

Fortgeschrittenenpraktikum

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Standort: Physikgebäude, Raum PHY D012

Versuchsdurchführung:

- Donnerstag: 11-17 Uhr
- Freitag: 8-16 Uhr
- Im Sommersemester können die Anfangszeiten abweichen. Bitte informieren Sie sich beim Betreuer.

Ansprechpartner: Philipp Materne (PHY D202, Tel. 0351/463-37833,
E-Mail: materne@mail.zih.tu-dresden.de)

1 Versuchsziel

Ziel des Versuches ist das Kennenlernen der Nuclear Magnetic Resonance als Vertreter der "lokalen Sonden". Anhand einer Eisenpulverprobe soll ein grundlegendes Verständnis der Methode und der Umgang mit Hochfrequenztechnik und Kälteanlagen praktiziert werden.

2 Aufgabenstellung

Der Versuch gliedert sich in folgende Teilversuche:

- 1) Präparation eines Hochfrequenzschwingkreises und Einbau der Eisenpulverprobe in den Kryostaten.
- 2) Auffinden der Kernspinresonanz durch Variation der NMR-Pulsfrequenz und Aufnahme eines Spektrums des ^{57}Fe Kernspinensembles. Berechnung des lokalen Magnetfeldes am Sondenort.
- 3) Optimierung der Pulssequenz durch Aufnahme einer Drehwinkelkurve.

- 4) Bestimmung der Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstanten T_2 und T_1 .

3 Das Kernspinensemble und der Kernzeemaneffekt

Die Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Kernes $\vec{\mu}$ mit einem magnetischem Feld \vec{B} wird durch den Hamiltonian

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu}\vec{B} = -\gamma\vec{I}\vec{B}$$

beschrieben. Dabei ist $\gamma = g\frac{\mu_N}{\hbar}$ das gyromagnetische Verhältnis, μ_N das Kernmagneton und g der Landé-Faktor. Unter der Annahme von $\vec{B} = B_z\vec{e}_z$ lassen sich die Energieeigenwerte berechnen:

$$\langle\mathcal{H}_Z\rangle = E_Z = -\gamma B_z\hbar m.$$

Das Magnetfeld hebt also die Entartung der m -Unterzustände auf und spaltet sie in $[2I + 1]$ äquidistante Unterzustände auf, was für den Fall von ^{57}Fe in Abbildung 1 dargestellt ist.

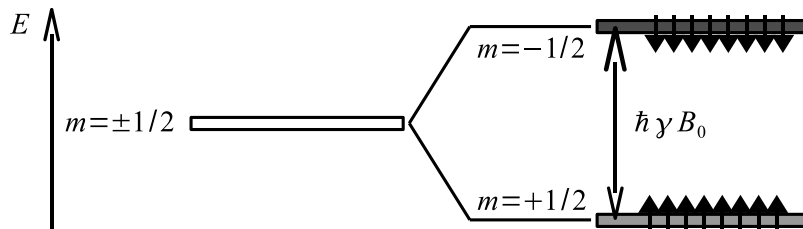


Abbildung 1: Der Kernzeemaneffekt für $I = \frac{1}{2}$. Die im Nullfeld entarteten Niveaus der magnetischen Quantenzahl m spalten im externen Magnetfeld B_z auf.

Im thermischen Gleichgewicht sind die Unterniveaus gemäß der Boltzmann-Statistik besetzt:

$$N(E_Z) \propto e^{-\frac{E_Z}{k_B T}}.$$

Betrachtet man die Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$, so haben diese eine Energie von $\Delta E = \hbar\gamma B_z$. Dieser Zeemanenergie lässt sich eine Übergangsfrequenz

$$\omega_L = \gamma B_z$$

zuordnen.

4 Der 90° Puls und der freie Induktionszerfall

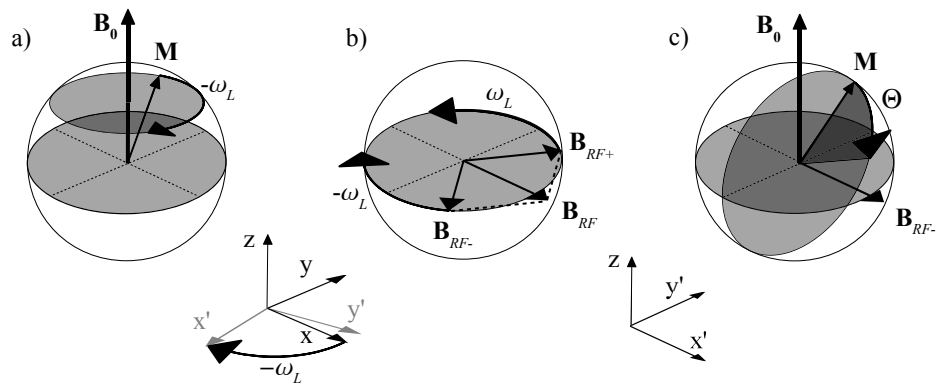


Abbildung 2: a) Die Kernmagnetisierung \vec{M} präzediert um das äußere Magnetfeld B_z mit der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\Omega}_L = -\gamma B_z \vec{e}_z$ im Laborsystem. b) Das Hochfrequenzfeld B_{RF} kann in die Komponenten B_{RF+} und B_{RF-} zerlegt werden. c) Im mitbewegten Koordinatensystem präzediert \vec{M} um B_{RF-}

Da die Kernzustände gemäß der Boltzmann-Statistik besetzt sind, folgt im äußeren Magnetfeld B_z eine effektive Magnetisierung \vec{M} des paramagnetischen Kernspinensembles. Für beliebige Richtungen von \vec{M} und B_z gilt für diese die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times B_z \vec{e}_z.$$

Die Kernmagnetisierung rotiert also im Laborsystem mit der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\Omega}_L = -\gamma B_z \vec{e}_z$ um die Achse des Magnetfeldes. In einer skalaren Schreibweise entspricht dies einer Winkelgeschwindigkeit $-\omega_L$.

Im nächsten Schritt soll nun ein kleines magnetisches Wechselfeld $B_{RF}(t)$ hinzugefügt werden. Der Index RF steht dabei für "Radio Frequency", da der

Vorzeichenwechsel gewöhnlich im MHz-Bereich stattfindet. Denken wir uns dieses Feldes als entlang der x -Richtung alternierend, können wir es, bis auf eine Phase, als $B_{RF}(t) = B_{RF} \sin(\omega t)$ beschreiben. Die Bewegungsgleichung der Kernmagnetisierung lautet dann:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \begin{pmatrix} B_{RF} \sin(\omega t) \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}.$$

Das magnetische Wechselfeld lässt sich in zwei zirkular polarisierte Anteile B_{RF+} und B_{RF-} zerlegen. Der Anteil B_{RF-} rotiert dabei mit der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\Omega}$ bzw $-\omega$ in Richtung der Kernmagnetisierung, B_{RF+} entgegen dieser im Laborsystem in der x - y -Ebene. Im weiteren soll nur noch der Resonanzfall $\omega = \omega_L$ betrachtet werden.

In einem mitbewegten Koordinatensystem S' , welches sich mit der Winkelgeschwindigkeit $-\omega_L$ in der x - y -Ebene dreht, sind die Komponenten des Kernmagnetisierungsvektors unter dem alleinigen Einfluss des externen Feldes B_z zeitunabhängig. Ebenso lässt sich B_{RF-} in S' zeitunabhängig schreiben: $\vec{B}'_{RF-} = \frac{1}{2}(B_{RF}, 0, 0)^T$. Der Anteil \vec{B}'_{RF+} rotiert in S' mit der doppelten Larmorfrequenz und kann vernachlässigt werden. Als effektive Bewegungsgleichung gilt nun in S' :

$$\frac{d\vec{M}'}{dt} = \gamma \vec{M}' \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} B_{RF} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Die Kernmagnetisierung lässt sich also durch ein Hochfrequenzfeld im Resonanzfall auslenken. Für den Auslenkwinkel gilt: $\alpha = \gamma t B_{RF}$. t ist dabei die Zeit, die das Hochfrequenzfeld eingestrahlt wird.

Wird der Kernmagnetisierungsvektor durch einen Hochfrequenzpuls aus der Gleichgewichtslage ($\vec{M} \parallel B_z \vec{e}_z$) in die x - y -Ebene gedreht, so induziert der rotierende Magnetisierungsvektor im Laborsystem eine Wechselspannung U_{ind} mit der Frequenz γB_z in der Hochfrequenzspule. Durch Dephasieren des Ensembles klingt diese Spannung ab. Dies ist der sogenannte free induction decay (FID).

5 Das Hahn-Spinecho

Von besonderem Interesse sind in der NMR Auslenkungswinkel der Kernmagnetisierung von 90° und 180° . Wird der Magnetisierungsvektor aus dem

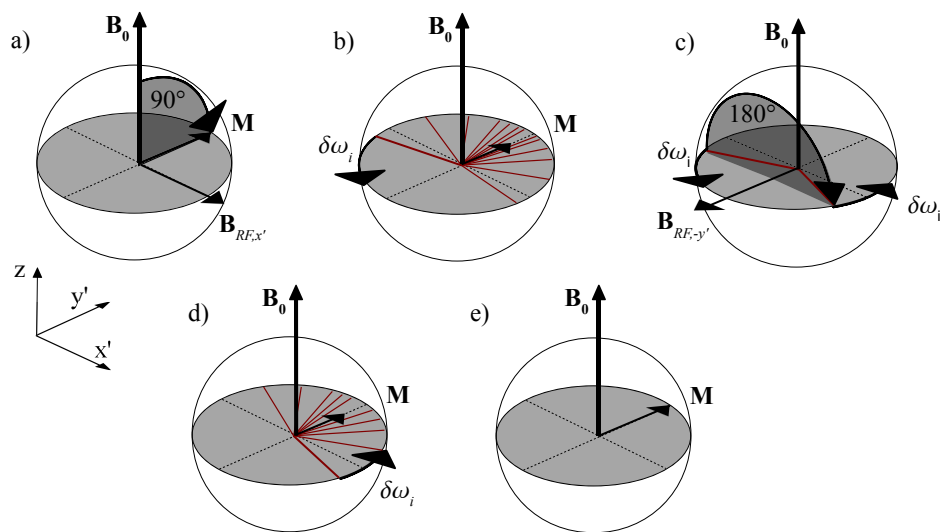


Abbildung 3: a) Die Kernmagnetisierung wurde durch einen 90° Puls aus dem Gleichgewicht in die x - y -Ebene gedreht. b) Das Kernspinnensemble dephasiert und damit die Kernmagnetisierung. c) Durch einen 180° Puls werden die einzelnen Momente nach einer Zeit τ um die y' -Achse gedreht. d), e) Nach einer weiteren Dauer τ wird das Kernspinnensemble wieder rephasieren und dabei das Spinecho erzeugen.

Gleichgewicht ($\vec{M} \parallel B_z \vec{e}_z$) um 90° gedreht, so befindet er sich in der x - y -Ebene ($\vec{M} \perp B_z \vec{e}_z$). Nicht jeder Kernspin wird nun seine Präzession im exakt gleichen Feld vollführen. Durch Inhomogenitäten des Feldes präzedieren einige Kernmomente schneller/langsamer. Für das mitbewegte Koordinatensystem S' ist die Situation in Abbildung 3 skizziert. Der Magnetisierungsvektor dephasiert. Legt man nun nach einer Zeit τ einen Hochfrequenzpuls, welcher der Dauer eines 180° Pulses entspricht an, so kann das Spinensemble refokussiert werden. Der 180° -Puls soll dabei die Momente um die y' -Achse drehen. Die Winkelgeschwindigkeiten der einzelnen Momente bleiben erhalten, da sie sich weiterhin im selben lokalen Feld befinden, laufen jetzt jedoch in Richtung der ursprünglichen Magnetisierung aufeinander zu. Nach einer Zeit τ , die derjenigen zwischen 90° - und 180° -Puls entspricht, entsteht das Echo. Abbildung 4 skizziert den Verlauf der verschiedenen Komponenten der Kernmagnetisierung im mitbewegten Koordinatensystem während einer Hahn-Spinocho Sequenz. In einem Echoexperiment kann nicht die gesamte Polarisierung wiederhergestellt werden. Irreversible Prozesse während der De- und Refokussierung verhindern dies. Die wiederhergestellte Kernmagnetisierung folgt dabei dem Zeitverhalten:

$$M_{Echo} = M_{Sat} \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_2}}.$$

Der Zerfall der reversiblen Kernmagnetisierung wird als Spin-Spin- oder T_2 -Relaxation bezeichnet. Da die in der Hochfrequenzspule induzierte Spannung proportional zu M_{Echo} ist, kann T_2 durch eine Folge von Spinocho Experimenten mit variablem τ bestimmt werden.

6 Die Spin-Gitter-Relaxation

Das Kernspinensemble ist durch Wechselwirkung an ein thermisches Bad an seine Umgebung gekoppelt. Im Gleichgewichtszustand hat der Magnetisierungsvektor für $\vec{M}_0 \parallel B_z \vec{e}_z$ die geringste Energie. Er wird also aus allen Nichtgleichgewichtszuständen dahin relaxieren wollen. Zerlegt man \vec{M} in eine Komponente $M_z \parallel B_z \vec{e}_z$ und eine Komponente $M_{x-y} \perp B_z \vec{e}_z$, so ist die potentielle Energie allein durch die Komponente M_z bestimmt. Da eine Änderung von M_z eine Änderung in der potentiellen Energie erfordert, wird die Relaxation dieser Komponente durch andere Prozesse beschrieben werden als die der transversalen Komponente. Fügt man diese Überlegungen zu der

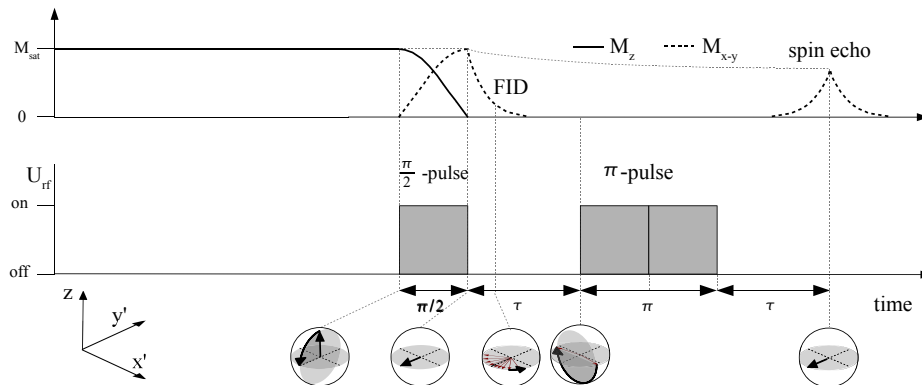


Abbildung 4: Skizziert sind die longitudinale (M_z) und die transversale Komponente (M_{x-y}) der Kernspinnmagnetisierung während einer Hahn-Spin-Echo Pulssequenz. Während eines 90° Pulses wird die Magnetisierung in die $x-y$ -Ebene gedreht, es folgt ein FID. Nach der Zeit τ folgt der 180° Puls, nach dem die Kernmomente wieder aufeinander zulaufen. Nach einer Zeit 2τ kann das Spinecho eine Spannung in der Hochfrequenzspule induzieren.

Bewegungsgleichung von \vec{M} hinzu, so ergeben sich die Bloch-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_z)_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_z)_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_z)_z - \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{aligned}$$

T_1 ist die Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation. Man spricht von Spin-Gitter-Relaxation, da Energie an das Gitter abgegeben wird.

Beobachtet man das Spinecho einer Hahn-Sequenz, so ist das Meßsignal proportional zur Kernmagnetisierung kurz vor der Sequenz. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten T_1 zerstört ein 90° Puls zuerst die Sättigungsmagnetisierung. Nach einer Zeit Δt hat sich dann ein Teil der Kernspinnpolarisation wiederaufgebaut. Mit einer Hahnsequenz kann dann eine dazu proportionale Größe gemessen werden. Das Zeitverhalten folgt der Gleichung

$$M_{Echo}(\Delta t) \propto M_{Sat} \left[1 - e^{-\frac{\Delta t}{T_1}} \right].$$

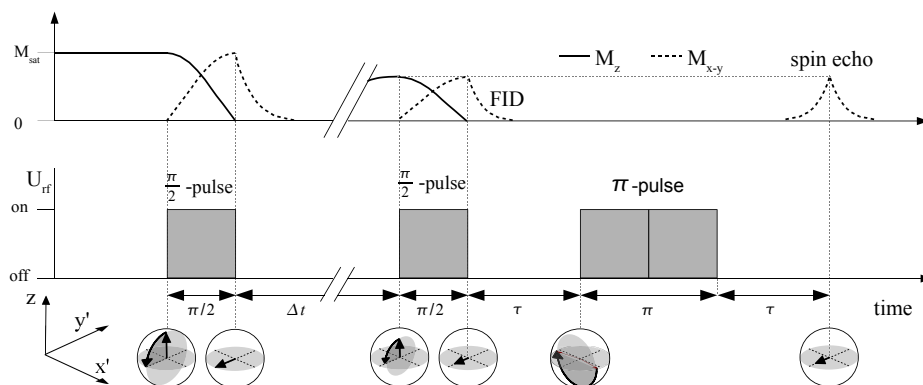


Abbildung 5: Skizziert sind die longitudinale (M_z) und die transversale Komponente (M_{x-y}) der Kernspinnmagnetisierung während einer Hahn-Spin-Echo Pulssequenz. Während eines 90° -Pulses wird die Magnetisierung in die x - y -Ebene gedreht, es folgt ein FID, wo die Magnetisierung relaxiert. Nach der Zeit Δt folgt ein weiterer 90° -Puls, welche die aktuelle Magnetisierung $M'_z < M_z$ in die x - y -Ebene dreht. Nach der Zeit τ der 180° Puls, nach dem die Kernmomente wieder aufeinander zulaufen. Nach einer Zeit 2τ kann das Spinecho eine Spannung in der Hochfrequenzspule induzieren.

Wieder kann durch Variation einer Zeitkonstanten im Experiment die Relaxationskonstante bestimmt werden. Der Verlauf der Magnetisierungskomponenten während einer T_1 -Pulssequenz ist in Abbildung 5 skizziert.

7 Vorbereitung

In Vorbereitung des Versuches sollten folgende Themen wiederholt bzw. kurz erarbeitet werden:

- Hyperfeinwechselwirkung
- Schwingkreis

Dazu wird folgende Literatur empfohlen:

G. Schatz/A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik, Teubner, 1997
(hervorragend geeignet als Vorbereitung auf diesen Versuch)

C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer Series *(wesentlich theoretischer und tiefergehend als der Schatz/Weidinger - für erweitertes Interesse geeignet)*