

Magnetische Kernresonanz (NMR)

Fortgeschrittenen Praktikum, SS 2008

Michael Ziller, Alexander Seizinger, Philipp Buchegger, Tobias Müller

Gruppe: 7

Betreuer: Helmar Bender

Tübingen, den 29. Juni 2008

1 Theorie

1.1 Kernspin

Analog zum Spin \vec{S} eines Elektrons kann man Atomkernen den **Kernspin** \vec{I} zuordnen. Er erfüllt ebenfalls die Eigenschaften der Drehimpulsalgebra, also

$$[I_i, I_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} I_k$$
$$[I^2, I_i] = 0$$

Ein Zustand $|I, m_i\rangle$ des Systems lässt sich also mit den beiden Quantenzahlen I und m_I

$$I^2 |I, m_i\rangle = \hbar^2 I(I+1) |I, m_i\rangle$$
$$I_z |I, m_i\rangle = \hbar m_I |I, m_i\rangle$$

beschreiben, wobei m_I Werte im Bereich von $-I$ bis I annehmen kann, es existieren also $2I+1$ Einstellmöglichkeiten.

Analog zum Elektronenspin ist der Kernspin mit einem magnetischen (Kern)Moment $\vec{\mu}_I$ verknüpft

$$\vec{\mu}_I = \gamma \vec{I} \quad (1)$$

In Abhängigkeit des gyromagnetischen Moments γ richtet sich $\vec{\mu}_I$ parallel oder antiparallel zu \vec{I} aus.

1.2 Kopplung an externes Magnetfeld

Wie wir aus der Elektrodynamik wissen beträgt die Energie W_D eines klassischen magnetischen Dipols in einem externen Magnetfeld \vec{B}

$$W_D = -\vec{\mu} \vec{B} \quad (2)$$

Es ist also energetisch am günstigsten, wenn sich das Dipolmoment parallel zum äusseren Magnetfeld ausrichtet. Das Dipolmoment erfährt ein Drehmoment \vec{T}

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (3)$$

Da das Drehmoment \vec{T} die zeitliche Ableitung des Drehimpulses beschreibt erhalten wir mit (3)

$$\frac{d}{dt}\vec{I} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

und mit (1)

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4)$$

Dies führt uns auf die Präzessionsbewegung eines Kreisels mit Präzessionsfrequenz ω_L , welche der uns bekannten **Larmorfrequenz** entspricht, es ist

$$\omega_L = \gamma B \quad (5)$$

Diese klassische Betrachtungsweise lässt sich auf die magnetischen Momente von Atomkernen nur bedingt übertragen, eigentlich müsste ein rein quantenmechanischer Beschreibungsansatz erfolgen. Da jedoch die in diesem Versuch beobachteten Phänomene bereits mit einem halbklassischen Ansatz zufriedenstellend beschrieben werden können, verwenden wir die klassischen Gleichungen, beachten aber, dass $\vec{\mu}$ nur diskrete Werte annehmen kann. Ausgehend von der quantenmechanischen Betrachtungsweise ist es nicht sinnvoll, den Vektor μ zu betrachten, da dessen einzelne Komponenten wegen $[I_i, I_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} I_k$ nicht gleichzeitig scharf messbar sind. Betrachtet man die Magnetisierung \vec{M} , die man als "Erwartungswert" der Messung des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ ansehen kann, so lässt sich mit Rückgriff auf Ehrenfest zumindest moralisch rechtfertigen, dass wir (4) unter Vernachlässigung jeglicher Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernspins umschreiben in

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \vec{M} \times (\gamma\vec{B})$$

bzw. im mit der Larmorfrequenz ω_L rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{d}{dt}\vec{M}_{rot} = \vec{M} \times \omega_L + \vec{M} \times (\gamma\vec{B}) = \vec{M} \times \Delta\omega \quad (6)$$

1.3 Blochsche Differentialgleichungen

Wir möchten nun beschreiben, wie das System reagiert, wenn senkrecht zu dem konstanten, homogenen Magnetfeld aus dem vorherigen Abschnitt ein hochfrequentes Wechselfeld $\vec{B}_{HF} = 2\vec{B}_1 \cos(\omega_{HF}t)$ eingestrahlt wird. Die bei der Herleitung von Gleichung (6) getroffene Annahme, dass die Kernspins der einzelnen Atome nicht miteinander wechselwirken ist in der Praxis nicht sinnvoll. Um das experimentell beobachtete Verhalten der Magnetisierung mathematisch beschreiben zu können fügen wir Gleichung (6) daher weitere Terme hinzu. Die grundlegende Annahme ist hierbei, dass Auslenkungen des Spins aus der Gleichgewichtslage exponentiell abklingen, also

$$\frac{d}{dt}M_z(t) = \frac{M_{z,0} - M_z(t)}{T_1}$$

bzw. für die Quermagnetisierung

$$\frac{d}{dt}M_{x,y}(t) = \frac{M_{x,y}(t)}{T_2}$$

Damit schreiben sich die **Bloch'schen Differentialgleichungen**

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}M_x &= -\frac{M_x}{T_2} + \Delta\omega M_y \\ \frac{d}{dt}M_y &= -\Delta\omega M_x - \frac{M_y}{T_2} + \omega_1 M_z \\ \frac{d}{dt}M_z &= -\omega_1 M_y + \frac{M_{z,0} - M_z}{T_1}\end{aligned}$$

wobei $\omega_1 = \gamma B_1$ ist.

2 Versuchsdurchführung

2.1 Kernresonanz mit dauerhafter HF-Strahlung

Im ersten Teil des Versuchs müssen zur späteren Eichung des B-Feldes die Inhomogenitäten des magnetischen Feldes vermessen werden. Zu diesem Zweck werden identische Proben von Wasserprotonen in einer Purcell-Brückenapparatur sowie einem Autodyn-Detektor platziert. Beide Apparaturen befinden sich im zu vermessenden Magnetfeld. Diese Anordnung gestattet zunächst die Bestimmung der Larmorfrequenzen beider Proben durch HF-Einstrahlung und das Aufsuchen der Resonanzstellen. Im Anschluss daran werden mit der Purcell-Brücke verschiedene andere Substanzen (s.u.) durch Variation des Magnetfeldes B_0 auf ihre Resonanzfrequenz hin untersucht. Parallel dazu wird die Einstrahlungsfrequenz des Autodyn-Detektors derart angepasst, dass sich die Wasserprobe ebenfalls bei dem nun anliegenden Magnetfeld B_0 in Resonanz befindet. Auf diese Weise ist es möglich, einen Referenzwert für die Bestimmung des externen Magnetfeldes zu erhalten.

2.2 Kernresonanz mit gepulster HF-Strahlung

Zunächst wird die die $H_2O + NiCl_2$ Probe mit dem eingestrahlten HF-Impuls auf Resonanz gebracht. Im Anschluss daran wird die Einstrahlungsfrequenz leicht variiert um ein Schwebungssignal herzustellen. Aus diesen Daten lässt sich die Stärke des statischen Feldes B_0 bestimmen.

Im nächsten Schritt wird der Flipwinkel in Abhängigkeit der Einstrahlungsdauer des HF-Pulses untersucht. Für einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls erwartet man ein maximales, für einen π -Puls ein minimales Kernsignal. Entsprechendes gilt für die Vielfachen dieser Winkel. Beginnend mit einem Maximum wird die Einstrahlungsdauer derart variiert, dass abwechselnd Maxima und Minima aufgenommen werden können. Dies korrespondiert entsprechend mit $\frac{\pi}{2}$ - bzw. π -Pulsen. Diese Daten gestatten eine Bestimmung der Stärke des eingestrahlten Magnetfeldes B_1 .

Im dritten Teil des Versuchs gilt es, die Transversale Relaxationszeit T_2 und die Longitudinale Relaxationszeit T_1 zu bestimmen. Zur Ermittlung von T_2 wird die Carr-Purcell-Spincho-Methode verwendet. Die Relaxationszeit kann aus der Abnahme des Kernresonanzsignals nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls, also durch den **FID**, bestimmt werden. Bei längeren Relaxationszeiten findet aufgrund der Inhomogenitäten des B-Feldes und den damit verbundenen verschiedenen Larmorfrequenzen der Probe eine Dephasierung der Spin-Isochromaten statt. Um dennoch die tatsächliche Relaxationszeit messen zu können, wird zunächst die gesamte Magnetisierung durch einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls in die x-y-Ebene geklappt. Nach einer gewissen Zeit t_e der freien Präzession wird ein π -Puls eingestrahlt, der dafür sorgt das die gegenläufig präzedierenden

Komponenten der Magnetisierung ihre Bewegungsrichtung tauschen und wieder aufeinanderzulaufen. Nach der Zeit $2t_e$ sind beide Komponenten wieder in die gleiche Richtung fokussiert. Aus der Aufnahme dieser Signale lässt sich die Abnahme der transversalen Magnetisierung und damit die Transversale Relaxationszeit T_2 bestimmen.

Um die Longitudinale Relaxationszeit T_1 zu bestimmen wird eine Inversion-Recovery-Messung durchgeführt. Da sich die M_z -Komponente der Magnetisierung nicht direkt messen lässt, bedarf es zur Bestimmung von T_1 eines Tricks. Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht wird durch einen π -Puls die Magnetisierung maximal gestört. Nach der Störung setzt aufgrund der Inversion maximale longitudinale Relaxation ein. Nach einer gewissen Wartezeit wird ein $\frac{\pi}{2}$ -Puls eingestrahlt und die Magnetisierung in die $x - y$ -Ebene geklappt wo ein Nachweis durch Induktion möglich ist.

3 Auswertung

3.1 Magnetischer Kernresonanz bei Dauereinstrahlung

3.1.1 Korrekturfaktor

Purcell-Apparatur und Autodyn-Detektor sind in einem gemeinsamen, inhomogenen Magnetfeld. Um den Korrekturfaktor der Inhomogenität des Magnetfeldes zu bestimmen, messen wir die Verschiedenen Frequenzen der Purcell-Apparatur und des Autodyn-Detektor, da man darüber auf die verschiedenen Magnetfelder zurückführen kann:

$$k = \frac{B_0(\text{Purcell})}{B_0(\text{Autodyn})} = \frac{\omega_L(\text{Purcell})}{\omega_L(\text{Autodyn})} = \frac{2 \cdot \pi \cdot 5.999 \cdot 10^6 \text{MHz}}{2 \cdot \pi \cdot 6 \cdot 10^6 \text{MHz}} = 0.9998$$

3.1.2 Untersuchung der Kerne ^{19}F , ^{31}P und ^7Li

Die ^{51}V -Probe (rot) war leider defekt und konnte daher nicht ausgemessen werden. Die Wasserprotonenprobe mit bekanntem gyromagnetischen Verhältnis blieb im Autodyn-Detektor, während die zu untersuchende Probe geerdet in die Purcell-Apparatur eingeführt wurde.

$$\gamma_P = 2.6751270 \cdot \frac{10^8}{\text{Ts}}$$

Nun wurde das Magnetfeld B_0 so lange verändert, bis man eine Resonanz auf dem Oszilloskop sehen konnte. Mittels der gemessenen Frequenz und

$$B_0(\text{Purcell}) = k \cdot B_0(\text{Autodyn})$$

$$B_0(\text{Purcell}) = \frac{k \cdot \omega_L}{\gamma_P}$$

kann das Magnetfeld bestimmt werden.

Das gyromagnetische Verhältnis der verschiedenen Problem wird bestimmt durch

$$\gamma_X = \frac{\omega_L(X)}{B_0(\text{Purcell})}$$

wobei X die verschiedenen Proben sind.

Die Kerinspins I der Proben sind für ^{19}F und ^{31}P jeweils $\frac{1}{2}$ und für ^7Li $\frac{3}{2}$. Für die magnetischen Dipolmomente der Proben gilt

$$\mu_X = \gamma_X \cdot I \cdot \hbar$$

Um die magnetischen Momente in Einheiten des Kernmagnetons ausdrücken zu können, benötigt man noch seinen Wert: $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0507866 \cdot 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

Abschließend sind alle Ergebnisse in einer Tabelle zusammengefasst:

Probe	ω_L [MHz]	$B_{Purcell}$ [mT]	γ_X [$\frac{10^8}{\text{T}\cdot\text{s}}$]	μ_X [10^{-27} Am^2]	μ_X [μ_H]
^{19}F	$2\pi \cdot 6.379$	149.80	2.5162	13.268	2.627
^{31}P	$2\pi \cdot 14.820$	34.803	1.0830	5.711	1.131
^7Li	$2\pi \cdot 15.435$	36.247	1.0399	16.450	3.257

3.2 Magnetischer Kernresonanz bei gepulster Einstrahlung

3.2.1 Magnetfeld B_0

Zur Bestimmung des statischen Magnetfeldes wurde das Magnetfeld leicht nach oben verstimmt, so dass sich eine Schwebung mit Frequenz $\Delta\nu = 1 \text{ kHz}$ eingestellt hat. Die Signalfrequenz $\nu_S = 20.008197 \text{ MHz}$ wurde mit einem Frequenzzähler direkt gemessen.

Anschließend wurde das Kernsignal fouriertransformiert und die Hauptfrequenz ν abgelesen.

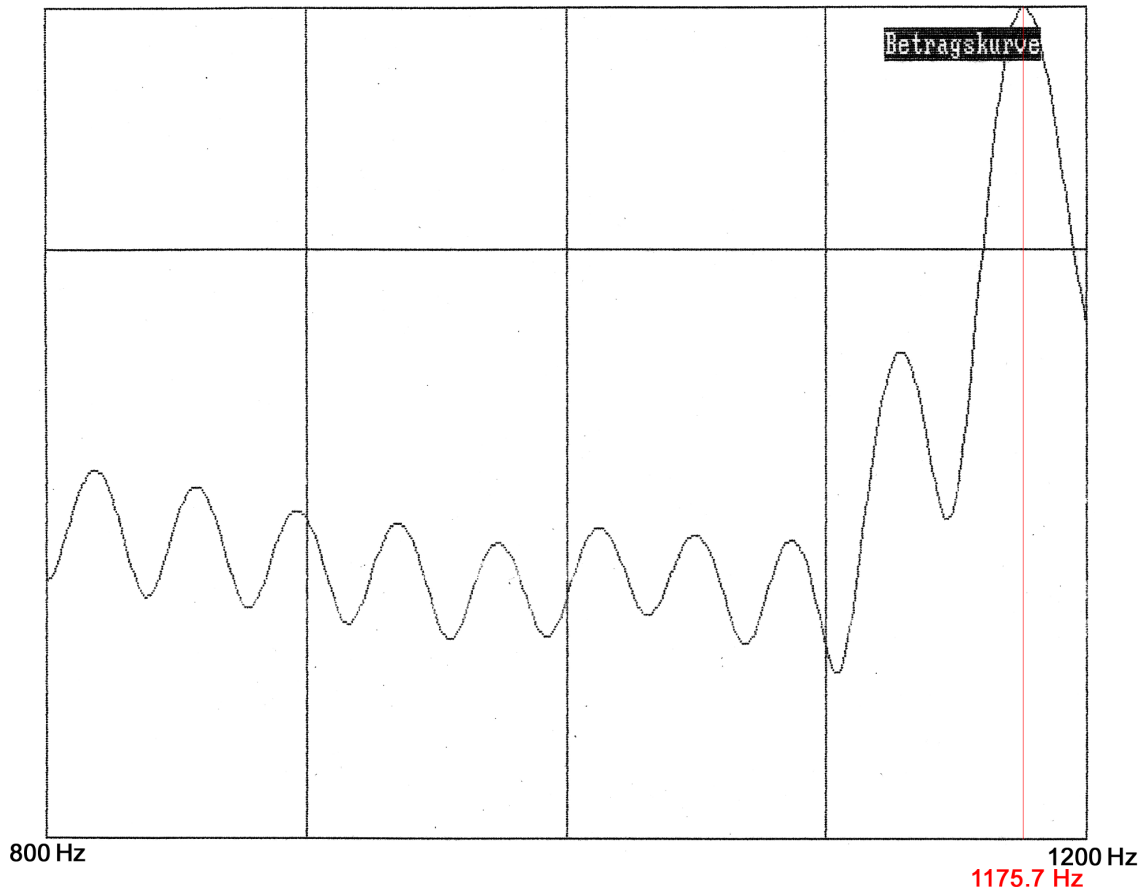


Abbildung 1: Fouriertransformierte der Schwebung

Für die Larmor-Frequenz ν_L gilt dann

$$\nu = \frac{\nu_l - \nu_S}{2}$$

und damit

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = 2\pi(\nu_S + 2\nu) = 2\pi(20.008197 + 2 \cdot 0.0011757) \text{ MHz} = 125.7226 \text{ MHz}$$

Da das gyromagnetische Verhältnis γ_P von der Wasserprobe bekannt ist, erhalten wir für das Magnetfeld

$$B_0 = \frac{\omega_L}{\gamma_P} = \frac{125.7226 \text{ MHz}}{267.51270 \text{ MHz/T}} = 0.46997 \text{ T}$$

3.2.2 Magnetfeld B_1

Zur Bestimmung des Magnetfeldes B_1 wurde der Flipwinkel Θ in Abhängigkeit von der Einstrahldauer des HF-Pulses gemessen.

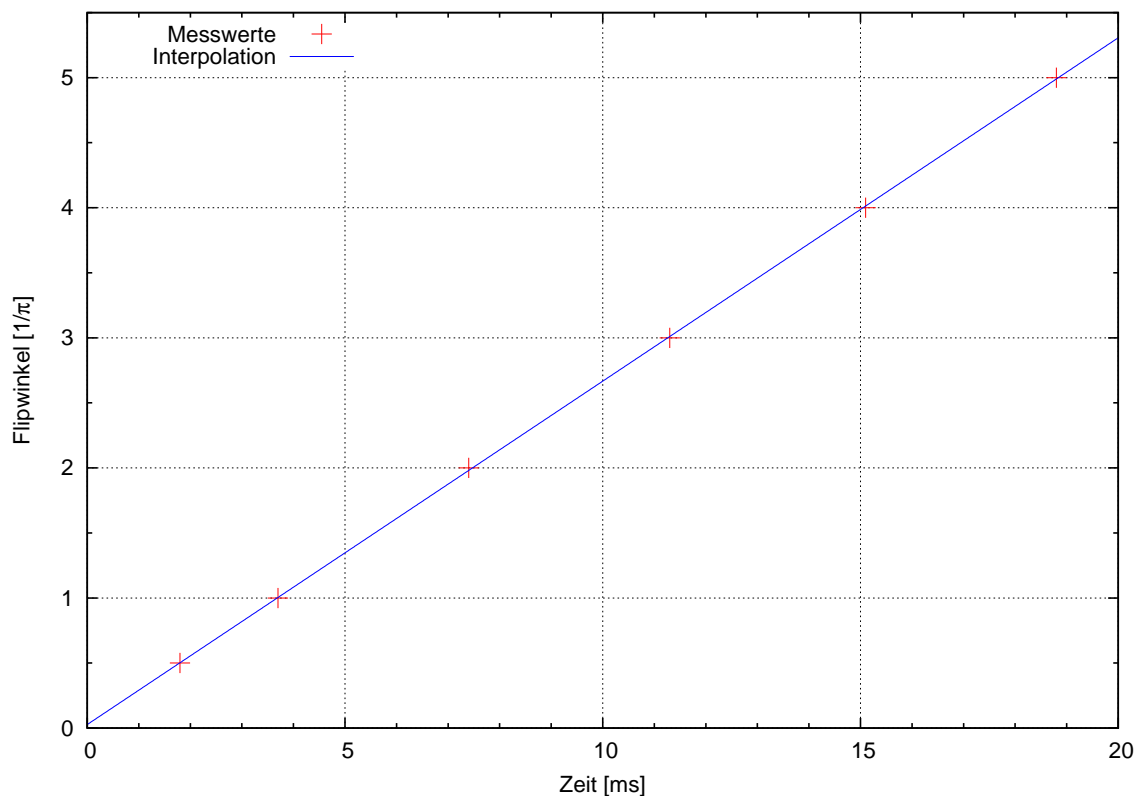


Abbildung 2:

Trägt man alle Messwerte in ein Diagramm (Abbildung 2), so erhält man

$$\Theta(t) = \omega_1 \cdot t$$

mit

$$\omega_1 = (829324 \pm 2960) \text{ Hz}$$

Analog kann man nun wieder das B -Feld bestimmen und erhält

$$B_1 = \frac{\omega_1}{\gamma_P} = \frac{829324 \text{ Hz}}{267.51270 \text{ MHz/T}} = 3.1001 \text{ mT}$$

3.2.3 Carr-Purcell Spinecho

Mit Hilfe des Carr-Purcell Spinechos wurde die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt.

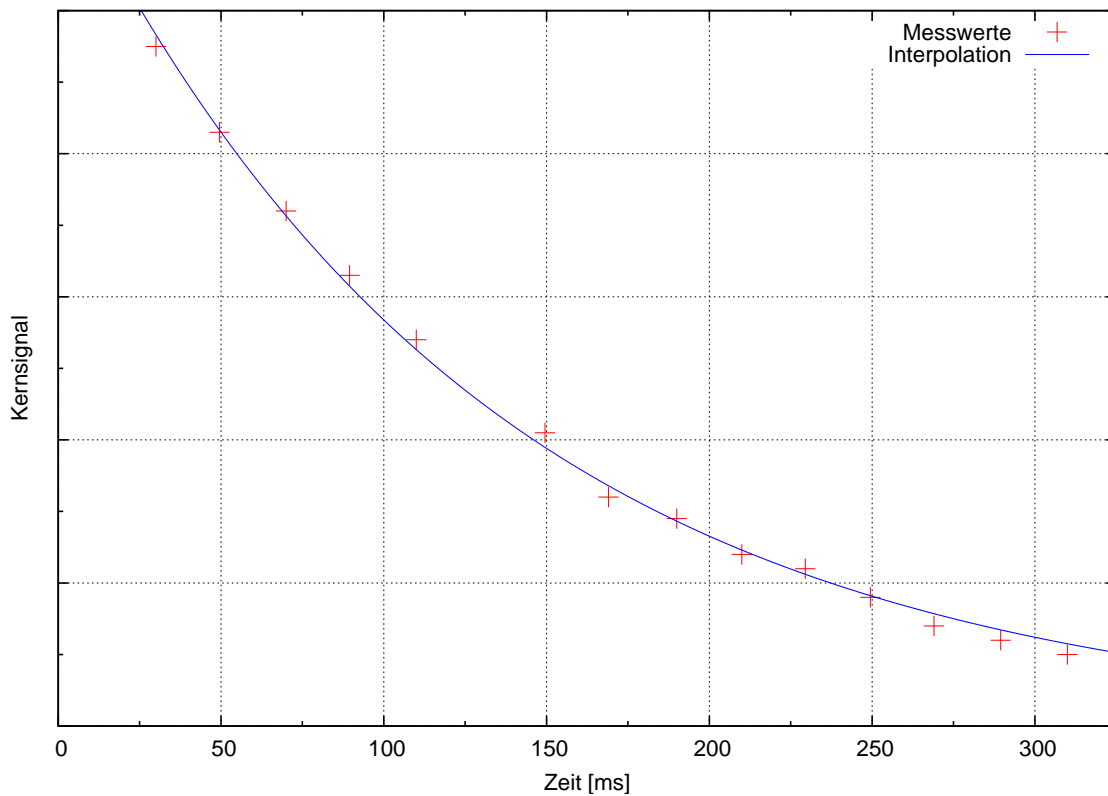


Abbildung 3: Kernsignal bei Carr-Purcell Spinecho

Man erwartet eine Kurve der Form

$$M(t) = M_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{T_2}\right)}$$

Aus den Messwerten in Abbildung 3 erhält man damit durch Minimierung der Fehlerquadrate

$$T_2 = (131.557 \pm 2.237) \text{ ms}$$

3.2.4 Inversion-Recovery

Mit Hilfe der Inversion-Recovery wurde die longitudinale Relaxationszeit T_1 bestimmt.

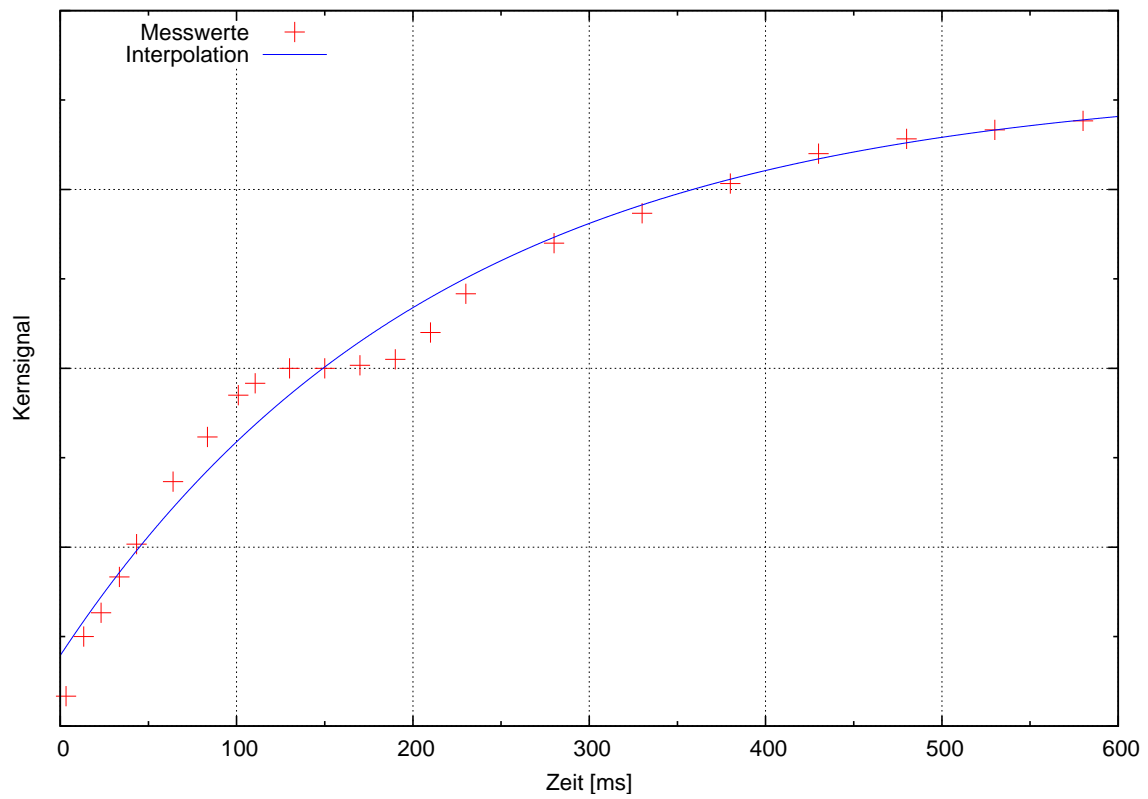


Abbildung 4: Kernsignal bei Inversion-Recovery

Hier erwartet man eine Kurve der Form

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

Aus den Messwerten in Abbildung 4 erhält man wieder durch Minimierung der Fehlerquadrate

$$T_1 = (214.925 \pm 7.706) \text{ ms}$$