



Freie Universität Berlin - Fachbereich Physik - Arnimallee 14, 14195 Berlin

A09 Gepulste Kernspinresonanz am 16. Juli 2007

1 Ziele des Versuchs

Wir wollen die Kernspinresonanz beobachten und zur Konzentrationsanalyse verwenden. Neben der Strukturanalyse ermöglicht die NMR also auch verschiedene Konzentrationen über die Relaxationszeiten zu bestimmen. Technische Anwendung finden die NMR auch in der Medizin.

2 Physikalische Grundlagen des Versuchs

2.1 Kernspin

Kerne können einen ganz- oder halbzahligen Spin besitzen, welcher wie beim Elektronenspin mit einem magnetischen Moment verbunden ist. Für dieses gilt:

$$\vec{\mu}_I = g_K \mu_K \vec{I} = \gamma_I \hbar \vec{I}$$

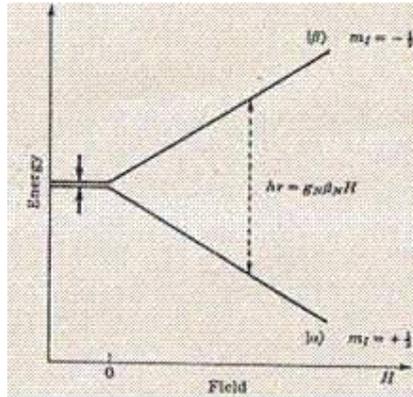
wobei $\gamma_I = \frac{\mu}{\hbar}$ das gyromagnetische Verhältnis ist, welches für jede Teilchenart charakteristisch ist.

Legen wir ein äußeres Magnetfeld B_0 an, so erhalten wir einen weiteren Beitrag zum Hamiltonian (o.B.d.A. z -Richtung), welcher folgende Energieeigenwerte liefert:

$$E = E_0 - g_K \mu_K B_0 M_I$$

Die diskreten Niveaus $M_I = -I, -I + 1, \dots, I$ folgen aus der Richtungsquantisierung der Kernspins. Im Fall von Wasserstoff besitzen wir ein Proton mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$, d.h. $M_I = \pm \frac{1}{2}$. Wir erhalten also die Energieaufspaltung:

$$\Delta E = g_K \mu_K B_0$$



Aus der Energieaufspaltung folgt die Resonanzbedingung für die Übergänge zwischen den zwei Energieniveaus der Wasserstoffkerne, welche durch Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes $B_1(t)$ senkrecht zu B_0 mit der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ induziert werden können:

$$h\nu = g_K \mu_K B_0 = \gamma_I \hbar B_0$$

2.2 Boltzmannverteilung

Im Magnetfeld stellen sich die Kerne mit Kernspin I auf Grund der Richtungsquantelung in bestimmte Richtungen zum Feld ein. Die verschiedenen Richtungen liefern verschiedene Energien, d.h. die Kernspins besetzen verschiedene Energieniveaus E_m . Betrachten wir ein thermisches Gleichgewicht, so sind die Besetzungszahlen der Energiezustände durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$N_m \propto e^{-\frac{E_m}{k_B T}}$$

Für die zwei möglichen Zustände $m_I = \pm \frac{1}{2}$ erhalten wir das Verhältnis:

$$\frac{N_{-\frac{1}{2}}}{N_{\frac{1}{2}}} = e^{-\frac{g_K \mu_K B_0}{k_B T}}$$

Das untere Energieniveau ist ein wenig stärker besetzt, daher bildet sich auf Grund der höheren Anzahl der parallel zum Feld ausgerichteten (unteres Energieniveau) magnetischen Momente eine Magnetisierung in z -Richtung (Feldrichtung) aus. Diese ergibt sich mit (11) aus [1] bzw. (4) aus [3] bzw. (3) aus [4] zu:

$$M_0 = \frac{N g_N^2 \mu_N^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$$

2.3 Bewegungsgleichung der makroskopischen Magnetisierung

Die makroskopische Magnetisierung wird definiert als Vektorsumme aller magnetischen Momente der Probe pro Volumeneinheit. Die Bewegungsgleichung ist gegeben als

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \gamma_I \vec{M} \times \vec{B}_0$$

Für die Magnetisierung in z -Richtung erhalten wir (s. 11.2 [1]) unter der Annahme unserer zwei möglichen Zustände $m_I = \pm \frac{1}{2}$:

$$M_z = \gamma_I \hbar \left(N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}} \right) = \gamma_I \hbar n$$

Wir können ausnutzen, dass mit der Boltzmannstatistik der Besetzungszahlunterschied n exponentiell auf Grund von Spin-Gitter-Relaxation abnimmt:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{T_1}$$

mit $M_z \propto n$ folgt also auch:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z}{T_1}$$

Mit dem äußeren Magnetfeld in z -Richtung folgt für die Magnetisierung:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned}$$

mit $M_0 = \frac{Ng_N^2 \mu_N^2 I(I+1)}{3k_B T} B_0$. Für die Bedeutung von T_1 und T_2 ist der Abschnitt 1.6 zu betrachten.

2.4 Rotierendes Koordinatensystem

Wir betrachten den Versuch im rotierenden Bezugssystem, wobei dieses gegenüber des Laborsystems mit der Larmorfrequenz ω_0 um die z -Achse rotiere. Die Larmorfrequenz ist gegeben mit:

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma_I \vec{B}_0$$

Hieraus folgen einige für die theoretische Betrachtung nützliche Eigenschaften. Die Kernspins sind in diesem System fest (keine Präzession), die Wirkung des B_0 -Feldes ist also aufgehoben. Das rotierende Magnetfeld einer Spule zur Erzeugung der elektromagnetischen Schwingungen der Frequenz ω_0 stellt sich als konstantes Feld B_1 in einer festen Richtung dar. Die Resonanzbedingung wird dann durch einstellen von ω_0 erfüllt, wobei $\omega_0 = \gamma_I B_0$.

2.5 Blochsche Gleichungen

Die Bloch-Gleichungen sind mit (13) aus [1] gegeben als:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}\end{aligned}$$

Ein möglicher Lösungsansatz ist durch:

$$\begin{aligned}M_x &= M_{\perp} \cos(\omega_0 t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_y &= -M_{\perp} \sin(\omega_0 t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_z &= M_0 - (M_0 - M_{\parallel}) e^{-\frac{t}{T_1}}\end{aligned}$$

gegeben. Die Zeiten T_1 und T_2 werden im nächsten Abschnitt 1.6 näher betrachtet.

2.6 Relaxationsarten

Wird ein System aus dem thermischen Gleichgewicht gedrängt, so strebt es dieses durch Relaxationsprozesse wieder an zu erreichen. In in unserem Fall haben wir zwei Prozesse, die Spin-Spin-Relaxation (transversal) mit T_2 und die Spin-Gitter-Relaxation mit T_1 .

2.6.1 Spin-Spin-Relaxation

Bei dieser Relaxation dephasieren die Spins, da keine feste Phasenbeziehung zwischen den Spins vorherrscht. Die Spins bzw. deren magnetischen Momente drehen sich auf einem Kegelmantel, wenn man nun die Vektorsumme bildet, folgt für die Resultierende ein effektives zurückklappen in Richtung des äußeren Feldes. Die Halbwertszeit dieses exponentiellen Prozesses ist mit T_2 gegeben. Auf Grund der unterschiedlichen Larmorfrequenzen welche durch die Inhomogenität des Magnetfeldes induziert werden, ergibt sich eine weitere Dephasierung, wobei die Halbwertszeit T_2 modifiziert wird zu:

$$T_2^* = \frac{\ln 2}{\gamma_I \Delta B_0}$$

wobei ΔB_0 die Inhomogenität des Magnetfeldes sei. (vgl. auch 1.5)

2.6.2 Spin-Gitter-Relaxation

Das Umklappen der Spins vom energetisch höheren in den energetisch niedrigeren Zustand unter Abgabe von thermischer Energie ans Gitter führt zu einem Umklappen der Gesamtmagnetisierung in Richtung von B_0 . Dieser Prozess ist auch exponentiell und mit der Halbwertszeit T_1 verknüpft. (vgl. auch 1.5)

2.7 Messmethoden

Das Einschalten eines $B_1(t)$ Feldes kann genutzt werden, um die Spins umzuklappen, wobei die Dauer und Stärke des Pulses bestimmt wie weit sich der Spin umklappt. Es wird mit kurzen Pulsen und hohen Feldstärken gearbeitet. Hierdurch überlagert sich zeitlich der Puls nicht mit der Messung.

2.7.1 Free Induction Decay

Bei Auslenkung um 90° ($M_{\parallel} = 0$) führt Spin-Spin-Relaxation zu einem exponentiellen Abfall, welcher FID genannt wird.

2.7.2 Spin-Echo

Mit dieser Methode haben wir die Möglichkeit direkt T_2 zu messen, da inhomogenitätsbedingte Effekte durch die Messmethode ausgeschaltet werden. Das Verfahren funktioniert durch Einstrahlen eines 90° -Pulses, der die Magnetisierung auf die y' -Achse klappt. Eine kurze Wartezeit τ erlaubt es den magnetischen Momenten zu dephasieren, klappt dann mit einem 180° -Puls die Momente um, wobei diese dann rephasieren, wobei dennoch ein Teil der Intensität auf Grund der exponentiellen Abnahme verloren geht, was aus den Blochschen Gleichungen folgt. Wir messen nun über verschiedene Wartezeiten τ die Amplitude der Peaks und können dann aus einer Auftragung in Abhängigkeit der Wartezeiten den exponentiellen Abfall in Abhängigkeit von T_2 bestimmen. Mit (2.4) [2] erhalten wir für kleine τ :

$$A(2\tau) \propto \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3\right] \propto e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

Die Formel enthält die Diffusionskonstanten D , wobei die Diffusion jedoch durch ein kleines τ eliminiert werden kann.

2.7.3 Carr-Purcell-Folge

Die Carr-Purcell-Folge ist fast äquivalent zur Spin-Echo Methode, jedoch wird nach dem rephasieren ein weiterer 180° -Puls gegeben, wodurch ein weiteres umklappen erzwungen wird, nach 2τ Wartezeit folgt wieder ein 180° -Puls, solange bis das Signal weg ist. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber des Spin-Echos ist die Anschaulichkeit, man sieht sofort die exponentielle Abnahme und benötigt nur eine Messung, jedoch ist zu erwarten, dass diese Methode evtl. etwas ungenauer ist. Es kann hier direkt T_2 gemessen werden.

2.7.4 Inversion recovery

Die Einstrahlung eines 180° -Pulses klappt die magnetischen Momente in $-z$ -Richtung. Durch Spin-Gitter-Relaxation werden diese zum Teil in der Zeit τ in die z -Richtung zurückklappen. Strahlt man einen 90° -Puls ein, so klappen die Spins in die $x' - y'$ -Ebene, wo ein FID Signal auf Grund der Spin-Spin-Relaxation gemessen werden kann.

Das Anfangssignal ist proportional zur Magnetisierung (und mit (10)[3] $U_{\text{signalspannung}} = \frac{4}{3}\pi \frac{Nh^2\gamma^2 I(I+1)n}{k_B T} / l_s \cdot v_s \cdot f \cdot \nu_0 \cdot Q \Rightarrow U_{\text{Signal}} \propto N$ mit N der Anzahl der Kerne), man kann wieder für verschiedene Wartezeiten die Amplituden bestimmen und erhält durch die Auftragung in Abhängigkeit von τ einen exponentiellen Verlauf, wobei dessen Halbwertszeit T_1 entspricht. Man erhält aus der Lösung der Bloch Gleichungen oder S.19 [3]:

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

Bzw. mit der Amplitude $A \propto M$:

$$\ln(A_\infty - \tau) = \ln\left(\frac{A_\infty}{2}\right) - \frac{t}{T_1}$$

3 Versuchsaufbau und Messprinzip

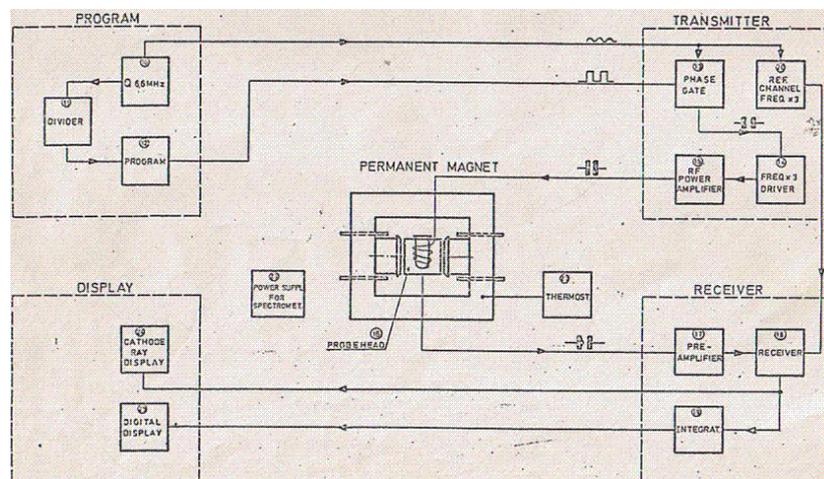
3.1 Quelle

Als Quellen dienen CuSO_4 -Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen.

3.2 Pulsspektrometer

Im Pulsspektrometer werden Impulse durch einen einzigen Quarzoszillator erzeugt. Nach Verstärkung erzeugen diese die Feldstärke zum Umklappen der magnetischen Momente in der Spule des Probenkopfes, welcher sich im Luftspalt des Permanentmagneten befindet. Zudem wird die Spule des Pulsspektrometer genutzt um die Magnetisierung zu messen.

3.3 Schaltbild



Das Schaltbild ist dem Bruker Minispec p 20 Manual [3] entnommen, welches den Aufbau im Details beschreibt.

4 Auswertung

4.1 Fragen zum Verständnis des Versuches

4.1.1 Einfluss von fehljustierten Pulsen auf Relaxationszeiten

Durch fehljustierte Pulse können Mischzustände angeregt werden, wobei der exponentielle Abfall so durch periodische Signale überlagert wird und somit dies eine Art "Rauschen" für diese Messung darstellt.

4.1.2 Einfluss der in Lösung vorhandenen Diffusion der Kernspins auf Relaxationszeiten

Die Relaxationszeiten werden durch die Diffusion verkürzt.

4.1.3 Qualitativer Zusammenhang zwischen Relaxationszeiten und Konzentration der Kupfersulfationen

Eine höhere Konzentration von Kupfersulfationen verkürzt die Relaxationszeiten, dies folgt aus ihren Störfeldern.

4.2 Aufgaben

a)

Die Messwerte können im Messprotokoll [1] gefunden werden.

Der Einfluss der Repetitionsrate senkt zum einen bei zu hoher Einstellung die Amplitude, da die Pulse überlagert werden, jedoch verändert es auch das Signal auf Grund der Überlagerung, wodurch die Gaussförmigkeit nicht mehr gegeben ist und ein eher exponentiell abklingender Verlauf erkennbar wird (siehe [2] Bestimmung der Inhomogenität für Probe 1+2 bei Repetitionsrate 1ms). Bei Probe 1 konnte das absinken der Amplitude bestätigt werden, wobei bei der zweiten Probe auf unerklärliche Weise sich die Amplitude fast verdoppelt, vermutlich wurde eine "Resonanz" getroffen.

b)

Wir bestimmen die Inhomogenität über Probe 1 und 2, wobei wir mit Hilfe von:

$$T_2^* = \frac{\ln 2}{\gamma_I \Delta B_0} \Leftrightarrow \Delta B_0 = \frac{\ln 2}{\gamma_I T_2^*}$$

die Inhomogenität also aus T_2^* erhalten können, welches wir für die beiden Proben aus einem Fit bestimmen können, dazu gehen wir vom gaussförmigen Verlauf aus, d.h.:

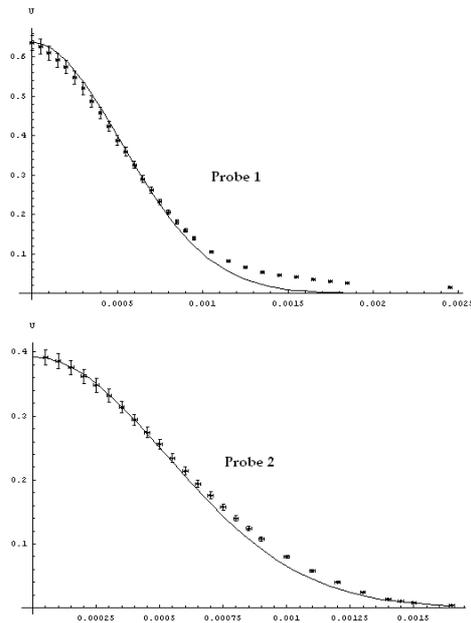
$$U = U_0 \exp\left(-\frac{1}{T_2^{*2}} \cdot t^2\right)$$

Wir können dann quadratisch fitten, nachdem wir umgeschrieben haben zu:

$$\ln \frac{U}{U_0} = -\frac{1}{T_2^{*2}} \cdot t^2$$

Die Steigung m , welche wir aus unserem Fit erhalten entspricht also $m = \frac{-1}{T_2^{*2}}$, umstellen liefert also für $T_2^* = \sqrt{-\frac{1}{m}}$. Aus dem Fit erhalten wir also für T_2^* und somit für die Inhomogenität:

Probe	T_2^* in μs	ΔB_0 in $10^{-6} T$
1	(736 ± 40)	(3.52 ± 0.20)
2	(747.0 ± 5.9)	(3.469 ± 0.028)



Bildet man hieraus den gewichteten Mittelwert erhält man für die Inhomogenität:

$$\Delta B_0 = (3.470 \pm 0.027)$$

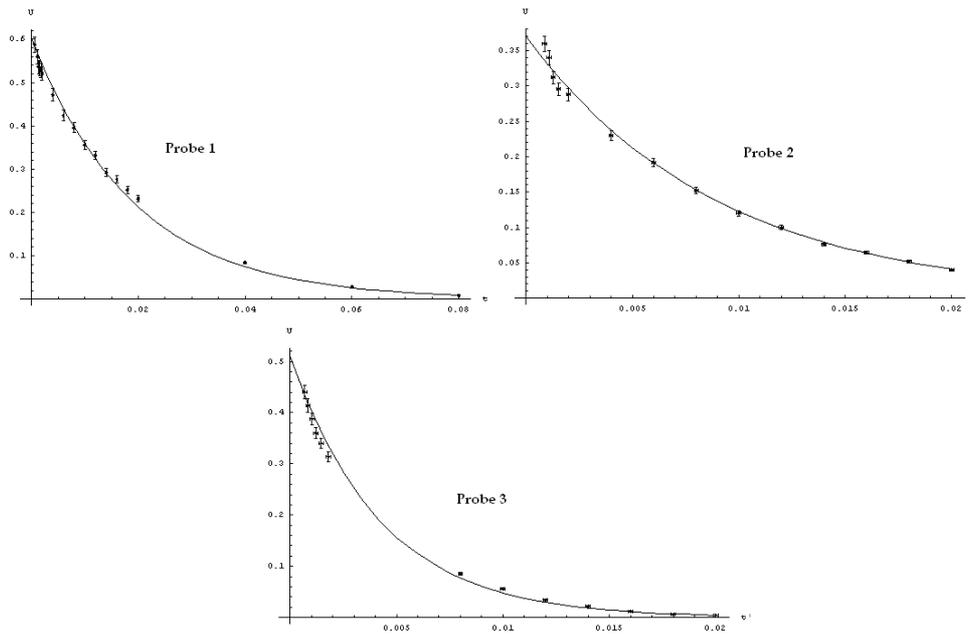
Die Fehler fallen daher so gering aus, da der konstante Fitanteil weggeworfen wurde.

c)

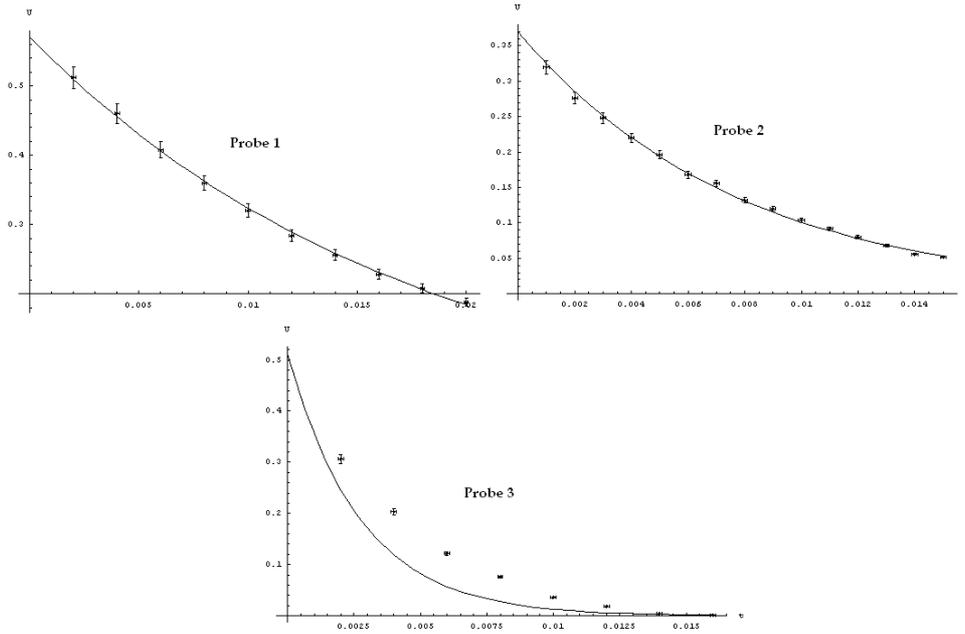
Es sind die T_2 für alle drei Proben mit Hilfe der Spin-Echo (SE) und Carr-Purcell-Methode (CP) zu bestimmen. Hieraus ergeben sich mit Hilfe eines exponentiellen Fits ($m = -\frac{1}{T_2} \Leftrightarrow T_2 = -\frac{1}{m}$):

Probe	T_2 in ms (SE)	T_2 in ms (CP)
1	(19.61 ± 0.26)	(17.72 ± 0.24)
2	(9.07 ± 0.12)	(7.71 ± 0.12)
3	(4.23 ± 0.09)	(2.74 ± 0.23)

Sofort fällt der Unterschied zwischen den Ergebnissen von CP und SE auf, wobei auf Grund des nicht überlappenden Fehlerbereiches darauf zu schliessen ist, dass vermutlich bei der Carrpurcell-Methode die Wiederholraten so gewählt wurden, dass das Signal verändert wurde und somit ein systematischer Fehler zu einem systematisch zu kleinem T_2 führt. Es ist anzunehmen, dass die Bestimmung über die SE Methode ein genaueres Ergebnis liefert als die CP-Methode. Die Graphen der SE-Methode:



und der CP-Methode:



d)

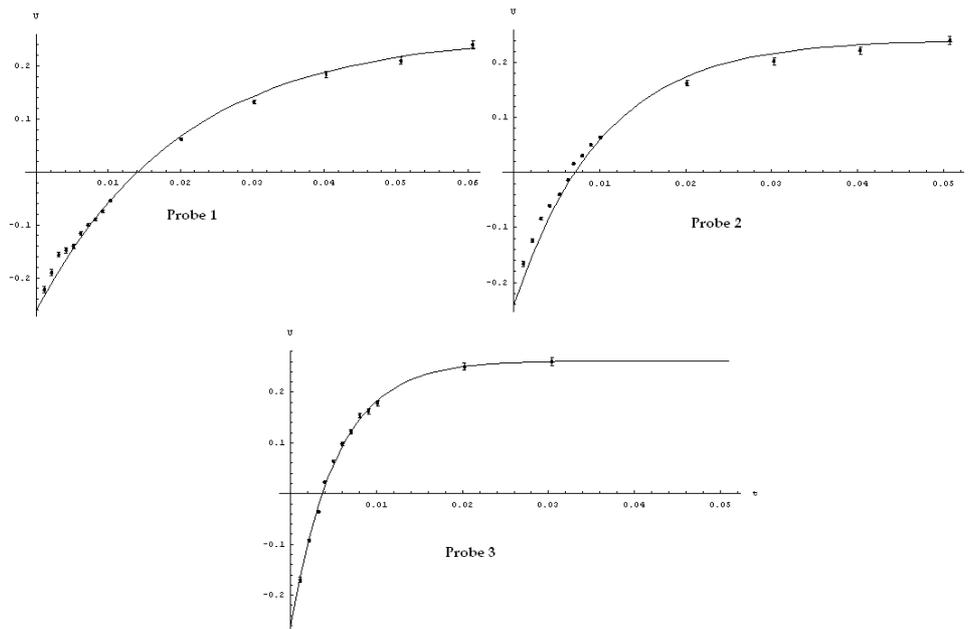
Die Bestimmung von T_1 für alle drei Proben erfolgt über:

$$U = U_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \Leftrightarrow \ln \left(\frac{U_0 - U}{2U_0} \right) = -\frac{1}{T_1} \cdot t$$

wobei wir dann aus der Steigung, d.h. aus $m = -\frac{1}{T_1} \Leftrightarrow T_1 = -\frac{1}{m}$ erhalten. Es ergeben sich also folgende T_1 :

Probe	T_1 in ms
1	(20.22 ± 0.55)
2	(10.21 ± 0.68)
3	(5.31 ± 0.05)

Es ergeben sich mit dem Fit folgende Graphen:



e)

Wir betrachten die T_1 und gewichteten T_2 in Abhängigkeit der Konzentration:

Probe	Konzentration in mol/l	T_1 in ms	T_2 in ms
1	0.05	(20.22 ± 0.55)	(18.37 ± 0.18)
2	0.1	(10.21 ± 0.68)	(8.38 ± 0.09)
3	0.2	(5.31 ± 0.05)	(4.06 ± 0.08)

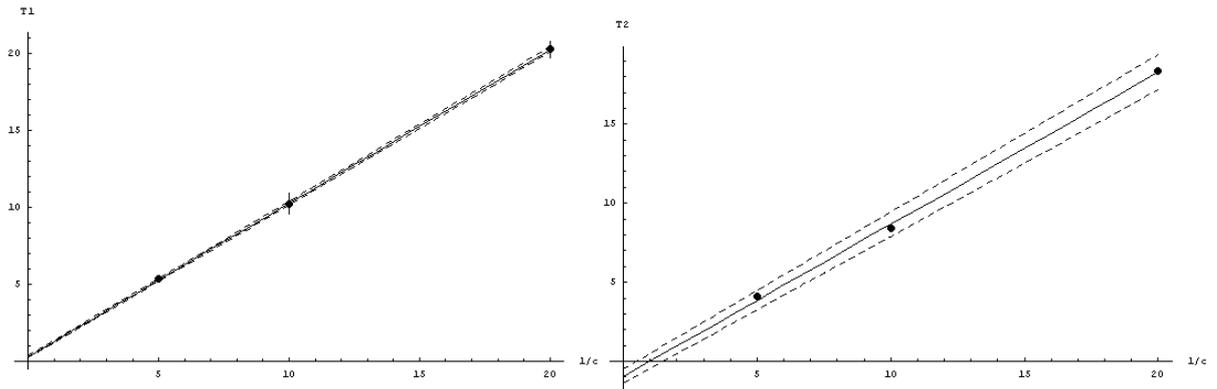
Wir tragen T_1 und T_2 über den reziproken Wert der Konzentration auf und erhalten ein lineares Verhalten, aus welchem man die Proportionalitätsfaktoren (τ_1, τ_2) über die Steigung als:

$$T_1 = \tau_1 \frac{1}{c} \quad \text{und} \quad T_2 = \tau_2 \frac{1}{c}$$

mit

$$\tau_1 = (0.9950 \pm 0.0052) \frac{s \cdot mol}{l} \quad \text{und} \quad \tau_2 = (0.960 \pm 0.034) \frac{s \cdot mol}{l}$$

bestimmen kann.



5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Messung bestätigt die qualitative Erwartung für den Zusammenhang der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Konzentration, wobei eine quantitative Prüfung auf Grund mangelnder Literaturwerte nicht möglich ist.

Es wurden die folgenden Messwerte bestimmt:

Probe	Konzentration in mol/l	T_1 in ms	T_2 in ms	T_2 in ms (SE)	T_2 in ms (CP)
1	0.05	(20.22 ± 0.55)	(18.37 ± 0.18)	(19.61 ± 0.26)	(17.72 ± 0.24)
2	0.1	(10.21 ± 0.68)	(8.38 ± 0.09)	(9.07 ± 0.12)	(7.71 ± 0.12)
3	0.2	(5.31 ± 0.05)	(4.06 ± 0.08)	(4.23 ± 0.09)	(2.74 ± 0.23)

Die Fehler der Messwerte fallen zum Großteil gering aus, jedoch ist zu beachten, dass die CP und SE Methode verschiedene Werte für T_2 liefern, was vermutlich aus der Reputitionsrate der CP-Methode folgt. Dennoch ergibt der gemittelte Wert für T_2 in der Auftragung über $1/c$ einen linearen Zusammenhang. Es konnten zudem die zwei Proportionalitätsfaktoren:

$$\tau_1 = (0.9950 \pm 0.0052) \frac{s \cdot mol}{l} \quad \text{und} \quad \tau_2 = (0.960 \pm 0.034) \frac{s \cdot mol}{l}$$

bestimmt werden. Anzumerken ist, dass die Messung von T_2 mit der CP Methode vermutlich ein falsches Ergebnis liefert, speziell bei der 3. Probe stimmt der Fit sehr schlecht mit dem erwarteten exponentiellen Zusammenhang überein. Der Fit für die Inhomogenität für die 1. Probe musste von Hand (per Augenmaß) angefitet werden, da Mathematica einen für das Menschaue unlogischen/schlechten Fit erstellt hatte, da Mathematica keine Wichtungparameter erhalten hatte.

6 Anhang

- [1] Messprotokoll
- [2] Mathematica Printout

7 Quellen

- [1] A. Carrington und A. D. McLachlan "Introduction to Magnetic Resonance", Harper & Row, New York (1969)
- [3] Manual für das Pulsspektrometer "Minispec p 20" der Firma Bruker
- [4] Skript zum Versuch A09 - Gepulste Kernspinresonanz des Fortgeschrittenen Praktikums der FU Berlin (2007)