

Protokoll: Kernspinresonanz -Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

24. November 2015

Betreuer: Carsten Killer
Versuchsdatum: 20.11.2015

Note:

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	2
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Kernspin in einem externen Magnetfeld	3
2.2	Messmethoden	5
3	Durchführung	7
4	Auswertung	8
5	Anhang	9

1 Motivation

Die bildgebende Magnetresonanztomografie ist eines der wichtigsten und fortschrittlichsten medizinischen Verfahren zur nicht-invasiven Untersuchung des menschlichen Körpers. Die physikalische Grundlage dahinter geht auf die Entdeckung von Spin-Echos im Antwortspektrum einer Probe in einem externen, modulierten Magnetfeld durch E. L. Hahn [1] zurück. In diesem Versuch sollen einmal die wichtigsten Verfahren zur Kernspin-Resonanz-Spektroskopie nachvollzogen und selbst angewendet werden.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Kernspin in einem externen Magnetfeld

Der Spin ist eine rein quantenmechanische Größe von Elementarteilchen. Im klassischen Sinne lässt sich dieser als der Eigendrehimpuls um den eigenen Schwerpunkt mit Variabler Drehachse aber fester Frequenz veranschaulichen, wobei dies nicht als Analogon zu den Formulierungen aus der Quantenphysik verstanden werden kann. Ebenso wie der Gesamtspin der Elektronenhülle \vec{S} , mit Quantenzahl $\hbar s_z = (\vec{S})_z$ und dessen Betragsquadrat (e.g. Energieaufspaltung) $\vec{S}^2 = \hbar^2 S(S+2)$, kann eine analoge Größe für das System der Nuklei im Atomkern definiert werden. Dieser Kern-Gesamtspin \vec{I} erfüllt alle Eigenschaften eines Operators, welcher Drehung ausführt/symbolisiert - damit sind die verschiedenen Kommutatoren, Eigenwertgleichungen und quantenmechanischen Regeln gemeint.

Die unterschiedlichen Arten der ug-,gu-,uu-Kerne - Zahl der Neutronen und Protonen - können ganz- oder halbzahlgigen Gesamtspin haben. Kerne mit geraden n - und p -Zahlen haben auf Grund der anti-parallelen Anordnung $\vec{I}^2 = 0$. Die Multiplizität des Spin-Zustandes eines Kernes kann mit Hilfe der z -Komponente $I_z = m_I \hbar$ - wegen der nicht gleichzeitig messbaren Komponenten beliebig festgelegt - zu $2I + 1$ ermittelt werden. Für das in diesem Versuch betrachtete Wasserstoff-Atom kann die magnetischen Spinquantenzahlen $m_I = \pm 1/2$ haben.

Eine rotierende/gyrierende Ladung besitzt ein magnetisches Moment. Für den Kern gilt Gleichung 1 mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ , dem Kernmagneton μ_K und dem Kern-Landé-Faktor g_I .

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

Ein äußeres Magnetfeld richtet diese magnetische Moment entlang seiner Feldlinien aus. Daraus folgt eine zusätzliche potentielle Energie des Teilchens V_{mag} in diesem Feld. Sei o.B.d.A. das homogene, stationäre Magnetfeld in (der) z -Richtung \vec{B}_0 zusammen mit dem Spin des Kernes, so ergibt sich Gleichung 2. Die resultierende *Zeemanaufspaltung* der Energieniveaus kann bspw. durch ein Photon mit der Frequenz ω_0 aufgebracht werden. Die Resonanz des Kernspins in externen Feldern liegt demnach genau bei diesem ω_0 .

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \vec{B}_0 = -g_I \mu_K \hbar m_I B_0 \quad (2)$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3)$$

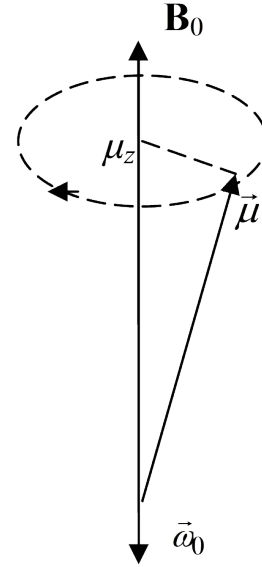


Abb. 1: Präzession eines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ in einem externen Feld \vec{B}_0 . [2]

Da nun bekannt ist, dass die Spin-Niveaus nicht zusammenfallen, sondern aufspalten, kann im thermischen Gleichgewicht eine *boltzmannartige* Verteilung des Besetzungsverhältnisses von *spin-up* und *spin-down* mit Gleichung 4 angeführt werden. Dabei ist die niederenergetische Besetzung immer größer als die des höheren Niveaus.

Die kollektive Ausrichtung der Spins im Magnetfeld erzeugt die Magnetisierung M_z . Da das „umdrehen“ der einzelnen Spin-Richtungen - explizit die Drehachsen - im Magnetfeld einem statischen Prozess gleicht, gilt Gleichung 5 für die Magnetisierung zum Zeitpunkt t . Darin steht T_1 für die sog. **Spin-Gitter-Relaxationszeit**: nach dieser Zeit ist die anfänglich beliebige Spin-Anordnung im Magnetfeld auf das $(1 - 1/e)$ -fache der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 angestiegen.

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \quad (4)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} = \frac{(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})\frac{\mu^2 B_0}{k_B T} - (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mu}{T_1} \quad (5)$$

Der Differentialgleichung Gleichung 5 genügt die Funktion aus Gleichung 6 der Magnetisierung in einem externen, homogenen und stationären Magnetfeld zu einer Zeit t nach dem Einschalten. Insbesondere ist zu beachten, dass die rein „thermische“ Magnetisierung in Magnetfeld-Richtung ohne äußeres Feld M_0 entspricht. In x- bzw. y-Richtung verschwindet diese hingegen.

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(t=0) - M_0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (6)$$

Äquivalent kann man ähnlich Überlegungen für die anderen Koordinatenrichtungen anführen: aufgrund des Drehmoments $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$ auf das magnetische Moment durch das äußere Feld führen die Achsen der Spin-Bewegungen eine Präzession mit der Resonanzfrequenz ω_0 aus. Dies ermöglicht es durch Überlagerung eines zirkular-polarisierten Magnetfeldes mit dem stationären eine, in geeigneter Phasenrelation zueinander stehende kollektive Spin-Präzession in die xy-Ebene hinein zu erwirken. Für eine kurze Zeit nach dem Abschalten dieses 'drehenden' Magnetfeld-Pulses existiert eine nicht-verschwindende x- bzw. y-Magnetisierung, welche unter dem Einfluss des weiterhin vorliegenden stationären \vec{B}_0 wieder relaxiert. Es gilt ein ähnlicher Zusammenhang wie zuvor (Gleichung 5), nur charakterisiert sich dieser Vorgang in Gleichung 7 über die **Spin-Spin-Relaxationszeit** T_2 .

$$M_x(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{und} \quad M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (7)$$

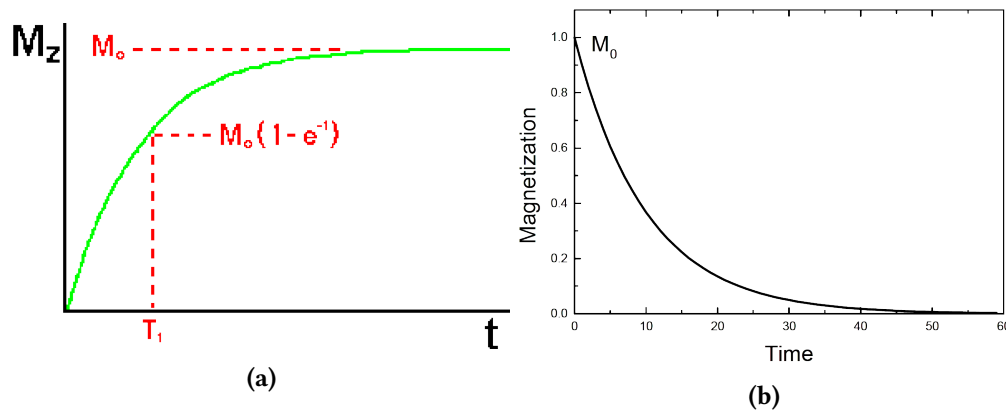


Abb. 2: Verlauf der Magnetisierung bei Einschalten in z-Richtung (Abbildung 2a) und nach Ausschalten (Abbildung 2b) eines externen Magnetfeldes; beliebige Probe. [3]

2.2 Messmethoden

Im Allgemeinen verwendet man 2 Verfahren, um die materialspezifischen Größen T_1 und T_2 zu bestimmen. Insbesondere sind diese Eigenschaften/daraus folgende Charakteristika zentraler Punkt der vielen Anwendungsbeispiele der Kernspinresonanz.

Inversion-Recovery-Verfahren Zuerst wird über einen zirkular polarisierten Magnetfeld-Puls der Frequenz ω_0 die in +z-Richtung orientierte Magnetisierung umgedreht. Am Ende der Puls-Dauer steht diese somit in -z-Richtung; man bezeichnet eine solche Manipulation demnach als 180° -Puls. Nach einer pulsfreien Zeit τ gibt man einen 90° -Signal ein. Die Spins, welche sich während der Wartezeit τ schon wieder in +z-Richtung umorientiert hatten, erzeugen nun eine endliche Magnetisierung in der xy-Ebene. Man „checkt“ quasi, welche z-Magnetisierung nach τ vorliegt. Variiert man diese Wartezeit, so kann man die gesamte Spin-Korrelation und dessen Relaxation vermessen. Zu erwarten ist der Verlauf von Gleichung 5 bzw. Abbildung 2b, wobei man nach der Größe T_1 sucht.

Spin-Echo-Verfahren Auf Grund von thermischen Prozessen und Inhomogenitäten in externen Feldern und der Substanz selbst 'klappen' nicht alle Spins gleichermaßen hin und her, weswegen sie nicht als in-Phase während einer Messung angenommen werden können. Die Abbildung 3 macht den Sachverhalt der Spin-Echo-Methode sehr anschaulich.

Nach einem 90° -Puls (oder auch $\pi/2$) liegt der Magnetisierungs-Vektor in der xy-Ebene. Die auseinander gedrifteten Spins werden anschließend nach einer Wartezeit τ mit einem 180° -Signal (π) umgedreht und wieder *fokussiert*. Die Magnetisierung steigt erneut an, wenn sich die gesammelten Spins in Ausgangsrichtung des stationären Magnetfeldes befinden. Dieses *Echo* der Magnetisierung ist nach der Spin-Spin-Relaxationszeit $2\tau = T_2$ zu beobachten.

Sind die Einflüssen von Störungen groß bzw. schnell gegen die Spin-Spin-Relaxation,

so kommt es zu keinem kollektiven Echo. Die Zeit T_2 kann nicht angemessen bestimmt werden. Die Verfahren nach *Carr-Purcell* und *Meibomm-Gill* umgehen diese Problematik, indem beide eine Sequenz von 180° -Pulsen verwenden (siehe Abschnitt 4).

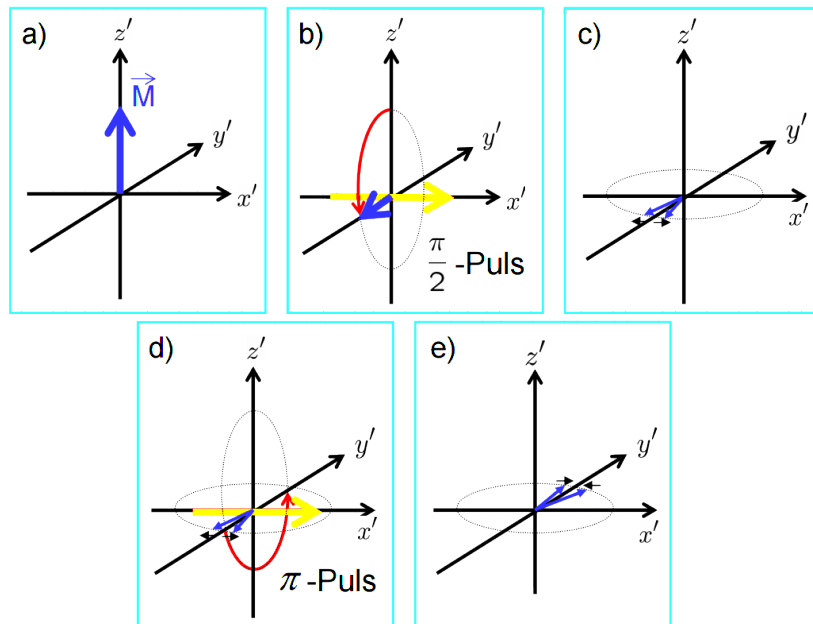


Abb. 3: Verlauf der Spin-Echo-Methode . **a)**: Ausgangssituation. **b)**: ein 90° -Puls bringt die Spins in die xy -Ebene. Eine Störung (gelb) verursacht das aus-der-Phase-Laufen in **c)**. Die Nettomagnetisierung verschmiert. **d)**: ein 180° -Signal führt die präzidierenden Spin-Anteile zusammen. Nach der Zeit 2τ beobachtet man das Spin-Spin-Relaxations-Echo.[4]

3 Durchführung

Der Versuchsaufbau mit **TeachSpin**-Magnetfeldgenerator, Oszilloskop, Feldgradient-Controller und Steuereinheit des Generators zeigt ???. Die Inbetriebnahme und Kalibrierung des Experiments erfolgte nach [2]. Dabei galt es, die Resonanzfrequenz des Wasserstoffatomkerns (Protonen) möglichst genau einzustellen. Die Messmethode selbst geht hauptsächlich auf die Messung eines, durch die veränderliche Magnetisierung der Probe hervorgerufenen Induktionsstromes zurück.

Anschließend wurden mit Hilfe des Oszilloskops für die drei Proben Wasser, Alkohol und Feinmechanik-Öl anhand des *free induction decay* die Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten abgeschätzt. Über die Variation der Puls-Länge wird hierbei ein maximales Signal gesucht. Die ermittelten Größen benutzt man in den Verfahren aus Unterabschnitt 2.2 für alle Substanzen, woraus in Abschnitt 4 die Materialgrößen T_1 und T_2 bestimmt werden können.



Abb. 4: Versuchsaufbau nach [4] bzw. [2] mit Magnetfeldgenerator, Oszilloskop, Feldgradient-Controller und Steuereinheit.

4 Auswertung

5 Anhang

Literatur

- [1] E. L. Hahn. Spin echoes. *Physical Review, Volume 80 Number 4*. 2
- [2] Praktikumsanleitung Praktikum für Fortgeschrittene. Versuch 05: Kernspinresonanz-spektroskopie. *Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Physik*. 3, 7
- [3] TeachSpin. Geräteanleitung eines teachspin kernspinresonanz-spektroskopie aufbaus. Kapitel I.Introduction, Abschnitt B.2 Theory, Rev.1.1 4/09. 5
- [4] Institut für Physik RWTH Aachen. Versuchsanleitung physikalisches praktikum zu nmr. zu finden unter <http://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/NMRscript.pdf>. 6, 7