

Bericht zum Versuch **Gepulste Kernspinresonanz**

Anton Haase, Michael Goerz

22. Januar 2007

FREIE UNIVERSITÄT BERLIN
Fortgeschrittenenpraktikum Teil A
Tutor: M. Brecht

Inhalt

1 Einführung	2
1.1 Kernspin	2
1.2 Prinzip der Kernspinresonanz	2
1.3 Relaxationsprozesse	4
1.3.1 Spin-Spin-Relaxation	4
1.3.2 Spin-Gitter-Relaxation	4
2 Fragestellung	5
3 Versuchsaufbau und Durchführung	5
4 Auswertung	5
4.1 Kalibrierung des Spektrometers	5
4.2 Bestimmung der Magnetfeldinhomogenität	5
4.3 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_2	6
4.4 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_1	8
4.5 Funktionale Abhängigkeit der $T_{1,2}$ von der CuSO_4 -Konzentration	8
5 Zusammenfassung	10

1 Einführung

1.1 Kernspin

Wie die Elektronen tragen auch die Kernteilchen (Protonen, Neutronen) als Fermionen einen halbzahligen Spin \vec{I} , der sich im Kernverband zu einem Gesamtkernspin aufaddiert. Damit verbunden ist ein magnetisches Dipolmoment, welches sich gemäß

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

berechnen lässt. Dabei ist g_K der Kern-g-Faktor, μ_K das Kernmagneton und γ das gyromagnetische Verhältnis.

Setzt man die Kerne einem externen Magnetfeld aus, so kommt es auf Grund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_i$ und dem Feld \vec{B}_0 zu einer Energieaufspaltung, die nach den Regeln der Quantenmechanik zu $(2I+1)$ diskreten Energieniveaus führt. Setzt man als Magnetfeldrichtung die z-Achse an, so ergibt sich eine Aufspaltung von

$$\Delta E = -\hbar \gamma B_0 m_I, \quad (2)$$

mit $-I \leq m_i \leq I$.

Das einfachste Beispiel für einen Kernspin ist beim Wasserstoffkern, also einem einzelnen Proton, zu finden. Hier gilt $I = \pm \frac{1}{2}$, es existieren somit also zwei Energieniveaus. Der energieärmere Zustand tritt auf, wenn das magnetische Moment $\vec{\mu}_I$ parallel zum äußeren Magnetfeld ist und der energiereichere Zustand, wenn beide Vektoren antiparallel sind. Im Allgemeinen stimmen die Richtungen nicht überein und es kommt zu einer Präzession von $\vec{\mu}_I$ um \vec{B}_0 mit der Larmor-Frequenz

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (3)$$

In Experimenten wird es i.A. jedoch nicht möglich sein, einen einzelnen Wasserstoffkern isoliert zu betrachten. Vielmehr wird ein Ensemble vieler Kerne untersucht (siehe Abb. 1). In diesem Fall sind die Energieniveaus der Protonen thermisch gemäß der Boltzmannverteilung

$$N_m \propto e^{\frac{E_m}{k_B T}} \quad (4)$$

besetzt. Insgesamt ergibt sich daraus eine makroskopische Magnetisierung (pro Volumeneinheit)

$$\vec{M}_0 = \frac{N g_K^2 \mu_K^2 I(I+1)}{3k_B T} \vec{B}_0, \quad (5)$$

wobei N die Anzahl der Kernspins pro Volumeneinheit und T die absolute Temperatur darstellt.

1.2 Prinzip der Kernspinresonanz

Das Prinzip der Kernresonanz basiert auf der Manipulation der Richtung der Magnetisierung \vec{M}_0 durch Anlegen eines zusätzlichen magnetischen Wechselfeldes senkrecht zu \vec{B}_0 .

Zur Beschreibung der Vorgänge betrachtet man ein Koordinatensystem, welches mit der Larmor-Frequenz um die z-Achse, also um \vec{B}_0 rotiert. In diesem

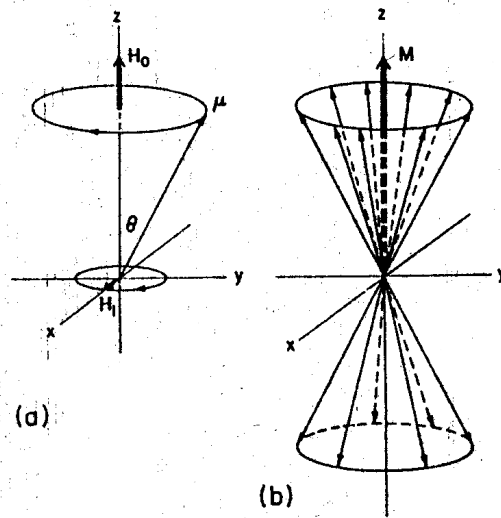


Abb. 1: Beiträge zur Magnetisierung (aus [1])

System zeigt M_0 stets in eine feste Richtung, da die Präzession um \vec{B}_0 durch die Rotation ausgeglichen wird. Legt man in x -Richtung ein weiteres Magnetfeld an, das gerade gemäß der Resonanzbedingung

$$\hbar\omega = g_k\mu_k B_0, \tag{6}$$

also mit der Larmor-Frequenz schwingt, so ergibt sich in dem mitbewegten Koordinatensystem ein konstanter Feldvektor \vec{B}_1 , der in x -Richtung weist. Zusätzlich existiert noch ein weiterer Vektor, welcher mit der Frequenz 2ω in der x - y -Ebene rotiert, jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die Magnetisierung nimmt und daher vernachlässigt wird. Durch die Existenz des Feldes \vec{B}_1 kommt es zu einer Präzessionsbewegung der Magnetisierung in der y - z -Ebene, wobei die Rotationsfrequenz wiederum von der Magnetfeldstärke abhängt. Wird das Feld \vec{B}_1 nur über einen bestimmten Zeitraum zugeschaltet, so kann damit eine Drehung der Magnetisierungsrichtung um den Winkel α erreicht werden. Aus diesem Grund bezeichnet man einige für die Anwendung interessante Einwirkungszeiten mit 90° - und 180° - Puls (vergl. Abb. 2).

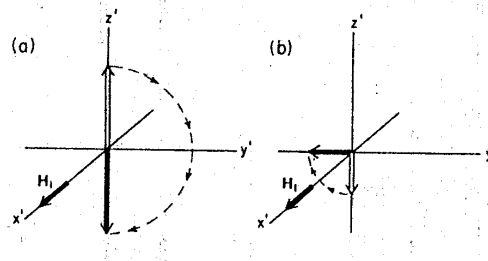


Abb. 2: Anwendung eines 180° - und 90° -Puls (aus [1])

Durch geschickte Hintereinanderanwendung dieser Rotationen können charakteristische Relaxationszeiten gemessen werden.

1.3 Relaxationsprozesse

1.3.1 Spin-Spin-Relaxation

Die oben beschriebene makroskopische Magnetisierung geht aus einem Ensemble von vielen einzelnen magnetischen Kernmomenten hervor. Dabei setzt sich die Transversalkomponente, also die Komponente senkrecht zu \vec{B}_0 aus den Transversalkomponenten der einzelnen Kernmomente zusammen. Diese können auf Grund von Spin-Spin Wechselwirkungen ihre Phasenbeziehung verlieren und somit langsam über den gesamten Winkelbereich verschmieren. Dieser Vorgang führt in der Summe zu einem Verschwinden der Transversalkomponente der Magnetisierung, welche somit in den Parallelzustand relaxiert. Die mathematische Beschreibung dieses Vorgangs erfolgt rein klassisch (im mitbewegten System) durch die sog. Bloch-Gleichungen.

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (7)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (8)$$

Durch Integration der Gleichungen erhält man

$$M(t) = M_0 e^{-t/T_2}, \quad (9)$$

wobei T_2 die Zerfallskonstante, also die sog. transversale Relaxationszeit ist.

1.3.2 Spin-Gitter-Relaxation

Betrachtet man die Magnetisierung nach einem 180° -Puls, so befindet sich das System anschließend im energiereichsten Zustand. Übertragen auf die einzelnen Kernmomente bedeutet dies, dass der antiparallele Zustand deutlich höher besetzt sein muss als der parallele. Diese angeregten Zustände relaxieren mit der Zeit ebenfalls zurück in den Grundzustand, bis sich das anfängliche Gleichgewicht (Boltzmannverteilung) wieder eingestellt hat.

Die mathematische Beschreibung dieser longitudinalen Relaxation wird ebenfalls wieder rein klassisch an Hand der Magnetisierung vorgenommen. Die zugehörige Bloch-Gleichung lautet

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (10)$$

Das Aufintegrieren ergibt hier

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2e^{-t/T_1}\right), \quad (11)$$

wobei T_1 die longitudinale Relaxationszeit ist.

2 Fragestellung

Ziel des vorliegenden Versuches ist die Untersuchung von Wasserstoffkernen in Lösung unter Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen von CuSO_4 mittels gepulster Kernspinresonanz. Es werden verschiedene Pulse zur Manipulation der Magnetisierung angewandt und so die Relaxationszeiten T_1 , T_2 sowie die Inhomogenität des Magnetfeldes untersucht.

3 Versuchsaufbau und Durchführung

Im Versuch wird ein kommerzielles Pulsspektrometer der Firma Bruker verwendet. Dieses kann auf die Erzeugung eines 90° und 180° Pulses kalibriert werden. Es bietet desweiteren die Möglichkeit vordefinierte Pulssequenzen durchzuführen, die zur Messung der verschiedenen Relaxationszeiten genutzt werden können. Die vorgefertigten Proben wurden von uns nacheinander mit dem Gerät untersucht und das Messergebnis vom digitalen Oszilloskop abgelesen.

4 Auswertung

4.1 Kalibrierung des Spektrometers

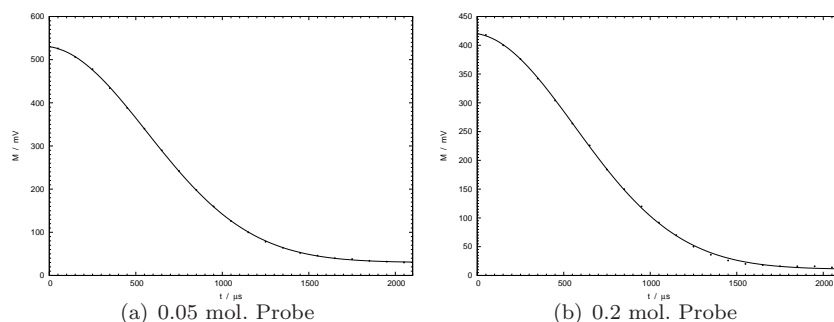
Zunächst haben wir das statische Magnetfeld B_0 an Hand der 0.05 molaren Probe auf optimale Resonanz eingestellt. Dies erfolgte durch Kontrolle der (phasenempfindlichen) Messkurve auf dem Oszilloskop. Anschließend haben wir die Pulsdauer für den 90° und 180° Puls kalibriert. Die Bedingungen für eine optimale Kalibrierung waren dabei das Finden der Maximalintensität nach einem 90° Puls bzw. das Finden der Minimalintensität nach einem 180° Puls.

Nach der erfolgreichen Justage haben wir den Einfluss der Repititionsrate auf das Messergebnis untersucht. Es zeigte sich, dass eine zu hohe Repititionsrate zu einer Erhöhung der Relaxationszeit führte. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Anwendung eines Pulses auf das noch nicht vollständig relaxierte System zu einer (in Bezug auf die Bewegungsgleichungen) unbekanntenen Störung führt. Es bleibt somit festzuhalten, dass die Repititionsrate im Sinne der effizienten Durchführung des Experiments zwar möglichst hoch gewählt werden sollte, jedoch darauf zu achten ist, dass sie keinen Einfluss auf das Relaxationsverhalten nimmt. Wir haben die Repititionsrate daher auf einen Wert knapp unter dieser Schwelle eingestellt.

4.2 Bestimmung der Magnetfeldinhomogenität

Die Bestimmung der Magnetfeldinhomogenitäten erfolgt über die Messung der Relaxationszeit T_2^* , welche für die 0.05 und 0.20 molare Lösung bestimmt wird. Die Messergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Wir haben zur Auswertung dieser Daten eine Gaussche Verteilung der Larmorfrequenzen, die durch das inhomogene Magnetfeld erzeugt wird, angenommen. Somit ergibt sich eine theoretisch erwartete Breite des Signals von

$$T_2^* = \frac{\ln 2}{\gamma \Delta B} \quad (12)$$

Abb. 3: Relaxationszeiten T_2^*

Aus den angefitzten Gausskurven lässt sich sofort die Breite und somit die Relaxationszeit bestimmen.

$$T_2^*(0.05) = (1.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

$$T_2^*(0.20) = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

Daraus ergeben sich gemäß Gleichung (12) Magnetfeldinhomogenitäten von

$$\Delta B_{0.05} = (2.16 \pm 0.03) \cdot 10^{-6} \text{ T}$$

$$\Delta B_{0.20} = (2.15 \pm 0.03) \cdot 10^{-6} \text{ T}$$

4.3 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_2

Zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit haben wir das Spektrometer zunächst auf die Anwendung einer 90° - τ - 180° Folge eingestellt. Durch Variation des Zeitparameters τ konnte die Relaxation, wie in Abb. 4 dargestellt, für alle drei Proben beobachtet werden. Das Anfitzen des gemäß Gl. (9) erwarteten Kurvenverlaufs ergab schließlich die in Tabelle 1 dargestellten Werte für die Relaxationszeit T_2 . Es ist jedoch zu beachten, dass im Unterschied zur im folgenden beschriebenen Methode die Zeit 2τ gemessen wird, so dass die Werte entsprechend verdoppelt werden müssen.

Probe	T_2 / ms
0.05	22.4 ± 0.8
0.10	9.6 ± 0.4
0.20	4.8 ± 0.2

Tabelle 1: Ergebnisse nach der 90° - τ - 180° Methode

Ein weitaus zeiteffizienteres Verfahren ist die Carr-Purcell-Methode. Dabei handelt es sich um eine Folge von mehreren 180° Pulsen während einer einzelnen Sequenz. Wir haben die Pulsrate dabei so eingestellt, dass das Oszilloskop nicht mehr zwischen den Einzelpulsen unterscheidet, sondern eine kontinuierliche Kurve zeichnet (siehe Abb. 5). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Im Vergleich sind die Ergebnisse bis auf die 0.05 molare Probe verträglich. Zudem ist festzustellen, dass die Relaxationszeit mit höherer Konzentration von dem Paramagneten CuSO_4 abnimmt.

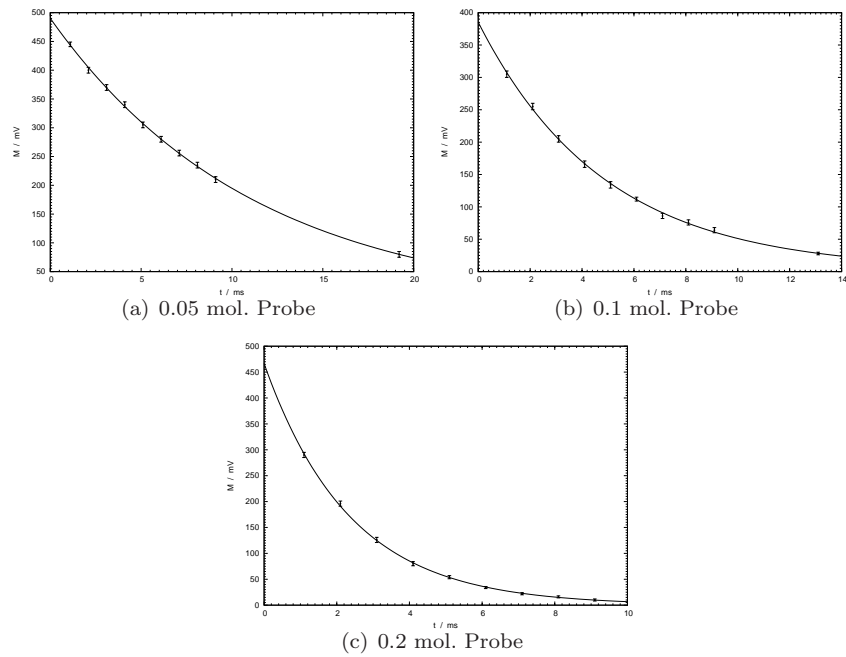


Abb. 4: Relaxationszeiten nach der 90° - τ - 180° Methode

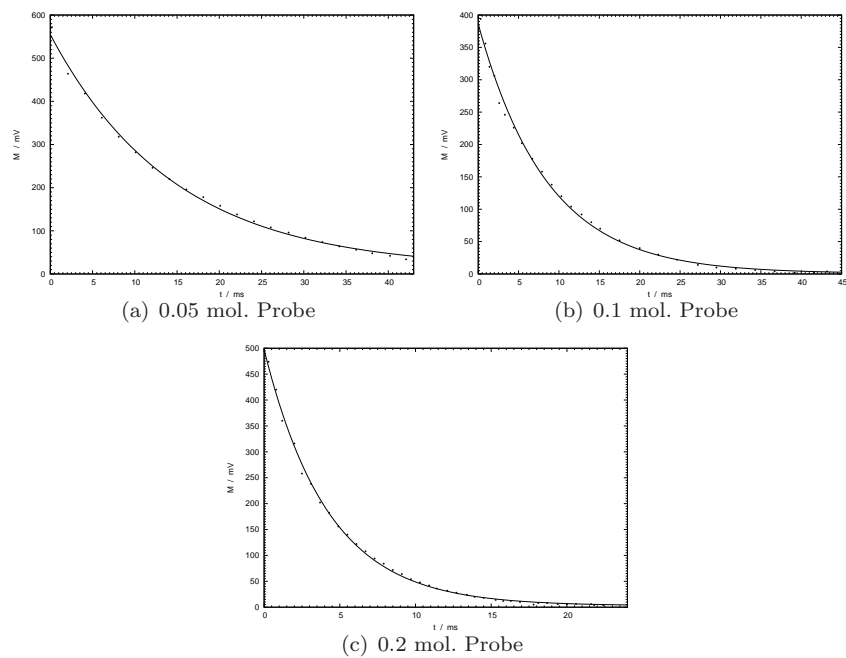


Abb. 5: Relaxationszeiten nach der Carr-Purcell-Methode

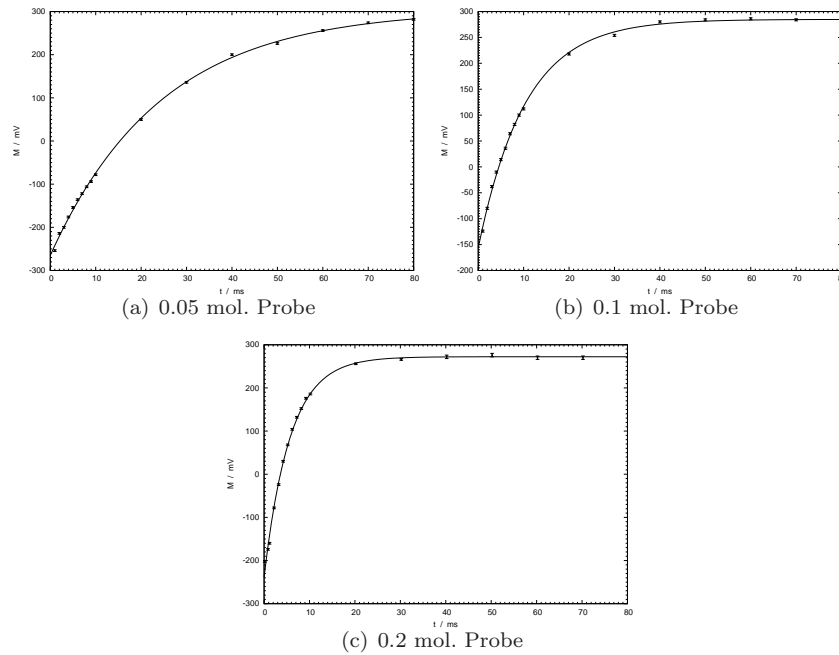
Probe	T_2 / ms
0.05	14.8 ± 0.6
0.10	8.6 ± 0.4
0.20	4.2 ± 0.2

Tabelle 2: Ergebnisse nach der Carr-Purcell-Methode

Die möglichen Gründe für die hohe Abweichung der ersten Probe werden wir später diskutieren.

4.4 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_1

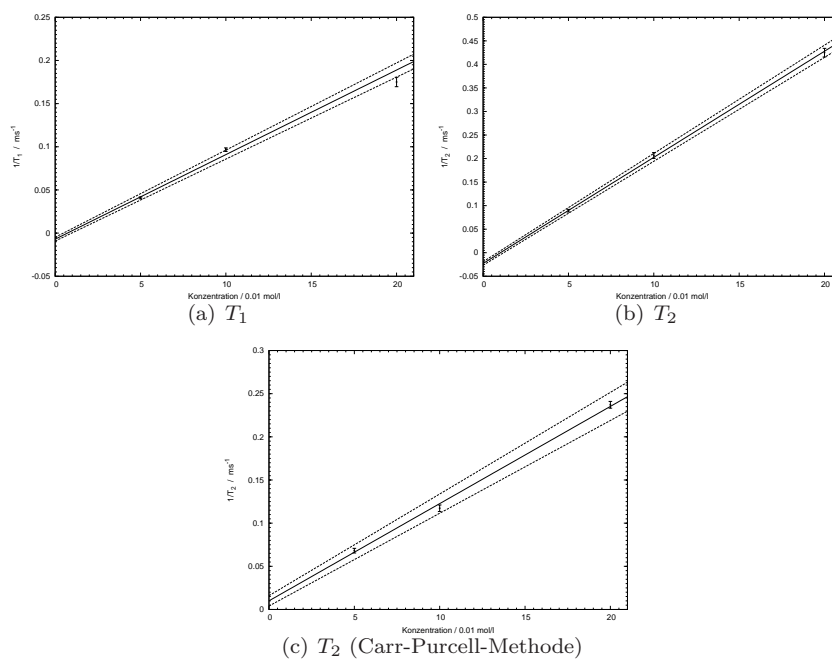
Die Messung der transversalen Relaxationszeit erfolgte analog zu der vorherigen Messung, allerdings mit einer $180^\circ - \tau - 90^\circ$ Pulssequenz. Die Ergebnisse sind ebenfalls nach dem Einzelpulsverfahren nacheinander aufgenommen und graphisch dargestellt worden (siehe Abb. 6). Die theoretische Erwartung des Kurvenverlaufs ergibt sich aus Gl. (11). Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Abb. 6: Relaxationszeiten nach der $180^\circ - \tau - 90^\circ$ -Methode

4.5 Funktionale Abhängigkeit der $T_{1,2}$ von der CuSO_4 -Konzentration

Die Graphen in Abb. 7 zeigen die lineare Approximation eines antiproportionalen Zusammenhangs zwischen den Relaxationszeiten und der CuSO_4 Konzentration.

Probe	T_1 / ms
0.05	24.5 ± 0.7
0.10	10.3 ± 0.2
0.20	5.7 ± 0.2

Tabelle 3: Ergebnisse nach der $180^\circ - \tau - 90^\circ$ -MethodeAbb. 7: Antiproportionaler Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und CuSO_4 Konzentration

Die Graphen zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit dem angenommenen antiproportionalen Zusammenhang. Dies entspricht vollständig der Erwartung, da eine höhere Konzentration des paramagnetischen CuSO_4 auf Grund der Erhöhung der Störfelder eine kürzere Relaxationszeit zur Folge haben sollte.

5 Zusammenfassung

Insgesamt ist das Experiment als gelungen zu bezeichnen. Wir waren in der Lage die Kernspinresonanz am Proton in Lösung erfolgreich zu messen.

Es ist jedoch zu beachten, dass eine Fehlkonfiguration der Geräte zu erheblichen Messfehlern führen kann. Bei der Auswertung sind wir davon ausgegangen, dass es sich bei den Anregungspulsen stets um perfekte 90° bzw. 180° Pulse gehandelt hat. Dies ist wurde von uns durch eine vorherige Justage sichergestellt, die jedoch einem Fehler unterliegt. Falsch justierte Pulse könnten zu scheinbar längeren bzw. kürzeren Relaxationszeiten führen.

Der Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Messung der Relaxationszeit T_2 zeigt, dass uns zumindest bei der Untersuchung der 0.05 mol. Probe ein Fehler unterlaufen ist. Möglicherweise wurde auf dem Oszilloskop noch ein Teil des Anregungspulses (Carr-Purcell-Methode) aufgezeichnet, der die Messwerte verfälscht hat. Insgesamt ist jedoch davon auszugehen, dass die Carr-Purcell-Methode auf Grund der höheren Anzahl von Messpunkten eine bessere Genauigkeit ermöglicht.

Die Länge der Relaxationszeiten hat ebenfalls, wie erwartet, mit steigender CuSO_4 Konzentration abgenommen.

Literatur

- [1] FARRAR, Thomas C. ; BECKER, Edwin D.: *Pulse and Fourier Transform NMR*. Academic Press, New York, 1971