzeugt. Um ein definiertes Feld zu erhalten, wird der Magnet auf einer Temperatur von 40°C gehalten. Da die Elektronik des Spektrometers keine Änderung in der Basisfrequenz (10 MHz) zulässt, gibt es einen Satz Kompensationsspulen, die ein zusätzliches Feld erzeugen und damit eine Anpassung der Larmorfrequenz an die Senderfrequenz erlauben.

*Verdeutlichen Sie sich die Wirkungsweise des Spektrometers unter Berücksichtigung folgender Punkte:*

**FRAGE**

1. *Welche Bedeutung haben die gekreuzten Dioden nach dem resonanten Leistungsverstärker (Senderseite) und vor dem Vorverstärker (Empfängerseite)? Hinweis:  $V_{ss}$  der Senderimpulse liegt im „oberen“ dreistelligen Voltbereich, das Induktionssignal im  $\mu V$ -Bereich und die Schwellenspannung der Dioden um 0.7V.*
2. *Informieren Sie sich über die Wirkungsweise eines Lock-In-Verstärkers.*

## 4 <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie am Festkörper

### 4.1 Theorie

#### 4.1.1 Wechselwirkende Kernspins

Bislang sind hauptsächlich Phänomene, die für die NMR von Flüssigkeiten relevant sind, diskutiert worden. Dort ist als wesentliche Wechselwirkung allein die Zeeman-Wechselwirkung und die chemische Verschiebung (vgl. Kap. 2) zu nennen. Es existieren aber noch weitere Wechselwirkungen zusätzlich zum  $\vec{B}_0$ -Feld die Zeeman-Niveaus verschieben bzw. aufspalten und somit die NMR-Spektren beeinflussen. Diese werden jedoch in Flüssigkeiten durch die schnelle regellose Bewegung der Atome ausgemittelt, so dass sie keine Rolle spielen. Als Beispiele seien hier die magnetische Dipol-Dipol und die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten der Umgebung genannt. Folglich sind Spektren in Flüssigkeiten in der Regel schmal ( $\approx$  Hz) während die Spektren im festen Zustand durch diese zusätzlichen Wechselwirkungen breit ( $\gg$  kHz) sind.

Die maßgebliche Wechselwirkung bei Protonen (Kernspin  $I = \frac{1}{2}$ , gyromagnetisches Verhältnis  $\frac{\gamma}{2\pi} = 4.257 \cdot 10^7 (Ts)^{-1}$ ), abgesehen von der Zeemankopplung, ist die magnetische dipolare Kopplung zwischen den Protonen<sup>12</sup>. Der Hamilton-Operator kann damit angesetzt werden mit:

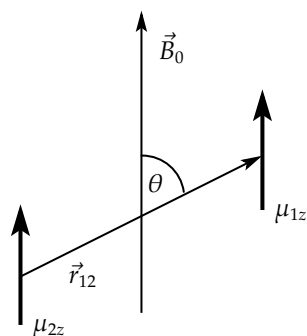
$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{DD} \quad (30)$$

wobei  $\hat{H}_z$  der Operator der Zeeman-Wechselwirkung mit dem äußeren Feld und  $\hat{H}_{DD}$  der der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist.

#### 4.1.2 Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

In der folgenden Herleitung wird angenommen, dass es sich um ein isoliertes Protonen-Spinpärchen ( $I = \frac{1}{2}$ ) im Abstand  $\vec{r}$  handelt! Für die Energie der Wechselwirkung gilt klassisch:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \vec{r}_{12})}{r^2} \right) \quad (31)$$



**Abbildung 18:** Einstellungsmöglichkeiten der H-H-Verbindungsline zum in z-Richtung anliegenden  $\vec{B}_0$ -Feld.

<sup>12</sup>Kerne mit  $I > \frac{1}{2}$  tragen höhere Momente. Dort tritt z.B. die elektrische Quadrupolwechselwirkung auf.

Da die lokalen Felder gegenüber dem  $\vec{B}_0$ -Feld um Größenordnungen kleiner sind, reicht es näherungsweise nur die Komponenten des lokalen Feldes in Richtung  $\vec{B}_0$  ( $\vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$ ) zu betrachten<sup>13</sup>.

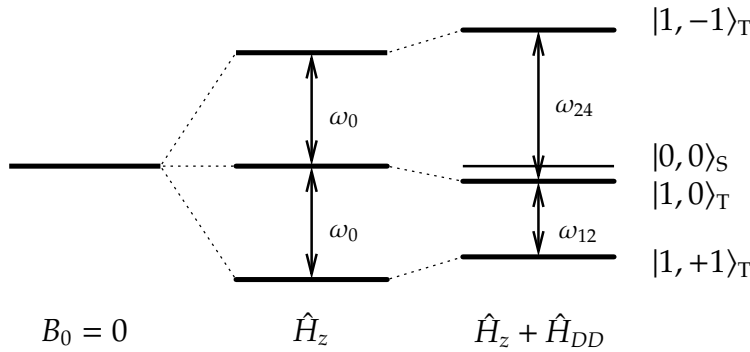
Mit dieser Annahme kann die Situation folgendermaßen vereinfacht werden:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\mu_{1z}\mu_{2z}(1 - 3\cos^2\theta)) \quad (32)$$

Daraus folgt, dass die Wechselwirkungsenergie abhängig von der Orientierung von  $\vec{r}_{12}$  zu  $\vec{B}_0$  ist. Aus dem Korrespondenzprinzip ergibt sich unter der Voraussetzung, dass es sich um eine homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung handelt, der Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0\gamma^2\hbar^2}{4\pi r^3} (1 - 3\cos^2\theta) (3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{I}_1\hat{I}_2) \quad (33)$$

Dieser Hamilton-Operator liefert vier Eigenfunktionen, die durch  $|J, m_J\rangle$  ( $J$ : Gesamtspin) charakterisiert sind. Aus der Schrödinger-Gleichung folgen für den Hamilton-Operator  $\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{DD}$  für die Gesamtwellenfunktion  $\Psi = |J, m_J\rangle$  die Energien der Triplettzustände ( $J = 1$ , vgl. Abb. 19):



**Abbildung 19:** Energieaufspaltung im Laborsystem für ein dipolar gekoppeltes Spinpaar.

$$E_{1,-1} = \langle 1, -1 | \hat{H} | 1, -1 \rangle = \gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0\gamma^2\hbar^2}{16\pi r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (34)$$

$$E_{1,0} = \langle 1, 0 | \hat{H} | 1, 0 \rangle = -\frac{\mu_0\gamma^2\hbar^2}{8\pi r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (35)$$

$$E_{1,1} = \langle 1, 1 | \hat{H} | 1, 1 \rangle = -\gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0\gamma^2\hbar^2}{16\pi r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (36)$$

Für ein isoliertes  $I = \frac{1}{2}$ -Spinpaar ergeben sich hiermit die winkelabhängigen Übergangsfrequenzen:

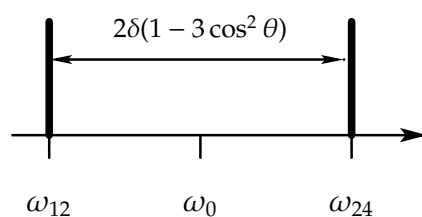
$$\omega_{24,12} = \omega_0 \pm \delta(1 - 3\cos^2\theta) \quad \text{mit } \delta = \frac{3\gamma^2\hbar\mu_0}{16\pi r^3} \quad (37)$$

wobei  $\delta$  die dipolare Kopplungskonstante ist. Durch Messung dieser Kopplungskonstante ist der Abstand  $r$  der Protonen bestimmbar.

Warum spielt für die NMR-Übergänge der Zustand  $|0, 0\rangle$  (Abb. 19) keine Rolle? Wie verhält sich — für ein isoliertes Spinpaar — die transversale komplexe Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem? Finden Sie noch eine Präzession?

**FRAGE**

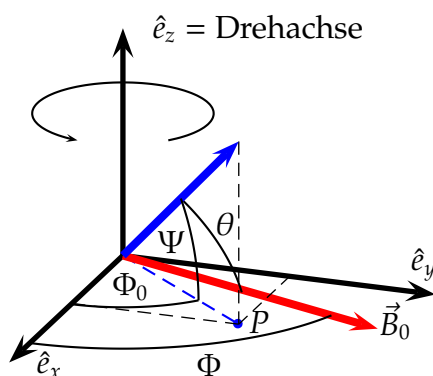
<sup>13</sup>Truncation; zur Berechnung des Einflusses der Störung zieht man nur jene Komponenten des Störoperators heran, die mit  $\hat{H}_z$  vertauschen.



**Abbildung 20:** Spektrum eines homonuklearen, dipolar gekoppelten  $I = \frac{1}{2}$ -Spinpaares. Auf die natürliche Verbreiterung der einzelnen Resonanzen wurde in dieser schematischen Darstellung verzichtet.

### 4.1.3 Spektrum eines Einkristalls

Bei einem Einkristall, für den die Annahme von isolierten Protonenpaaren zutrifft, erhält man gemäß Gleichung 37 für verschiedene Orientierungen der Probe im Magnetfeld unterschiedliche Spektren, wie sie erstmals 1948 von Pake beschrieben wurden ([8]).



**Abbildung 21:** Drehung eines Einkristalls im Magnetfeld.  $P$  ist die Projektion der H-H-Verbindungsrichtung auf die Drehebene,  $\Phi$  ist der von außen ablesbare Winkel.

Die bei einer Drehung des Kristalls um eine senkrecht zum Magnetfeld orientierte Achse relevanten Größen sind in Abb. 21 dargestellt.

Da die H-H-Verbindungsline in der Regel nicht in der Drehebene liegt, muss der Winkel  $\theta$  zum Inklinationswinkel  $\Psi$  in Bezug gesetzt werden. Es gilt:

$$\cos \theta = \cos \Psi \cos(\Phi - \Phi_0)$$

Damit wird Gl. 37 zu

$$\omega_{24,12} = \omega_0 \pm \delta(1 - 3 \cos^2 \psi \cos^2(\Phi - \Phi_0)) \quad (38)$$

Man erhält für jede Orientierung

von Spinpaaren (beim hier untersuchten Gips gibt es zwei Einbaustellen für die Wassermoleküle mit verschiedener Orientierung in der Elementarzelle) ein Linienpaar, das symmetrisch bezüglich des Ursprungs ist (Abb. 22). Trägt man den Frequenzunterschied der beiden Linien gegen  $\Phi$  auf, so erhält man ein sogenanntes *Rotation Pattern* (Abb. 23).

In Versuch 3 sollen Sie einige Punkte eines solchen Rotation Patterns aufnehmen.

**FRAGE** Überlegen Sie, zu welchen Punkten im Rotation Pattern aus Abb. 23 die Spektren aus Abb. 22 gehören können. Wie groß ist  $\theta$ , wenn die Linien eines Linienpaares zusammenfallen?

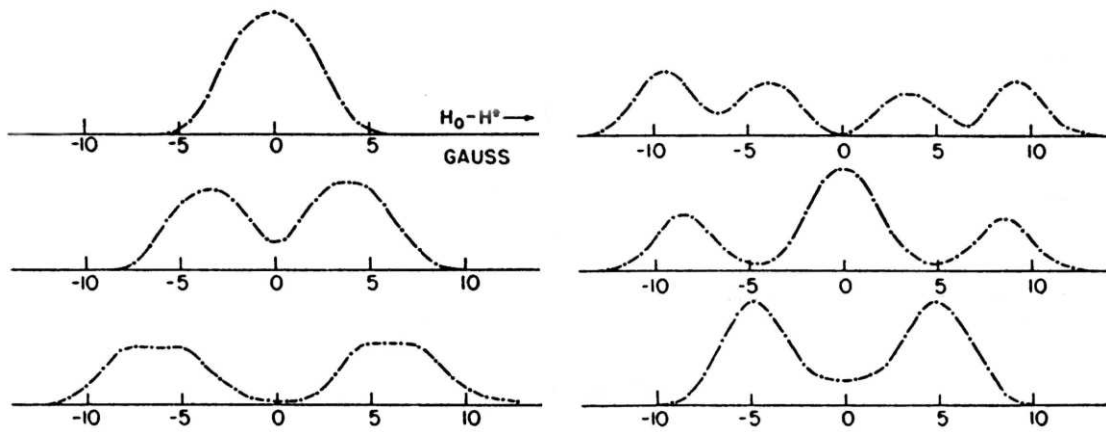


Abbildung 22: Spektrum eines Gips-Einkristalls für verschiedene Winkel  $\Phi$  ([8])

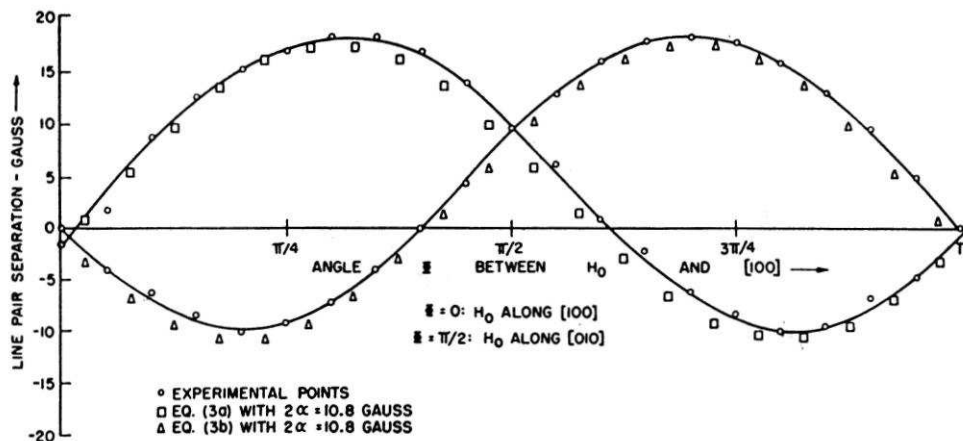


Abbildung 23: Rotation Pattern eines Gips-Einkristalls ([8])

#### 4.1.4 Pulverspektrum

Handelt es sich um ein kristallines Pulver oder eine amorphe, d. h. ungeordnete Substanz, erhält man rechnerisch das NMR-Spektrum, indem man über alle möglichen Einstellmöglichkeiten der Proton-Proton-Verbindungsline integriert. Die Wahrscheinlichkeit  $P(\vec{\Omega})$  für ungeordnete Substanzen, einen Verbindungsvektor innerhalb eines Raumwinkels  $\vec{\Omega}$  zu finden, ist konstant  $(4\pi)^{-1}$ . Für das Spektrum gilt (Erhaltung des Integrals):

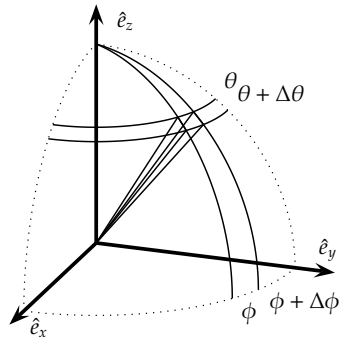
$$I(\omega)d\omega = P(\vec{\Omega})|d\vec{\Omega}| = \frac{1}{4\pi} \sin(\theta)d\theta d\phi = \frac{1}{2} \sin(\theta)d\theta \quad (39)$$

Damit folgt:

$$I(\omega) \propto \sin \theta \frac{d\theta}{d\omega} \quad (40)$$

Führt man die Differentiation in Gl. 40 aus:

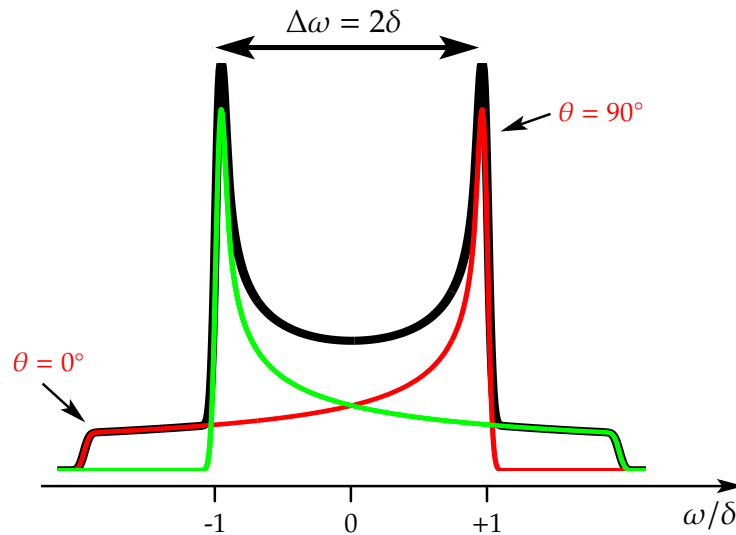
$$\frac{d\omega}{d\theta} = \pm \frac{d\delta(3\cos^2\theta - 1)}{d\theta} = \mp 6 \cos(\theta) \sin(\theta) \delta \quad (41)$$



**Abbildung 24:** Illustration der Einstellmöglichkeiten der H-H-Verbindungslinien über die Raumkugel.

Kombination beider Fälle liefert:

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\omega}{\delta}}} + \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\omega}{\delta}}} \quad (42)$$



**Abbildung 25:** Pulverspektrum („Pakespektrum“) für isolierte Spinpaare ( $I = \frac{1}{2}$ ).

#### FRAGE

1. Wie sieht — schematisch — der FID für das in Abb. 25 dargestellte Pulverspektrum aus? Vergleichen Sie ihn mit dem FID für eine einzige Orientierung des Spinpaares.
2. Warum treten in Gl. 42 zwei Summanden auf? Welche Randbedingung gibt es bzgl. des Definitionsbereichs der Funktion  $I(\omega)$ ?

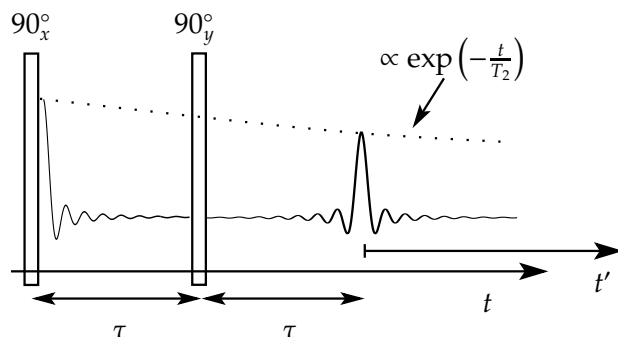
Hinweis: Obige Herleitung berücksichtigt nur die Dipol-Dipol-Kopplung, d. h. ein perfekt isoliertes Spinpaar. In der Realität tritt jedoch immer eine Wechselwirkung zur Umgebung (z. B. Dipol-Dipol-Kopplung zu weiteren Protonen) auf. Dies führt zu einer Linienverbreiterung, die die Divergenzstellen im Spektrum unterdrückt.

#### 4.1.5 Festkörper-Echo

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, ist ein Festkörperspektrum meist ein breites Spektrum, das aus einer inhomogenen Überlagerung vieler Einzelresonanzen mit



unterschiedlicher Larmorfrequenz besteht. Der Abfall des FID wird durch destruktive Interferenzen dieser Resonanzen bestimmt und ist daher sehr schnell. Linienverbreiterungen durch Magnetfeldinhomogenitäten oder  $T_2$ -Effekte spielen dann meist nur noch eine untergeordnete Rolle.



**Abbildung 26:** Festkörperechofolge. Dargestellt ist der typische Signalverlauf für das Pulverspektrum von H-H-Paaren. Unter idealen Bedingungen ist das Echo ab dem Maximum identische — bis auf einen Faktor — mit dem FID.

Durch den schnellen Abfall des FIDs ergeben sich bei der Bestimmung seines Anfangsverlaufes im Experiment Schwierigkeiten. Ein Teil des Signals ist aufgrund der Totzeit des Empfängers nicht detektierbar. Die Totzeit ist vorhanden, da im NMR-Experiment die gleiche Spule zum Einstrahlen des Pulses und zum Empfang des Probensignals verwendet wird und direkt nach dem Puls deshalb keine Detektion des schwachen Messsignals, das noch durch den abklingenden Puls verdeckt wird, möglich ist. Es geht somit Information verloren und man erhält durch Fouriertransformation des FID stark deformierte Spektren.

Zur Überwindung dieses Problems muss eine Echotechnik eingesetzt werden. Es gilt, die reversible zeitliche Entwicklung des Spin-Systems unter dem Einfluss der dipolaren Wechselwirkung zu eliminieren. Dazu verwendet man das von Powles und Strange (vgl. [9]) sowie von Mansfield (vgl. [6]) erstmals beschriebene Festkörper-Spin-Echo, das sogenannte „solid echo“.

Einem  $90^\circ_x$ -Puls zur Zeit  $t = 0$  lässt man zur Zeit  $t = \tau \leq T_2$  einen  $90^\circ_y$ -Puls folgen. Die Wirkungsweise dieser Pulsfolge kann nicht mehr im einfachen, bisher verwendeten Vektorbild verstanden werden. Mit diesem Vorgehen gelingt es jedoch, wie sich durch quantenmechanische Rechnung zeigen lässt, die Magnetisierung zum Zeitpunkt  $t = 2\tau$  zu refokussieren („Spin-Echo“).

Die relative Phase der beiden Hochfrequenzimpulse muss bei einem System aus isolierten Spinpaaren mit identischen Spins der Spinquantenzahl  $I = \frac{1}{2}$  (Protonen)  $90^\circ$  betragen, damit die Amplitude des Festkörper-Spin-Echos maximal wird. Unter bestimmten Voraussetzungen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, ist die Form des Signals nach dem Echomaximum identisch mit der Form des freien Induktionszerfalls.

Es muss noch einmal angemerkt werden, dass obige Herleitung nur für isolierte Spinpaare zutrifft. Durch Kopplung an andere Protonen wird die Ausbildung des typischen „Pake“-Spektrums gestört. Im Extremfall vieler, statistisch verteilter Protonen ergibt sich eine Gaußkurve.

## 4.2 Versuch 3: Festkörper-NMR: Pulver-Spektrum

Aufgabe dieses Teilversuches ist es, das  $^1\text{H}$ -NMR-Pulverspektrum von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips),  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Hemi-Gips) und  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bariumchlorat) bei Raumtempe-

ratur mit Hilfe eines Festkörper-Echos aufzunehmen. Entscheidend ist das eingeschlossene Kristallwasser bzw. die Protonen bei  $\text{TiH}_2$ . Unter Anwendung von Gleichung 37 bzw. 42 soll der Protonenabstand in  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden. Schließlich soll die Winkelabhängigkeit des Spektrums eines Gips-Einkristalls qualitativ untersucht werden.

Ändern Sie Ihr Messprogramm so um, dass dadurch eine solid-echo-Sequenz realisiert wird. Wählen sie als Interpulsabstand  $10 \mu\text{s}$  und nehmen Sie das Signal ab dem Echo-maximum auf. Führen Sie nach dem Anpassen der Parameter 40 Scans durch, um eine höhere Signalqualität zu erreichen. Drucken Sie für alle pulverförmigen Proben die Spektren aus und bestimmen Sie für  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus dem Abstand der Peaks den Protonenabstand gemäß Gl. 37.

### 4.3 Versuch 4: Festkörper-NMR: Einkristallspektren

Messen Sie nun für 9 verschiedene Orientierungen des Gips-Einkristalls im Magnetfeld mit einem Winkelinkrement von  $15^\circ$  die Spektren, und drucken Sie sie aus. Markieren Sie im Ausdruck die Peaks der Linienpaare und bestimmen Sie für jedes Linienpaar den Frequenzunterschied.

Hinweise: Der FID zerfällt bei Festkörpern typischerweise auf einer Zeitskala, die etwa um den Faktor 100 kürzer ist als bei Flüssigkeiten, was bei der Aufnahme des Signals berücksichtigt werden muss. Bei diesem Versuch muss außerdem beachtet werden, dass die Probe zwischen zwei Scans in den Gleichgewichtszustand zurückkehren muss (hinreichend langes „recycle delay“).

## 5 Relaxationstheorie nach Bloembergen, Purcell und Pound (BPP)

### 5.1 Theorie

Bisher sind die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  als empirische Konstanten betrachtet worden (siehe Kap. 2.4). Das Ziel von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) im Jahre 1948 (vgl. [3]) war es, eine allgemeine Theorie zu finden, die die Bloch'schen Gleichungen (mit  $T_1$ -Relaxation) aus der Spin-Gitter-Wechselwirkung folgen lässt, und die eine quantitative Berechnung von  $T_1$  und  $T_2$  ermöglicht und damit Rückschlüsse auf die molekulare Bewegung in einer Flüssigkeit erlaubt. Im folgenden Abschnitt soll die Theorie hinsichtlich ihrer Relevanz für diesen Versuch ( $T_1$  und  $T_2$  der viskosen Flüssigkeit o-Terphenyl) vorgestellt werden.

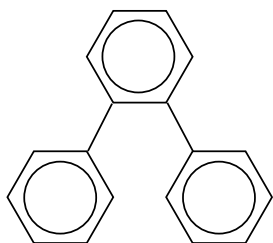


Abbildung 27: o-Terphenyl.

Gemäß der BPP-Theorie hängen Relaxationseffekte von statistischen Fluktuationen der Felder am Kernort ab, die z. B. durch regellose Bewegungen der Moleküle in der Flüssigkeit erzeugt werden. So ist der für die Spin-Gitter-Relaxation notwendige Energietransfer vom Spinsystem auf das Gitter über Fluktuationen der lokalen Felder, die Übergänge im Spinsystem induzieren, möglich. Mit anderen Worten: Obwohl der Mittelwert der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in der Flüssigkeit verschwindet, sind die sich zeitlich ändernden Felder für die Relaxation verantwortlich.

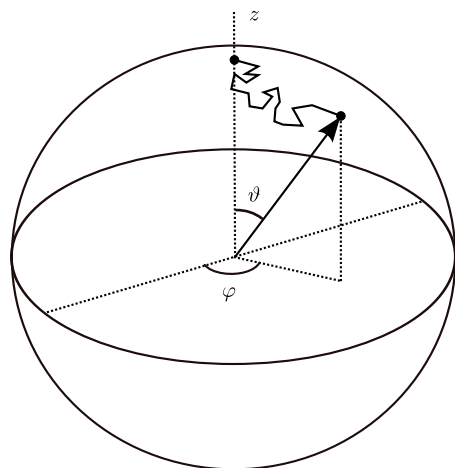


Abbildung 28: Reorientierung der Verbindungssache zweier Protonen in einem Molekül (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Allgemein können sowohl inter- als auch intramolekulare Wechselwirkungen zu relaxationswirksamen Feldfluktuationen führen. Im Falle von o-Terphenyl werden die lokalen Felder durch die intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert. Da sich die intramolekularen Proton-Proton-Abstände im wesentlichen nicht ändern, sind für die Relaxation vor allem rotatorische Bewegungen des Moleküls relevant. Ein für die Flüssigkeit in erster Näherung adäquates Modell ist die Brown'sche Bewegung. Danach

vollführen die Moleküle einen Irrflug („random walk“). Dies führt zu zufälligen translativen und rotatorischen Bewegungen (Diffusion). Folglich kann man sich auch die rotatorischen Bewegungen eines herausgegriffenen Spinpaares als „Irrflug“, diesmal über eine Kugeloberfläche mit dem Radius, der dem Abstand beider Protonen entspricht, vorstellen (Brown'sche Rotationsdiffusion). Hierdurch wird der Term  $(1 - 3\cos^2\theta)$  der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Gl. 37 zu einer statistischen zeitabhängigen Größe.

Um die stochastischen Magnetfeldfluktuationen, die durch die unregelmäßigen molekularen Bewegungen erzeugt werden, zu beschreiben, bedient man sich der Korrelationsfunktion  $F_c(t)$ :

$$F_c(t) = \frac{\langle \vec{B}_{lok}(0)\vec{B}_{lok}(t) \rangle}{\langle \vec{B}_{lok}(0) \rangle^2} \quad (43)$$

$\vec{B}_{lok}$  ist das lokale Feld infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (oder auch einer anderen Kopplung). Die spitzen Klammern stehen für das Mittel über alle Subensembles.  $F_c$  kann auch als „Erinnerungsvermögen“ des Systems für Fluktuationen des lokalen Feldes aufgefasst werden. Die „halbseitige“ Fouriertransformierte<sup>14</sup> der Korrelationsfunktion  $F_c(t)$  bezeichnet man als Spektraldichte  $J(\omega)$ .

$$J(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} F_c(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (44)$$

Die Spektraldichte  $J(\omega)$  gibt die relative Intensität an, mit der in diesem stochastischen Bewegungsprozess die Frequenz  $\omega$  auftritt. Sowohl die Spin-Gitter- als auch die Spin-Spin-Relaxationszeit sind im Falle der <sup>1</sup>H-NMR mit den Fluktuationen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. der zugeordneten Spektraldichte verknüpft. Unter Annahme einer isotropen Rotation der Moleküle führt die BPP-Theorie für ein isoliertes Spin-Paar mit konstantem Abstand zu folgenden Beziehungen:

$$\frac{1}{T_1} = K [J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)] \quad (45)$$

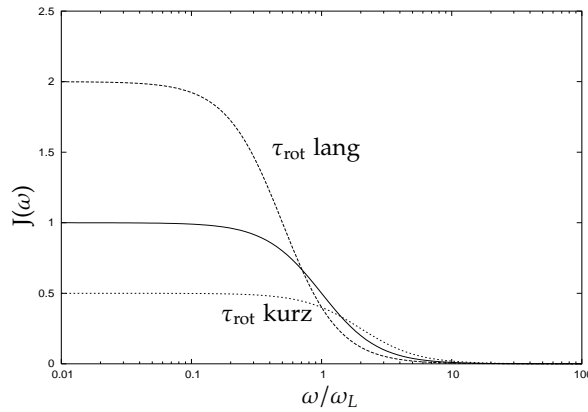
$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2} [3J(0) + 5J(\omega_L) + 2J(2\omega_L)] \quad (46)$$

$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \frac{3\hbar^2\gamma^4}{10r^6}$  bezeichnet die Kopplungskonstante für die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung.  $r$  ist der Kernabstand und  $\omega_L$  die Larmorfrequenz. Das einfachste Modell zur Berechnung der Korrelationsfunktion ist wie gesagt die Rotations-Diffusion [P. Debye, 1929]. Sie liefert eine exponentielle Korrelationszerfall:

$$F_c(t) = \exp\left(\frac{-|t|}{\tau_{rot}}\right). \quad (47)$$

Die darin auftretende Zeitkonstante  $\tau_{rot}$  bezeichnet man als Korrelationszeit der Rotationsdiffusion. Sie ist ein Maß für die rotatorische Beweglichkeit der Moleküle in der Flüssigkeit.

<sup>14</sup>= Laplacetransformation. Frage: Warum nur halbseitig?



**Abbildung 29:** Spektraldichte  $J(\omega)$  für drei verschiedene Korrelationszeiten  $\tau_{rot}$ .

Für die Spektraldichte ergibt sich daraus eine Lorentzfunktion:

$$J(\omega) = \frac{\tau_{rot}}{1 + (\omega\tau_{rot})^2} \quad (48)$$

Zusammengefasst erhält man die BPP-Gleichungen für Rotationsdiffusion:

$$\frac{1}{T_1} = K \left[ \frac{\tau_{rot}}{1 + (\omega_L\tau_{rot})^2} + \frac{4\tau_{rot}}{1 + (2\omega_L\tau_{rot})^2} \right] \quad (49)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2} \left[ 3\tau_{rot} + \frac{5\tau_{rot}}{1 + (\omega_L\tau_{rot})^2} + \frac{2\tau_{rot}}{1 + (2\omega_L\tau_{rot})^2} \right] \quad (50)$$

In Abb. 29 ist der Verlauf der Spektraldichte  $J(\omega)$  für drei verschiedene Korrelationszeiten  $\tau_{rot}$  dargestellt. Gl. 49 und 50 zeigen, dass zur Relaxation nur der Anteil der Spektraldichte bei  $\omega = 0$ ,  $\omega_L$  und  $2\omega_L$  beiträgt. Für große  $\tau_{rot}$  fällt  $J(\omega)$  schnell ab und die Intensität bei  $\omega_L$  ist klein. Für kleine  $\tau_{rot}$  ist die Lorentz-Funktion stark gestreckt, was ebenfalls zu geringen Intensitäten von  $J(\omega)$  bei  $\omega_{rot}$  führt. Im Gegensatz dazu ist die Intensität der spektralen Dichte für moderate  $\tau_{rot}$  ( $\omega_L\tau_{rot} \approx 0.616$ ) deutlich größer. Übersetzt in die Spin-Gitter-Relaxation  $T_1$  ergibt sich für beide Extremfälle eine kleine Relaxationsrate die zu moderaten  $\tau_{rot}$  anwächst. Die Relaxationsrate  $\frac{1}{T_1}$  hat somit ein Maximum bei  $\omega_L\tau_{rot} \approx 0.616$  (bzw. die Zeitkonstante  $T_1$  ein Minimum) und wird mit steigender bzw. fallender Korrelationszeit kleiner.

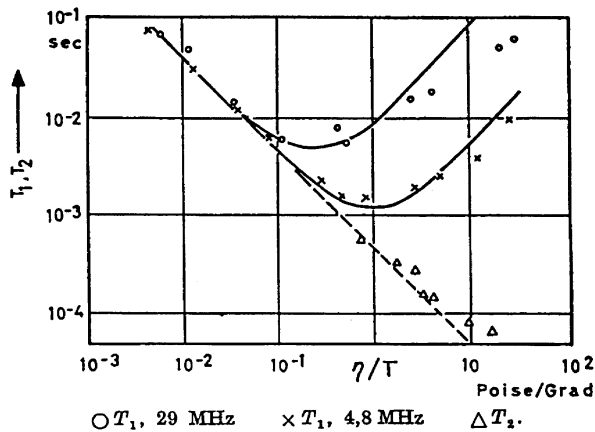
Ein Molekül in einer Flüssigkeit, wie z. B. o-Terphenyl, kann man näherungsweise als kleine Kugel mit dem Radius  $a$  betrachten, die sich in einer homogenen Substanz der Viskosität  $\eta$  befindet. Im Fall der Rotationsdiffusion ist die Rotationsdiffusionskonstante  $D_{rot}$  durch die Einstein-Beziehung

$$D_{rot} = \frac{kT}{8\pi\eta a^3} \quad (51)$$

direkt mit dem Reibungskoeffizienten  $8\pi\eta a^3$  verknüpft. Schließlich gilt für die Korrelationszeit:

$$\tau_{rot} = \frac{1}{6D_{rot}} = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (52)$$

Für die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:



**Abbildung 30:** Relaxationszeiten von Glycerin gegen Viskosität/Temperatur wie sie von Bloembergen, Purcell und Pound erstmals 1948 gemessen wurden ([3]). Eine entsprechende Kurve sollen sie für o-Terphenyl messen.

- „slow motion“ für  $\omega_L \tau_{\text{rot}} \gg 1$ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2K}{\omega_L^2} \frac{1}{\tau_{\text{rot}}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{3K}{2} \tau_{\text{rot}}$$

- „extreme narrowing“ für  $\omega_L \tau_{\text{rot}} \ll 1$ :

$$\frac{1}{T_1} = 5K \cdot \tau_{\text{rot}} = \frac{1}{T_2}$$

Unter Verwendung von Gl. 52 folgt daraus:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \propto \frac{\eta}{T}$$

In der Praxis erweist sich häufig auch  $\tau_{\text{rot}} \approx \eta$  als eine gute Näherung. Die Abweichungen der Messdaten von der Theorie in Abb. 30 sind darauf zurückzuführen, dass im „slow-motion“-Bereich die Näherung einer reinen Rotationsdiffusion nicht mehr zutreffend ist, das heißt, dass  $F_c(t)$  nicht exponentiell ist.

Über den Wert von  $T_1$  im Minimum kann die Kopplungskonstante  $K$  berechnet werden. Im Fall eines stark gekoppelten Systems (keine ausgezeichneten Spinpaare) muss diese Kopplungskonstante durch die entsprechende Summe über alle möglichen Spinpaare ersetzt werden. Sei  $K_{ij}$  die Kopplungskonstante für ein Spinpaar  $i, j$ , dann ist

$$K = \sum_{ij} K_{ij} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{3\hbar^2 \gamma^4}{10r_{ij}^6}$$

Van Vleck konnte zeigen (vgl. [1, S. 111]), dass für isotrope Systeme  $K$  bis auf einen Faktor  $\left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2$  gleich dem zweiten Moment  $M_2$  der Linienform ist.  $M_2$  ist für das Spektrum  $S(\omega)$  definiert als

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega}$$

Im Fall einer gaußförmigen Linienform ist  $M_2$  identisch mit der Varianz  $\sigma^2$ .

## 5.2 Versuch 5: Relaxationsverhalten von o-Terphenyl

Ziel dieses Versuches ist es, *qualitativ* die Ergebnisse von Bloembergen, Purcell und Pound zu bestätigen, d. h. die Spin-Gitter- und die Spin-Spin-Relaxation von o-Terphenyl in Abhängigkeit der Temperatur innerhalb eines Temperaturbereiches von 10°C bis 70°C zu messen und ein Relaxationsmaximum nachzuweisen. Ein abgeschmolzenes Probenröhrchen mit entgastem o-Terphenyl ist im Praktikum vorhanden. Effekte paramagnetischer Verunreinigungen, wie sie in Kap. 6 erläutert werden, lassen sich so vermeiden (*Welche Verunreinigungen?*).

Messen Sie für 7-8 Temperaturen im Bereich 0°C bis 80°C  $T_1$  und  $T_2$ . Die Probe ist dabei mindestens 20 Minuten zu temperieren, um eine stabile Probertemperatur zu gewährleisten. Beachten Sie auch, dass die Justierung des Probenschwingkreises nicht temperaturunabhängig ist, d. h. mit wachsender Temperatur ändert sich die Phase. Diese sollte vor Beginn jeder Teilmessung noch einmal kontrolliert werden. Die genaue Temperatur am Ort der Probe erhalten Sie über eine im Praktikum aushängende Eichkurve ( $T_{\text{Probenkopf}}$  gegen  $T_{\text{Thermostat}}$ ).

Für die  $T_1$  Messung ist die Inversion-Recovery-Methode anzuwenden (*warum?*). Das passende Messprogramm ist unter dem Namen „180t90“ auf dem Praktikumsrechner gespeichert. In jeder Einzelmessung wird ein 5 ms langer FID aufgenommen; eine Einzelmessung besteht aus 1024 Messpunkten. Zur Auswertung soll lediglich der Realteil betrachtet werden, d. h. es ist von Bedeutung den Detektionswinkel richtig justiert zu haben, da sonst ein Teil des Signals im Imaginärkanal aufgenommen wird. Zur Bestimmung der Magnetisierung  $M_z(t)$  wird das Zeitsignal zwischen 10  $\mu\text{s}$  und 100  $\mu\text{s}$  aufintegriert. Für den Startwert wurden 10  $\mu\text{s}$  gewählt, da die Totzeit des Empfängers von ca. 7  $\mu\text{s}$  ausgeschlossen werden muss.

Die 20 fest definierten Pulsabstände („Delays“) werden mit Hilfe des einzugebenden Erwartungswertes von  $T_1$  für den exponentiellen Wiederaufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung geeignet berechnet.

Die  $T_2$ -Zeiten sind per CPMG-Sequenz, die in Kap. 2.9.2 beschrieben wurde, zu messen. Das Programm („cpmg“) befindet sich ebenfalls auf dem Praktikumsrechner und ermöglicht die Pulsabstände („Puls Delays“) und die Anzahl der Echos zu variieren. Es ist notwendig den Pulsabstand für die verschiedenen Temperaturen geeignet zu wählen. Als Orientierung können 5 ms angenommen werden. Es werden dann 50 Echos dargestellt.

Zur Bestätigung der Beziehung  $T_1 \propto \eta^{-1}$  soll die Viskosität<sup>15</sup> ebenfalls in den Graphen, mit einem geeigneten Vorfaktor multipliziert, eingetragen werden. Schätzen Sie auch die Korrelationszeit  $\tau_{\text{rot}}$  aus dem Minimum der  $T_1$ -Kurve ab.

<sup>15</sup>liegt als Datei auf dem Messrechner

## 6 Paramagnetische Verunreinigungen

### 6.1 Beschleunigte Relaxation durch paramagnetische Ionen

Die Entdeckung, dass ein geringer Anteil paramagnetischer Ionen in der zu untersuchenden Substanz die Kernrelaxationsrate  $\frac{1}{T_1}$  drastisch steigern kann, war ein wichtiger Punkt in der Geschichte der NMR und führte zu einem genaueren Verständnis der Relaxationsprozesse in Flüssigkeiten und Festkörpern.

Der Effekt rührt von einem stark fluktuierenden lokalen Feld am Ort der Protonen her. Dessen Quellen sind im magnetischen Moment der Elektronenhüllen der paramagnetischen Ionen zu finden. Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Protonen und z. B.  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ist intermolekular, d. h. neben der Orientierung ändert sich auch der Abstand der beiden beteiligten Partner. Da das Elektron ein ca. 1000-mal größeres magnetisches Moment als ein Proton hat, ist es leicht einzusehen, warum schon ein geringer Anteil paramagnetischer Verunreinigungen, wie z. B.  $\text{O}_2$  oder  $\text{Cu}^{2+}$ , deutliche Veränderungen der longitudinalen Relaxationszeit der Probe verursacht.

**FRAGE** Was zeichnet paramagnetische Ionen/Moleküle aus?

Wenn mehrere voneinander unabhängige Relaxationsprozesse wirksam sind, setzt sich die gesamte gemessene Relaxationsrate additiv<sup>16</sup> aus den Beiträgen der einzelnen Prozesse zusammen. Für eine wässrige Lösung mit paramagnetischen Ionen gilt:

$$\frac{1}{T_1^{\text{ges}}} = \frac{1}{T_1^{\text{para}}} + \frac{1}{T_1^{\text{H}_2\text{O}}} \quad (53)$$

Dabei ist  $T_1^{\text{H}_2\text{O}}$  die Relaxationszeit der Protonen in dem zur Lösung verwendeten Wasser. Sie beträgt in unserem Fall  $3.2 \pm 0.2\text{s}$  und wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit bereits im Wasser vorhandenen paramagnetischen Verunreinigungen, insbesondere durch gelösten Sauerstoff verursacht. Die Relaxationsrate  $\frac{1}{T_1^{\text{para}}}$  ist proportional zur Konzentration der zugefügten paramagnetischen Ionen  $C_{\text{para}}$ :

$$\frac{1}{T_1^{\text{para}}} = R \cdot C_{\text{para}} \quad (54)$$

Unter Verwendung der BPP-Theorie für dieses Problem (vgl. Kap. 5) ergibt sich folgende Beziehung für den Fall  $\omega_L \tau_{\text{trans}} \ll 1$ :

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{16\pi^2}{15} \gamma_p^2 \frac{\eta}{kT} \langle \mu^2 \rangle N_{\text{paraIon}} \quad (55)$$

Hierbei bedeuten  $\gamma_p$  und  $\gamma_e$  das gyromagnetische Verhältnis der Protonen bzw. der Elektronen.  $\eta$  ist die Viskosität des Wassers und  $N_{\text{paraIon}}$  repräsentiert die Zahl der paramagnetischen Ionen pro  $\text{cm}^3$ .  $\vec{\mu}$  ist das magnetische Moment der Ionen. Mit  $\tau_{\text{trans}}$  bezeichnet man die Korrelationszeit für Translationsdiffusion. Da das Spinpaar hier anders als im vorherigen Kapitel keinen festen Abstand hat, ist für die Relaxation die Abstandsänderung, also die Translation, entscheidend. Eine Ableitung von Gl. 55 finden Sie in Abragam ([1, S. 300–305]).

**FRAGE** Wie groß ist  $\tau_{\text{trans}}$  der Wassermoleküle bei  $40^\circ\text{C}$ ? Ist die Bedingung  $\omega_L \tau_{\text{trans}} \ll 1$  tatsächlich erfüllt? Warum geht die Relaxationsrate linear mit der Konzentration  $C_{\text{para}}$ ?

<sup>16</sup>mit exponentiellem Verhalten



## 6.2 Versuch 6: Paramagnetische Verunreinigungen

Dieser Versuch beabsichtigt, sowohl den Einfluss von paramagnetischen Verunreinigungen auf die Spin-Gitter-Relaxation zu demonstrieren, als auch deren genaue molare Konzentration zu bestimmen.

Im Praktikum sind Proben mit verschiedener Ionen-Konzentrationen vorhanden. Von Proben unbekannter Konzentration und einer Referenzprobe bekannter Konzentration ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu messen. Die Vorgehensweise in Bezug auf die Messmethoden und die Auswertung ist analog zu Kap. 5 „BPP-Theorie“. Da der Test  $T_1 \approx T_2$  ergibt, wendet man die Inversion-Recovery-Methode an. Für die Ermittlung der Proportionalitätskonstante  $R$  müssen Sie die Eigenrelaxation von  $H_2O$  berücksichtigen. Bestimmen Sie die Konzentration der paramagnetischen Ionen in den verschiedenen Verdünnungen.

## A Quadraturdetektion im Detail

Wie sieht die Quadraturdetektion (vgl. Kap. 2.6) im Detail aus? Die in der Detektionsspule infolge eines FID's in der Flüssigkeit induzierte Spannung oszilliert gemäß (Annahme nur einer Linie, d. h. nur eine Frequenz  $\omega_L$ )

$$U_{\text{ind}}(t) \propto \cos(\omega_L t) \cdot e^{-t/T_2} \quad (56)$$

Diese Spannung wird in die beiden Kanäle des Spektrometers eingespeist und mit den Referenzsignalen  $U_{\text{ref}_1}(t) \propto \cos(\omega_0 t + \delta)$  und  $U_{\text{ref}_2}(t) \propto \sin(\omega_0 t + \delta)$  mit der Frequenz  $\omega_0 \approx \omega_L$  und einstellbarer Phase  $\delta$  multipliziert. Man erhält als Ergebnis

$$U_{\text{ind}}(t) \cdot U_{\text{ref}_1}(t) \propto \frac{1}{2} \{ \cos[(\omega_L - \omega_0)t - \delta] + \cos[(\omega_L + \omega_0)t + \delta] \} \cdot e^{-t/T_2} \quad (57)$$

$$U_{\text{ind}}(t) \cdot U_{\text{ref}_2}(t) \propto \frac{1}{2} \{ \sin[(\omega_L - \omega_0)t - \delta] + \sin[(\omega_L + \omega_0)t + \delta] \} \cdot e^{-t/T_2} \quad (58)$$

Mit einem Tiefpassfilter lassen sich die mit der Summenfrequenz oszillierenden Anteile herausfiltern. Das letztendlich gemessene (und angezeigte) Signal entspricht also Real- bzw. Imaginärteil der komplexen Magnetisierung aus Gl. 21, d. h. obige Gleichungen stellen die Projektion der Magnetisierung auf die Achsen im RKS dar (für  $\delta = 0$ ). Die Frequenz des Referenzsignals entspricht dabei der Rotationsfrequenz des RKS.

Um in Resonanz zu messen, müssen  $\omega_0$  und das äußere Magnetfeld  $B_0$  so aufeinander abgestimmt sein, dass die Larmorfrequenz  $\omega_L$  (die von  $B_0$  abhängt) gleich  $\omega_0$  ist. Für breite Spektren (z. B. Festkörper-Spektrum) lässt sich dies natürlich nur für den Mittelwert realisieren. Bei dem hier verwendeten Spektrometer ist  $\omega_0$  auf 20 MHz festgelegt, das Magnetfeld lässt sich geringfügig verändern (vgl. B.3). Außerdem stellt man die Phase des Referenzsignals so ein, dass die Phasenverschiebung der Signale wegfällt, d. h. die in Gl. 23 vorgenommene Zuweisung von Real- und Imaginärteil eintritt.

## B Programmierung des Spektrometers

Das in diesem Versuch verwendete Spektrometer ist komplett rechnergesteuert. Die Bedienung erfolgt über eine graphische Oberfläche, die die Veränderung und den Start der Messprogramme erlaubt, das gemessene Signal anzeigt und in eingeschränktem Umfang eine Bearbeitung des Signals ermöglicht. Eine Kurzanleitung für das Programm liegt im Praktikumsraum aus. Im folgenden sollen die benötigten Befehle und Parameter der Programmiersprache „Exp spel“, mit der das Spektrometer gesteuert wird, vorgestellt werden.

Die Struktur der Programme sieht folgendermaßen aus (Kommentare werden durch jeweils ein Doppelkreuz am Anfang und Ende des Kommentars markiert; nach jedem Befehl muss ein Semikolon stehen!):

```

program setup();
...;      # evtl. Variablenzuweisungen  #
par;
...;      # Setup des Experiments      #
endpar;

program measure();
...;      # weitere Variablenzuweisungen #
pulses;
...;      # Pulsfolge                  #
endpulses;

measure;  # Start der Messung          #

```

### B.1 Parameter der Messung

Die für die einzelne Messung relevanten Parameter werden im setup-Teil des Programms (nachdem evtl. benötigte Variablen deklariert wurden) in einem Block der Form

```

par;
  Parameter1(Wert1);
  Parameter2(Wert2);
...
endpar;

```

angegeben.

Es stehen folgende Parameter zur Verfügung:

**scans** gibt an, wie viele FIDs mit identischen Parametern aufgenommen werden sollen. Die Ergebnisse der einzelnen Durchläufe werden akkumuliert und normiert angezeigt. Das  $\frac{S}{N}$ -Verhältnis ist proportional zur Quadratwurzel der Anzahl der Scans.

| Beschreibung     | Parameter       | erlaubte Werte                   | Einheit |
|------------------|-----------------|----------------------------------|---------|
| Anzahl der Scans | <i>scans</i>    | 1–32000                          | —       |
| Recycle Delay    | <i>rd</i>       | 0–32000                          | sec     |
| Verstärkung      | <i>gain</i>     | 50–114                           | dB      |
| Aufnahmemodus    | <i>det_mode</i> | magnitude/real/imaginary/complex | —       |

Tabelle 1: Messparameter

**rd** gibt an, wie lange zwischen zwei Scans gewartet wird, damit sich die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder aufbauen kann. Um eine Verfälschung der Messung zu vermeiden, sollte der Wert größer als  $5T_1$  sein. Ein zu kleiner Wert für *rd* äußert sich darin, dass bei aufeinanderfolgenden Scans die Anfangsamplitude sinkt.

**gain** legt die Verstärkung des Empfängers fest. Dieser Wert sollte (durch Ausprobieren) so gewählt werden, dass das Maximum des Signals bei ca. 90% des maximal detektierbaren Wertes liegt.

**det\_mode** gibt an, in welchem Modus das Signal aufgenommen wird. Im *magnitude*-Modus wird der Betrag des komplexen Signals aufgezeichnet. In diesem Fall ist eine Justierung der Phase nicht nötig. Wenn zusätzlich die Information über die Phase des Signals benötigt wird (z. B. um eine Fouriertransformation durchzuführen), kann man mit *real* bzw. *imaginary* den Real- bzw. Imaginärteil des Signals aufzeichnen, oder mit *complex* beide Komponenten in einem Durchlauf aufnehmen.

## B.2 Befehle zur Definition von Pulssequenzen

Die Pulssequenzen werden im *measure*-Teil des Programms in einem Block der Form

```
pulses;
  Pulskommando1(Argument1, Argument2, ...);
  Pulskommando2(Argumente ...);
  ...
endpulses;
```

definiert. Danach kann die Messung mit dem Befehl *measure* gestartet werden.

Folgende Pulskommandos werden in diesem Versuch benötigt:

| Beschreibung             | Kommando                    | Argumente                                                                  |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Sende Puls               | <i>sp</i>                   | 1. 90/180<br>2. 0/90/180/270 oder -1<br>3. reeller Wert ( $\mu$ s) oder -1 |
| Setze Nullpunkt          | <i>cta</i><br>der Zeitskala | —                                                                          |
| Setze Delay              | <i>sd</i>                   | reeller Wert (ms)                                                          |
| Nehme<br>Datenpunkte auf | <i>adi</i>                  | 1. reeller Wert (ms)<br>2. Integer-Wert                                    |

Tabelle 2: Pulskommandos

**sp** sendet einen Anregungspuls. Das erste Argument bezeichnet den Drehwinkel, das zweite die Phase des Pulses. Definiert man die  $x$ -Achse als die Drehachse bei einem Puls der Phase  $0^\circ$ , so ergeben die Phasen  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  eine Drehung um die  $-y$ -,  $-x$ - bzw.  $+y$ -Achse. Das dritte Argument bezeichnet die Pulsdauer in  $\mu\text{s}$ ; falls hier  $-1$  gesetzt wird, wird die Geräteeinstellung für die Pulsdauer (siehe Kap. B.3) verwendet. Sie sollen in diesem Versuch die Pulslänge direkt angeben. Das erste Argument hat somit keine Bedeutung.

**cta** setzt den Nullpunkt der Zeitachse.

**sd** definiert einen Delay in der Messung, d. h. das Spektrometer wartet an dieser Stelle für die angegebene Dauer in ms, bis das nächste Kommando ausgeführt wird.

**adi** nimmt das Signal in einzelnen Punkten auf. Das erste Argument gibt die Dauer (in ms) an, während der die Punkte (äquidistant) aufgenommen werden. Das zweite Argument gibt die Anzahl der Messpunkte an (maximal 4096). Achtung: Das **adi**-Kommando wirkt selbst als Delay, d. h. die nachfolgenden Kommandos werden erst nach dem Abschluss der Aufnahme ausgeführt. Beachten Sie dies, wenn Sie nach einem **adi**-Kommando noch einen Puls einstrahlen wollen.

### B.3 Geräteparameter

Parameter, die zur Justierung des Spektrometers dienen, werden mit dem Befehl `set_instr_param` gesetzt, also beispielsweise

```
set_instr_param('FOF', 400);
```

Folgende Parameter sind in diesem Versuch von Belang:

| Beschreibung          | Parameter | Einheit       |
|-----------------------|-----------|---------------|
| Pulslänge $90^\circ$  | 90P       | $\mu\text{s}$ |
| Pulslänge $180^\circ$ | 18P       | $\mu\text{s}$ |
| Magnetfeld-Offset     | FOF       | —             |
| Phase                 | PHI       | Grad          |

**Tabelle 3:** Geräteparameter

**90P** Länge des  $90^\circ$ -Pulses in  $\mu\text{s}$

**18P** Länge des  $180^\circ$ -Pulses in  $\mu\text{s}$

**FOF** Magnetfeld-Offset in Schritten von  $-2048$  bis  $2047$ . Dieser Wert steuert die Stärke des Stromes durch die zusätzlichen Spulen, die am Permanentmagnet angebracht sind. Ein Schritt entspricht einer Veränderung der Resonanzfrequenz um ca.  $13$  Hz

**PHI** Phase des Referenzsignals in Grad

## B.4 Schleifen

Um in Pulsfolgen Schleifen einzubauen, steht das *while*-Konstrukt zur Verfügung. Eine *while*-Schleife sieht z. B. so aus:

```
int loop_count = 0;
while (loop_count < 100)
  sp (90, 0, -1);
  sd (0.1);
  adi (0.1, 1);
  loop_count = loop_count + 1;
endwhile
```

Zuerst wird die Integer(=ganze Zahl)-Variable „loop\_count“ definiert und auf 0 gesetzt. In der Schleife werden 100 90°-Pulse gesendet und jeweils in der Mitte zwischen zwei Pulsen ein Messpunkt aufgenommen. Eine ähnliche Schleife können Sie bei der CPMG-Sequenz verwenden.

## Literatur

- [1] D. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1973.
- [2] F. Bloch. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 70(7-8):460, 1946.
- [3] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. v. Pound. *Phys. Rev.*, 73:679+, 1948.
- [4] E. Fukushima and S. Roeder. *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley, Reading, 1981.
- [5] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80:580, 1950.
- [6] P. Mansfield. *Phys. Rev. A*, 137:961+, 1965.
- [7] D. Michel. *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*. Akademie Verlag, Berlin, 1981.
- [8] F. E. Pake. Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: Fine structure of the proton line. *J. Chem. Phys.*, 16(4):327–336, 1948.
- [9] J. G. Powles and J. H. Strange. *Proc. Phys. Soc.*, 82:6+, 1963.
- [10] Derek Shaw. *Fourier Transform NMR Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [11] Charles P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, New York, 1990.

Als verständliche Einführung können Fukushima/Roeder sowie T. C. Farrar: *Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, New York (1971) dienen.

„Slichter“ und „Abragam“ sind Standardwerke der NMR.