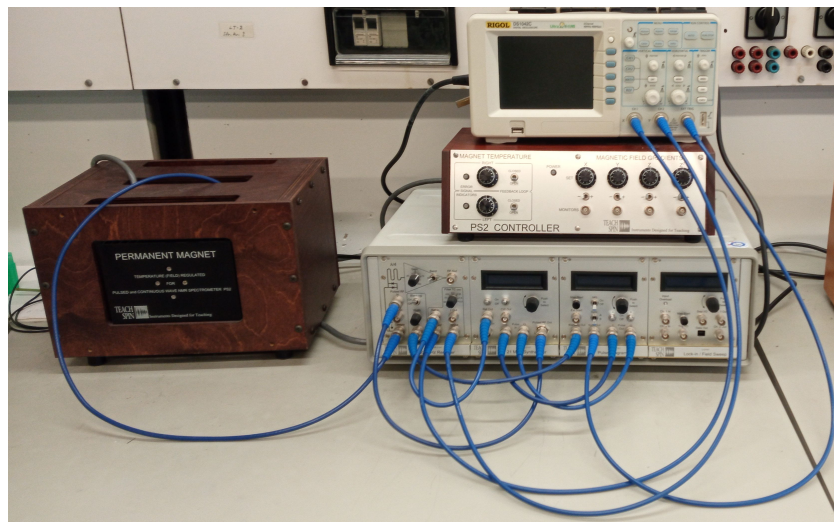


UNIVERSITÄT REGENSBURG

F-Praktikum

VERSUCH:
GEPULSTE KERNRESONANZ



20.12.2021

Inhaltsverzeichnis

1	Praktikumsanleitung	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Grundlagen	3
2	Literatur	8
3	Fragen zur Vorbereitung	8
4	Versuchsaufbau	9
4.1	21 MHz Receiver Modul	9
4.2	21 MHz Synthesizer	10
4.3	Impuls Programmierer	11
4.4	Permanentmagnet und PS2-Controller	11
5	Versuchsdurchführung	12
5.1	Einschalten des Gerätes	12
5.2	Free Induction Decay (FID)	13
5.3	Inversion Recovery	13
5.4	Saturation Recovery	14
5.5	Spin Echo	14
5.5.1	Bestimmung von T_2	14
5.5.2	Diffusometrie	14
5.6	Chemische Verschiebung	15
6	Auswertung	15

1 Praktikumsanleitung

1.1 Einleitung

Im Jahre 1945 gelang Felix Bloch und Edward Purcell unabhängig voneinander der erste experimentelle Nachweis eines Kernresonanzsignals. Beide Gruppen verwendeten zum Nachweis der Kernresonanz ein kontinuierliches magnetisches Wechselfeld (CW) und konnten ein Signal beobachten, als sie das homogene Magnetfeld, in dem sich die Probe befand, durch die Resonanzbedingung durchfuhren. Für diese Entdeckung wurden Bloch und Purcell 1952 gemeinsam mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Bereits 1950 gelangen Erwin Hahn Experimente mit gepulsten Radiofrequenzfeldern. Dennoch dauerte es 20 Jahre, bis die gepulste NMR-Spektroskopie das Continuous-Wave-Verfahren verdrängen konnte. 1966 konnten Ernst und Anderson zeigen, dass mit Hilfe einer Fouriertransformation hoch aufgelöste NMR-Spektren über das Impulsverfahren aufgenommen werden können und durch die inzwischen fortgeschrittene Computertechnologie konnten die hierfür benötigten Berechnungen auch praktikabel umgesetzt werden.

Die NMR-Spektroskopie entwickelte sich im Laufe der Jahre zu einer der wichtigsten spektroskopischen Methode in der Chemie und Biologie. Sie wird dort insbesondere zur Strukturaufklärung von Molekülen benutzt.

In der Medizin findet die NMR Anwendung in Form der Kernspintomographie (MRT). Da der menschliche Körper zum Großteil aus Wasser besteht und unterschiedliche Gewebearten einen unterschiedlichen Wassergehalt aufweisen, ist es möglich über die ^1H -NMR verschiedene Ebenen des Körpers abzubilden.

1.2 Grundlagen

Jeder Atomkern besitzt einen Gesamtdrehimpuls \vec{I} , oder auch Kernspin genannt. Für den Betrag von \vec{I} gilt:

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1.1)$$

Mit dem Kernspin \vec{I} ist immer auch ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}_I$ verbunden:

$$\vec{\mu}_I = \gamma\vec{I}, \quad (1.2)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis bezeichnet. Bringt man nun Atomkerne mit einem festen Drehimpuls \vec{I} und einem damit verbundenen magnetischen Moment $\vec{\mu}_I$ in ein äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 , so übt das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 ein Drehmoment auf das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}_I$ der Atome aus. Aufgrund der Drehimpulserhaltung beginnen die magnetischen Dipolmomente $\vec{\mu}_I$, und damit verbunden auch die Kernspins \vec{I} , um die Richtung von \vec{B}_0 mit der Larmorfrequenz ω_L zu präzedieren, wobei gilt:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (1.3)$$

Für ein äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 in z -Richtung, sind die Werte für die x - und y -Komponente von \vec{I} im zeitlichen Mittel gleich null, wohingegen für die z -Komponente I_z gilt, dass

diese nur ganzzahlige oder halbzahlige Vielfache von \hbar annehmen kann.

Es gilt:

$$I_z = \hbar m_I \quad \text{mit} \quad m_I = -I, -I + 1, \dots, I \quad (1.4)$$

m_I wird als magnetische Kernquantenzahl bezeichnet und wie obiger Gleichung zu entnehmen ist, existieren jeweils $2I + 1$ verschiedene Einstellmöglichkeiten für den Kernspin \vec{I} .

Die mit den unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten verbundene Aufspaltung der Energieniveaus im äußeren Magnetfeld wird als Zeemann-Effekt bezeichnet, wobei für den Abstand der einzelnen Niveaus gilt:

$$\Delta E = E_{m_I} - E_{m_{I+1}} = \gamma \hbar B_0 \quad (1.5)$$

Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus sind also durch Emission oder Absorption von Energie möglich, deren Größe gerade ΔE entspricht.

Die Energieniveaus sind aufgrund der Boltzmann-Statistik im thermischen Gleichgewicht unterschiedlich besetzt, woraus eine messbare makroskopische Magnetisierung der Probe in Richtung des äußeren Feldes \vec{B}_0 resultiert, auf der die NMR-Spektroskopie basiert.

Um Übergänge von einem niedrigeren in ein höheres Energieniveau zu induzieren wird zusätzlich zum statischen äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 ein zirkular polarisiertes hochfrequentes magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 senkrecht zu \vec{B}_0 eingestrahlt. Damit solche Übergänge von einem niedrigeren Niveau in ein höheres Niveau möglich sind, muss für die Energie der Photonen gelten:

$$E = \hbar \omega = \hbar \gamma B_0 \quad (1.6)$$

Die Frequenz des eingestrahlteten Wechselfeldes \vec{B}_1 entspricht also gerade der Larmorfrequenz.

Grundsätzlich werden in der NMR-Spektroskopie zwei verschiedene Verfahren unterschieden, das continuous-wave-Verfahren (CW-Verfahren) und das Impuls-Verfahren. Ursprünglich wurde das CW-Verfahren angewandt um die Spektren verschiedener Moleküle abzutasten, wobei man zwischen zwei verschiedenen Methoden unterscheidet:

- Frequency-sweep-Methode:

Bei dieser Methode wird das Magnetfeld \vec{B}_0 konstant gehalten und die Frequenz des Wechselfeldes \vec{B}_1 variiert. Im Resonanzfall $\omega_{B_1} = \gamma B_0$ wird die Energie des eingestrahlteten rf-Feldes absorbiert. Diese Veränderung der absorbierten Energie des rf-Feldes kann beobachtet werden und aufgrund der Lage und der Größe der Flächen unter jenen Peaks lassen sich Rückschlüsse auf die Molekülstruktur ziehen.

- Field-sweep-Methode:

In diesem Fall wird die Frequenz des rf-Feldes konstant gehalten und die Stärke

des Magnetfeldes \vec{B}_0 bis zum Eintreten des Resonanzfalles verändert. Man beobachtet wie beim frequency-sweep-Verfahren erneut die Absorptionsmaxima um Informationen über die Molekülstruktur der Probe zu erhalten.

Heutzutage ist das CW-Verfahren durch das wesentlich leistungsfähigere Impulsverfahren nahezu vollständig verdrängt. Beim Impulsverfahren wird ein kurzer, intensiver rf-Impuls in x -Richtung angelegt. Ein Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem CW-Verfahren ist, dass ein solcher kurzer Impuls nicht nur eine Frequenz beinhaltet, sondern ein ganzes Frequenzspektrum, wodurch es möglich ist, alle Kerne einer Atomsorte gleichzeitig anzuregen.

Das Anlegen eines solchen Impulses führt dazu, dass die makroskopische Magnetisierung \vec{M}_0 aus der z -Achse in Richtung der x - y -Ebene herausgedreht wird. Der Winkel Θ , um den die Magnetisierung \vec{M}_0 gedreht wird, wird Impulswinkel genannt. Dieser Winkel ist umso größer, je höher die Amplitude von \vec{B}_1 ist und je länger das rf-Feld angelegt ist.

$$\Theta = \gamma B_1 \tau_P, \quad (1.7)$$

wobei τ_P die Impulslänge bezeichnet.

Im Experiment sind vor allem zwei Impulswinkel von Bedeutung: der 90° -Impuls und der 180° -Impuls.

- Der 90° -Impuls:
Beim 90° -Impuls (oder $\frac{\pi}{2}$ -Impuls) wird die Impulslänge τ_P so gewählt, dass die Magnetisierung \vec{M}_0 um exakt 90° aus der z -Achse hinausgedreht wird und sodann, nach Abschalten des Impulses, im ortsfesten Koordinatensystem in der x - y -Ebene rotiert. Für die z -Komponente von \vec{M} gilt $M_z = 0$. Da in gängigen Versuchsanordnungen nur die x -Komponente der Magnetisierung detektiert wird, erhält man für einen solchen 90° -Impuls ein oszillierendes Signal mit maximaler Amplitude.
- Der 180° -Impuls: Lässt man das rf-Feld für eine Zeit von $2 \cdot \tau_{90^\circ}$ wirken, so wird die Magnetisierung \vec{M}_0 um 180° , also in die negative Richtung der z -Achse, gedreht. Es gilt also für die Komponenten der Magnetisierung nach einem solchen 180° -Impuls (oder auch π -Impuls):

$$M_x = M_y = 0 \quad \text{und} \quad M_z = -M_0 \quad (1.8)$$

Insbesondere kann nach der Anwendung eines solchen 180° -Impulses kein Signal beobachtet werden, da ja nur die x -Komponente der Magnetisierung registriert wird.

Durch das Anlegen eines solchen Impulses wird das System aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht. Nach dem Ende des Impulses kann das System wieder in den unter dem Einfluss von \vec{B}_0 geltenden Gleichgewichtszustand zurückkehren.

Für kleine Abweichungen einer physikalischen Größe X von der Gleichgewichtsgröße X_g lautet die Maxwell'sche Relaxationsgleichung:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{T} \cdot (X - X_g) \quad (1.9)$$

T wird hierbei als Relaxationszeit bezeichnet.

Bei der Kernresonanz ist zu beachten, dass zwei verschiedene Relaxationszeiten existieren.

- longitudinale Relaxationszeit T_1 :
Die longitudinale Relaxation, oder auch Spin-Gitter-Relaxation genannt, beschreibt das Verhalten der Magnetisierung \vec{M} in z -Richtung.
- transversale Relaxationszeit T_2^* :
Die transversale Relaxation setzt sich aus zwei unterschiedlichen Prozessen zusammen, der Spin-Spin-Relaxation mit der zugehörigen Relaxationszeit T_2 und Dephasingprozessen aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten mit der zugehörigen Zeit $T_{2\text{inh}}$. Sie beschreibt das Verhalten der Quermagnetisierung M_x und M_y . Die Abnahme der Quermagnetisierung mit zugehöriger Zeitkonstante T_2^* ist eine Kombination der beiden oben genannten Prozesse, wobei für T_2^* gilt:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2\text{inh}}} \quad (1.10)$$

Vollständig wird das Verhalten der Magnetisierung \vec{M} durch die sogenannten *Bloch'schen Gleichungen* beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_0 - M_z B_1 \sin(\omega t)) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z B_1 \cos(\omega t) - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(M_x B_1 \sin(\omega t) - M_y B_1 \cos(\omega t)) - \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Diffusometrie

Während bei Messungen von T_2 mit Hilfe des Spin-Echo-Experiments Einflüsse durch Selbstdiffusion unerwünscht sind, ist es durch die Durchführung des Spin-Echo-Experiments für lange Zeiten τ und bekanntem Magnetfeldgradienten auch möglich den Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten zu bestimmen.

Nimmt man beim Spin-Echo-Experiment Messwerte für ein großes Zeitintervall auf, so erhält man einen Graphen, dessen Verlauf von einer Geraden abweichend ist. Die Krümmung des Graphen resultiert aus der Tatsache, dass die Amplitude des Echo-Signals "zu schnell" abfällt (vgl. Abb. 1). Dieser zusätzliche Rückgang der Echo-Amplitude wird durch die Selbstdiffusion der Atome in der Probe verursacht. Durch die Bewegung

der Atome, und damit auch der zugehörigen Kernspins, in der Flüssigkeit, können durch den 180° -Impuls nicht mehr alle Spins refokussiert werden.

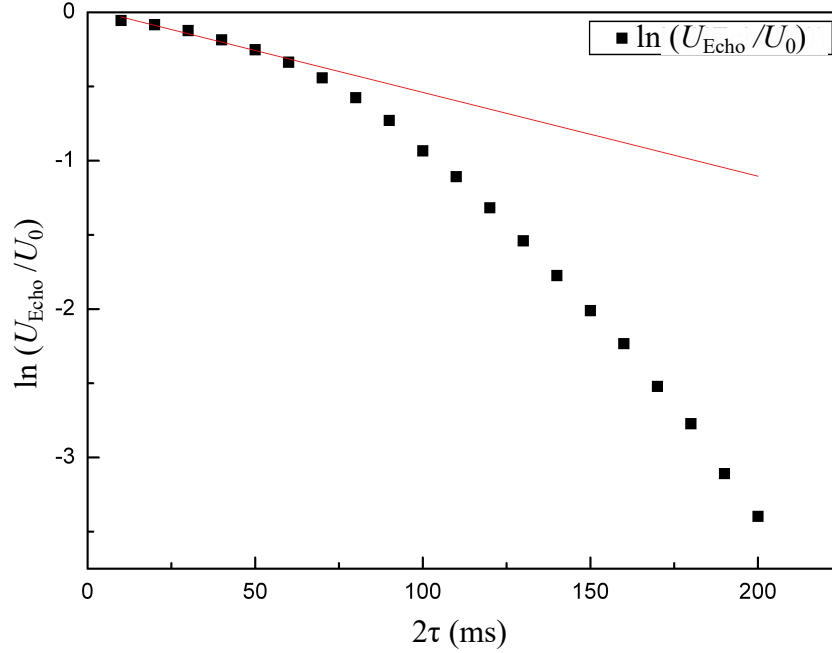


Abbildung 1: Von der Gerade abweichender Verlauf des Graphen für lange Wartezeiten τ

Die zeitliche Abnahme der Spin-Echo-Amplitude in Gegenwart eines Gradienten ist gegeben durch:

$$\exp\left(-\frac{2t}{T_2} - A\gamma^2 Dt^3\right), \quad (1.12)$$

wobei A eine vom Magnetfeldgradienten abhängige Konstante ist. Für lange Wartezeiten τ wird also der Diffusionsterm $-A\gamma^2 Dt^3$ dominieren.

Da für die mittlere Signalabschwächung in einem inhomogenen Gradientenfeld

$$\frac{\overline{S(t)}}{S(0)} = \int \exp\left(-\frac{2t}{T_2} - A(x)\gamma^2 Dt^3\right) dx \quad (1.13)$$

gilt, liegen die Messwerte für lange Wartezeiten τ auf einer Geraden, wenn man $\ln\left(\frac{U_{\text{Echo}}}{U_0}\right)$ gegen τ^3 aufträgt (vgl. Abb. 2).

Da es im Allgemeinen schwierig ist die Konstante A direkt zu messen, verwendet man zur Bestimmung des vom Feldgradienten abhängigen Vorfaktors A eine Substanz mit bekanntem Diffusionskoeffizienten D und ermittelt zunächst rechnerisch über die Geradensteigung den Vorfaktor A . Mit Hilfe der auf diese Weise bestimmten Konstanten A können dann unbekannte Diffusionskoeffizienten anderer Substanzen ermittelt werden.

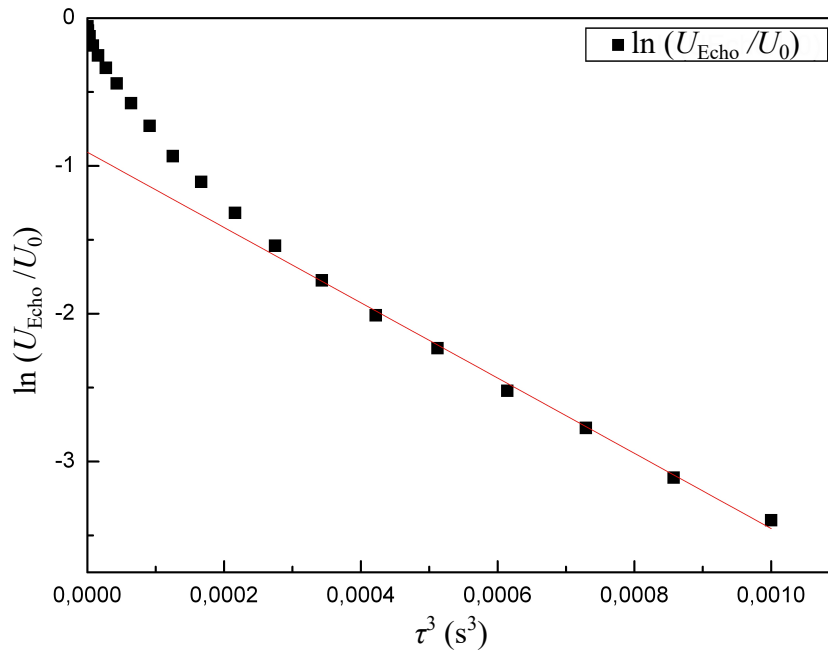


Abbildung 2: Messwerte aufgetragen gegen τ^3 : Die Werte für lange Wartezeiten τ liegen auf einer Geraden

2 Literatur

- Ch. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik (84 UP 1000 K62 D4)
- H. Haken, H. C. Wolf: Atom- und Quantenphysik (84 UM 1000 H155)
- Ch. Slichter: Principles of Magnetic Resonance (84 UP 9400 S633)
- N. Bloembergen: Nuclear Magnetic Relaxation (84 UP 9400 B652)
- K. H. Hausser, H. R. Kalbitzer: NMR für die Mediziner und Biologen (88 WC 2600 H377) (Lesesaal Biologie, bzw. Lehrbuchsammlung)
- H. Friebolin: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie (88 WC 2600 F899) (Lesesaal Biologie, bzw. Lehrbuchsammlung)

3 Fragen zur Vorbereitung

1. Leiten Sie den Zeeman-Effekt her!
2. Machen Sie sich die unterschiedliche Besetzung der Energieniveaus klar und wie daraus eine messbare makroskopische Magnetisierung resultiert.
3. Erläutern Sie, was man unter Spinpräzession versteht und leiten Sie die Gleichung für die Larmorfrequenz her!

4. Was versteht man unter der chemischen Verschiebung?
5. Wie wird das zirkular polarisierte Wechselfeld realisiert?
6. Welcher Unterschied besteht zwischen dem CW-Verfahren und dem Impulsverfahren? Welche Vorteile bietet das Impulsverfahren?
7. Beschreiben Sie die Vorgänge bei einem 90° -Impuls und bei einem 180° -Impuls! Wie hängt der Impulswinkel mit der Impulsdauer zusammen?
8. Werden Sie sich über die unterschiedlichen Relaxationsvorgänge im Klaren und leiten Sie die Blochschen Gleichungen her! Gehen Sie insbesondere auch auf die einzelnen Mechanismen ein, die die Relaxationen verursachen! Wie beeinflussen paramagnetische Ionen die Relaxationszeiten und welcher Zusammenhang besteht zwischen der Viskosität und den Relaxationszeiten?
9. Beschreiben Sie das Inversion Recovery Experiment, das Saturation Recovery Experiment und das Spin Echo Experiment!
10. Was versteht man unter der Carr-Purcell-Sequenz?
11. Wie können die Relaxationszeiten aus den Messwerten der einzelnen Experimente ermittelt werden?

4 Versuchsaufbau

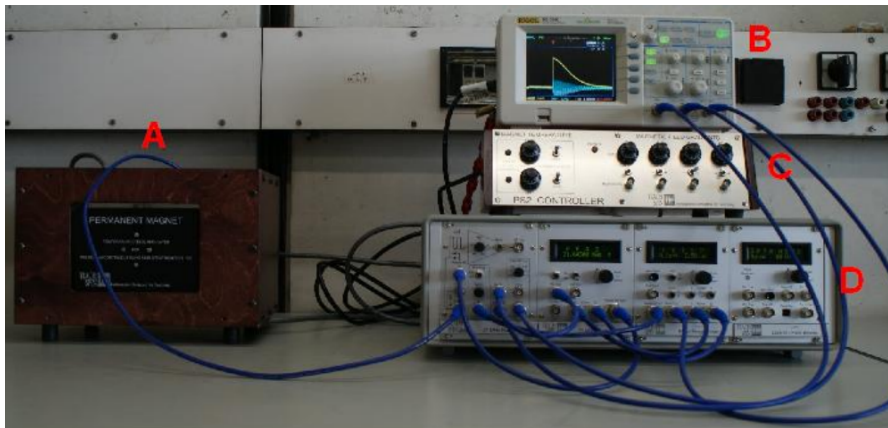


Abbildung 3: Versuchsaufbau: A Permanentmagnet, B Digitales Speicheroszilloskop, C PS2-Controller, D Steuerungsmodul

4.1 21 MHz Receiver Modul

Aufgabe des Receiver Moduls ist es, die geringe Spannung, die durch die präzedierenden Kernspins in der Sender-/ Empfängerspule induziert wird, so zu verstärken, dass sie

auf einem Oszilloskop angezeigt werden kann. Hierfür wird das von der Empfängerspule kommende Signal mit Hilfe eines rauscharmen Verstärkers (low noise amplifier, LNA) verstärkt. Im Anschluss daran wird das Signal durch einen weiteren Verstärker, dessen Verstärkung über den Gain-Control-Knopf variiert werden kann, verstärkt.

Das Receiver Modul ist so konzipiert, dass die Spannung während eines Impulses nur an der Sender-/ Empfängerspule anliegt und vom übrigen Stromkreis getrennt ist. Zwischen den Impulsen liegt die Spannung am Verstärkerstromkreis an und kann somit verstärkt werden. Um eine Aufladung der in der Schaltung eingebauten Kondensatoren während eines Impulses zu verhindern, ist das Receiver Modul zusätzlich mit einer Blanking-Funktion ausgestattet. Alle Messungen sollten mit der Blanking-Funktion eingeschaltet durchgeführt werden, um ein besseres Signal zu erhalten.

Das Receiver Modul ist bereits voreingestellt und die Einstellungen sollten nicht verändert werden!

4.2 21 MHz Synthesizer



Abbildung 4: 21 MHz Synthesizer

Mit diesem Modul lässt sich die Frequenz des rf-Impulses verändern. Um den Menüpunkt F (frequency) auszuwählen, dreht man am Auswahlknopf (vgl. Abb. 4) bis der Menüpunkt F aufblinkt und drückt den Knopf anschließend. Die Auswahl war dann erfolgreich, wenn ein Piep-Ton zu hören ist. Die Frequenz kann sodann durch dasselbe Dreh-Drück-Prozedere verändert werden.

4.3 Impuls Programmierer

Dieses Modul ist für die Versuchsdurchführung im Praktikum das wichtigste. Die Auswahl der einzelnen Menüpunkte erfolgt wieder mit dem Auswahlknopf (1) nach dem Drück-Dreh-Prinzip.

Menüerklärung

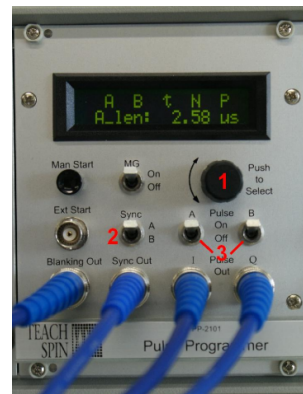
A: Länge des A-Impulses

B: Länge des B-Impulses

N: Anzahl der B-Impulse

τ : Wartezeit zwischen A und B Impuls

P: Wiederholzeit der gesamten Impulssequenz



Über den *Sync Out* Ausgang wird ein externes Triggersignal an das Oszilloskop gesendet und über den Schalter *Sync* (2) kann ausgewählt werden, ob dieses externe Triggersignal mit dem A- oder B-Impuls synchronisiert sein soll. Zusätzlich ist es möglich sowohl den A- als auch den B-Impuls über einen zum jeweiligen Impuls gehörenden Schalter (3) einfach aus- bzw. einzuschalten.

4.4 Permanentmagnet und PS2-Controller

Der Permanentmagnet besteht aus NdFeB und liefert ein Magnetfeld von etwa 0,5 T. Ein Nachteil von NdFeB ist jedoch, dass die Magnetisierung temperaturabhängig ist. Aus diesem Grund ist der Permanentmagnet mit einer Temperaturregelung (Abb. 5(b)) ausgestattet, so dass es möglich ist, die Temperatur des Magneten, und damit auch das Magnetfeld im Probenrohr (Abb. 5(a)), konstant zu halten. Die Bedienung der Temperaturregelung wird in 5.1 beschrieben.



Abbildung 5: Permanentmagnet und PS2 Controller

Im Magneten sind zusätzlich vier Gradientenspulen angebracht. Drei dieser Spulen erzeugen lineare Feldgradienten in x -, y - und z -Richtung, die vierte erzeugt einen quadratischen Feldgradienten in z -Richtung. Mit Hilfe dieser Spulen ist es einerseits möglich, das Magnetfeld, das vom Permanentmagneten erzeugt wird, weiter zu homogenisieren, andererseits können aber auch gezielt Magnetfeldgradienten für Messungen (z.B. Diffusometrie) eingestellt werden.

Hierbei ist darauf zu achten, dass eine Änderung des Stroms in einer Spule unter Umständen auch die anderen Spulen beeinflussen kann. Es erfordert daher ein wenig Zeit und Geduld, die Feldgradienten auf die gewünschte Einstellung zu bringen.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Einschalten des Gerätes

Bevor Sie den Versuchsaufbau in Betrieb nehmen, stellen Sie sicher, dass die beiden Schalter der Temperaturregelung für den Magneten geöffnet sind. Schalten Sie nun das Gerät ein (der Einschaltknopf für den Versuchsaufbau befindet sich auf der Rückseite des Receiver Moduls).

Die beiden LEDs neben den Potentiometern für die Magnettemperaturregelung sollten entweder grün oder rot aufleuchten. Zunächst muss der Temperatursollwert für jeden der beiden Pole des Magneten gefunden werden. Eine rote LED bedeutet, dass der Sollwert zu hoch ist, eine grüne LED, dass er zu niedrig ist. Stellen Sie die beiden Potentiometer so ein, dass beide LEDs ausgehen und schließen Sie beide Schalter möglichst gleichzeitig. Die LEDs sollten weiterhin dunkel bleiben.

Stellen Sie die Frequenz F am Synthesizer auf 21,6 MHz ein. Dies ist ein guter Startwert, an dem Sie sich orientieren können. Wahrscheinlich müssen Sie die Frequenz allerdings noch ein wenig variieren, wenn Sie im ersten Versuchsteil den FID beobachten.

Stellen Sie die Wiederholzeit P am Impuls Programmierer auf 800 ms ein. Für den ersten Versuchsteil ist dies ein guter Wert. Bei der Wiederholzeit ist wichtig, dass sie deutlich länger ist, als die Relaxationszeiten der jeweiligen Probe, damit das Spinsystem vor der Anwendung einer neuen Impulsfolge erneut in den Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Für die Glycerin-Wasser-Mischungen und die Cycloalkane sind längere Wiederholzeiten nötig.

Schalten Sie das Oszilloskop ein!

5.2 Free Induction Decay (FID)

Platzieren Sie das mit Glycerin gefüllte Probenröhrchen im Magnetfeld und betrachten Sie den FID am Oszilloskop.

Zunächst sollten Sie das Magnetfeld möglichst homogen einstellen.

Stellen Sie dazu einen 90° -Impuls ein. Zunächst müssen Sie noch die Frequenz des hochfrequenten Wechselfeldes am Synthesizer richtig einstellen. 21,6 MHz sind zwar ein guter Ausgangswert, aufgrund von temperaturabhängigen Schwankungen des Magnetfeldes variiert die tatsächliche Resonanzfrequenz allerdings von Tag zu Tag und liegt irgendwo zwischen etwa 21,55 MHz und 21,65 MHz. Variieren Sie die Frequenz, bis die Amplitude des FID maximal ist (Channel 2 am Oszilloskop).

Spielen Sie anschließend mit den x -, y -, z - und z^2 -Potentiometern bis Sie als Einhüllende des FID eine Exponentialkurve mit möglichst langer Zerfallszeit erhalten (Channel 1 am Oszilloskop).

Stellen Sie anschließend einen 180° -Impuls ein. Der FID und die Einhüllende des FID sollte nach Möglichkeit vollkommen verschwinden. Sollte dies nicht der Fall sein, variieren Sie zunächst die Impulslänge bis Sie ein minimales Signal erhalten. Variieren Sie anschließend die Frequenz F , bis das Signal vollständig verschwindet. Sollte dies nicht möglich sein, stellen Sie ein minimales Signal ein und versuchen Sie mit Hilfe der Magnetfeldgradienten das Signal weiter zu minimieren. Es sollte möglich sein, dass der FID und die Einhüllende des FID beim 180° -Impuls nahezu oder vollständig verschwindet.

Stellen Sie anschließend zur Kontrolle nochmals einen 90° -Impuls ein. Es sollte immernoch ein schöner FID (Channel 2) zu sehen sein und die Einhüllende des FID (Channel 1) sollte eine Exponentialkurve sein.

Fahren Sie nicht fort, solange Sie das Magnetfeld und die Frequenz nicht optimal justiert haben!

Sobald alle Einstellungen gemacht worden sind, behalten Sie die Einstellungen für die Frequenz und die Magnetfeldgradienten für alle im weiteren Verlauf folgenden Versuchsteile bei!

5.3 Inversion Recovery

Bestimmen Sie T_1 mit Hilfe der Inversion Recovery Methode von den 3 verschiedenen CuSO_4 -Lösungen und den 3 Glycerin-Wasser-Mischungen!

Bestimmen Sie T_1 sowohl anhand der Geradensteigung als auch über Zeitpunkt des Nulldurchgangs des Signals τ_{null} !

Die Anzahl N der B-Impulse ist zunächst noch 0. Stellen Sie zuerst für den A-Impuls einen möglichst guten 180° -Impuls ein. Variieren Sie dafür aber **nur** die Impulslänge und **nicht** die Frequenz oder die Magnetfeldgradienten. Sollte das auf diese Weise einstellbare Signal allzu sehr von null verschieden sein, wenden Sie sich an den Betreuer.

Für die Länge des B-Impulses wählen Sie einfach die Hälfte der Impulslänge des A-Impulses und setzen Sie die Anzahl N der B-Impulse auf 1.

Nun können Sie die Messreihen für die sechs oben genannten Substanzen durchführen, wobei Sie für jede der Proben zunächst kurz die Impulslänge für einen 180° -Impuls aufs Neue überprüfen sollten, da diese leicht schwanken kann.

Verwenden Sie für die Wartezeit τ sinnvolle Werte, sodass Sie auch eine Veränderung der Amplitude des FID sehen können.

Achten Sie auch darauf, dass die Wiederholzeit P genügend lang gewählt ist!

Sämtliche Messungen sollten im Übrigen anhand der Einhüllenden des FID (Channel 1) vorgenommen werden, und nicht am FID selbst (Channel 2).

5.4 Saturation Recovery

Bestimmen Sie T_1 mit Hilfe der Saturation Recovery Methode von den 3 verschiedenen CuSO_4 -Lösungen!

Die Vorgehensweise für die Einstellung der Impulse ist hierbei analog zur Vorgehensweise beim Inversion Recovery Experiment.

Stimmen die mit der Saturation Recovery Methode gemessenen Zeiten T_1 mit den mit Hilfe der Inversion Recovery Methode gemessenen Zeiten überein?

5.5 Spin Echo

5.5.1 Bestimmung von T_2

Bestimmen Sie T_2 mit Hilfe des Spin Echo Experiments (für kurze Zeiten) von den 3 verschiedenen CuSO_4 -Lösungen!

Die Einstellung der Impulse erfolgt erneut analog zu den beiden vorangegangenen Versuchsteilen.

5.5.2 Diffusometrie

Führen Sie außerdem das Spin Echo Experiment in einem inhomogenen Magnetfeld sowohl für kurze als auch für lange Zeiten für Cyclopentan und **ein** weiteres Cycloalkan

nach Wahl durch! Cyclopentan dient als Referenzprobe um den Diffusionskoeffizienten des frei gewählten Cycloalkans bestimmen zu können.

Ein inhomogenes Magnetfeld erhalten Sie zum Beispiel dadurch, dass Sie einen der Schalter unter den Potentiometern für die Magnetfeldgradienten umlegen. Im Normalfall sollte allerdings auch die nach der Justage der Magnetfeldgradienten immernoch vorhandene geringfügige Magnetfeldinhomogenität genügen.

Die Durchführung des Spin Echo Experiments "für lange Zeiten" bedeutet, dass das Echo-Signal bis unter 1 V gemessen wird. Gegebenenfalls müssen Sie die Auflösung des Oszilloskops verändern, wenn Sie zu niedrigeren Spannungen kommen.

5.6 Chemische Verschiebung

Benutzen Sie hierfür die Ethanol-Probe und platzieren Sie sie im Magneten. Stellen Sie einen 90°-Impuls ein. Was fällt beim FID im Vergleich zu den FIDs der bisher beobachteten Substanzen auf? Sehen Sie sich nun die Fouriertransformierte des FID an und ordnen Sie die in Ethanol vorkommenden Molekülgruppen den einzelnen Peaks zu!

6 Auswertung

Tragen Sie für die Auswertung die Messergebnisse für die jeweiligen Experimente halb-logarithmisch gegen die Wartezeit τ auf und ermitteln Sie die Relaxationszeiten.

Ermitteln Sie beim Spin Echo Experiment T_2 auch über die Halbwertszeit der Einhüllenden der Echo-Amplituden bei der Carr-Purcell-Sequenz. Gibt es Unterschiede im Vergleich zu den über das 2-Impuls-Spin-Echo-Experiment ermittelten Relaxationszeiten T_2 ?

Bestimmen Sie anhand der gemessenen Relaxationszeiten die Konzentration der unbekanntes CuSO_4 -Lösung und das Mischungsverhältnis der unbekanntes Glycerin-Wasser-Mischung.

Bei der Auswertung des Spin Echo Experiments für die Cycloalkane plotten Sie die Graphen für kurze und lange Zeiten immer für alle Messwerte, um entscheiden zu können, was "kurze" und was "lange" Zeiten sind.

Ermitteln Sie T_2 aus der Steigung der Geraden für kurze Zeiten und den Diffusionskoeffizienten des frei gewählten Cycloalkans aus der Steigung der Geraden für lange Zeiten.

Als Referenzprobe dient Cyclopentan, dessen Diffusionskoeffizient durch

$$D_{\text{Cyclopentan}} = 3,09 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

gegeben ist.