

VERSUCH NUMMER

TITEL

AUTOR A

authorA@udo.edu

AUTOR B

authorB@udo.edu

Durchführung: DATUM

Abgabe: DATUM

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Magnetisierung einer Probe	3
2.2	Hochfrequent-Einstrahlungsvorgänge	4
2.3	Der freie Induktionszerfall	5
2.4	Das Spin-Echo-Verfahren	6
2.5	Die Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode	6
2.6	Spinrelaxation einer flüssigen Probe	7
2.7	Bestimmung der Relaxationszeit T_1	8
3	Durchführung	9
4	Auswertung	9
4.1	Justage der Apparatur	9
5	Diskussion	9

1 Zielsetzung

Ziel des Versuches ist die Bestimmung der Diffusionskonstante von Wasser. Diese wird mittels gepulster *Kernspinresonanz* (NMR) ermittelt, indem also der zeitliche Verlauf einer Magnetisierung der Probe unter Einstrahlung eines Hochfrequenzfeldes untersucht wird. Dabei treten Relaxationsprozesse auf, die unter Verwendung zweier Relaxationszeiten charakterisiert werden.

2 Theorie

2.1 Magnetisierung einer Probe

Im Folgenden wird die Magnetisierung einer Probe erläutert, die im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung steht. Anschließend wird auf die Larmor-Präzession näher eingegangen.

Beim Anlegen eines externen Magnetfelds $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_B$ eines ansonsten feldfreien Raums spalten die Kernspinzustände der Probe in $2S + 1$ Unterniveaus auf. Dabei zeige das Magnetfeld in z -Richtung und S bezeichne die Spinquantenzahl der Zustände, die mittels der Orientierungsquantenzahl m unterschieden werden. Im thermischen Gleichgewicht sind die Zustände nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung und damit ungleichmäßig besetzt. Aufgrund der Orientierung der einzelnen Spins ergibt sich daraus eine Kernspinpolarisation $\langle S_z \rangle$. Bei der Betrachtung von Protonen mit $S = 1/2$ und der Abschätzung $m\gamma B_0 \ll k_B T$ ergibt sich in linearer Näherung

$$\langle I_z \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \frac{\gamma B_0}{k_B T}.$$

Dabei bezeichnet γ das gyromagnetische Verhältnis des Kernels, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Aufgrund der Verknüpfung der Kernspinpolarisationen der Kerne mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_S$ folgt aus der ungleichmäßigen Besetzung eine makroskopische Magnetisierung \vec{M}_0 , deren Erwartungswert in Richtung des äußeren Feldes

$$M_0 = \frac{1}{4} \mu_0 \gamma^2 \frac{\hbar^2}{k_B} N \frac{B_0}{T}$$

beträgt. Dabei bezeichnet μ_0 die Permeabilität des Vakuums und N die Anzahl der Momente pro Volumeneinheit.

Für die NMR-Spektroskopie ist interessant, wie sich die Magnetisierung \vec{M} der Probe nach einer Auslenkung aus der Gleichgewichtslage \vec{M}_0 zeitlich entwickelt. Aufgrund der großen Anzahl von Einzelmomenten (N in Größenordnung $10^{28}/\text{m}^3$) lässt sich diese Entwicklung klassisch behandeln. Auf die Magnetisierung der Probe wirkt im externen Magnetfeld ein Drehmoment $\sim \vec{M} \times \vec{B}$, welches zu einer Präzessionsbewegung der Magnetisierung um die Achse des Magnetfelds führt. Diese Präzession wird Larmor-Präzession und die zugehörige Kreisfrequenz

$$\omega_L = \gamma B_0 \tag{1}$$

wird Larmor-Frequenz genannt.

Neben der Präzession um das externe Magnetfeld treten Relaxationseffekte auf. Wird die Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage \vec{M}_0 entfernt, strebt sie nach dem Verschwinden der auslösenden Störung wieder zu dieser zurück. Diese Relaxationseffekte können durch zwei Zeitkonstanten T_1 und T_2 charakterisiert werden. Beschrieben wird dieser Vorgang mit den Differentialgleichungen

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

Dabei bezeichnet die Zeitkonstante T_1 die sogenannte longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit parallel zur Richtung des externen magnetischen Feldes. Sie charakterisiert die Zeit, in welcher Energie zwischen dem Kernspinsystem und Gitterschwingungen ausgetauscht wird. Auch bei flüssigen Proben wird diese Bezeichnung beibehalten. Die Größe T_2 beschreibt die transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit senkrecht zur Richtung des externen magnetischen Feldes. Sie beschreibt die Abnahme der Magnetisierung senkrecht zu \vec{B} durch Wechselwirkungen der Spins mit ihren nächsten Nachbarn.

Werden die Relaxationseffekte und Präzession zusammengefasst, ergeben sich die sogenannten Blochschen Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2},\end{aligned}\tag{2}$$

welche die zeitliche Entwicklung der Probenmagnetisierung beschreiben.

2.2 Hochfrequent-Einstrahlungsvorgänge

Als Auslenkung der Probenmagnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage wird ein Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} der Form

$$\vec{B}_{\text{HF}} = 2\vec{B}_1 \cos(\omega t) \quad (\text{mit } \vec{B}_1 \perp \vec{e}_B)$$

verwendet. ein Hochfrequenzfeld \vec{B}_{HF} senkrecht zu \vec{e}_B verwendet. Es kann als Überlagerung zweier zirkular polarisierten Felder der Frequenzen $+\omega$ und $-\omega$ aufgefasst werden. Liegt $+\omega$ in der Nähe der Larmor-Frequenz ω_L , lässt sich das Feld zu $-\omega$ vernachlässigen. Das Hochfrequenzfeld lässt sich somit durch

$$B_x = B_1 \cos(\omega t) \quad B_y = B_1 \sin(\omega t)$$

darstellen. Zur Lösung der Differentialgleichungen (2) wird in ein Koordinatensystem transformiert, das mit der Frequenz ω um \vec{B}_0 rotiert. Im neuen System $\{x', y', z'\}$ ist \vec{B}_{HF} zwar konstant (o.B.d.A. in x' -Richtung), jedoch sind die Einheitsvektoren zeitabhängig, sodass die Differentialgleichung zur Präzession die Gestalt

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{ges}}) - \vec{\omega} \times \vec{M}$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}}{dt} &= \gamma \left[\vec{M} \times \left(\vec{B}_{\text{ges}} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right] \\ \frac{d\vec{M}}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}}) \end{aligned}$$

mit einem eingeführten effektivem Magnetfeld

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

hat. Dies entspricht einer Präzession von \vec{M} um \vec{B}_{eff} , was eine Änderung der z -Komponente von \vec{M} bedeutet. Für $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$ präzediert die Magnetisierung um \vec{B}_1 mit $\angle(\vec{M}, \vec{B}_1) = 90^\circ$. Wird das Hochfrequenzfeld für die Zeit

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (\text{mit } \Delta t_{90} \ll T_1, T_2) \quad (3)$$

eingeschaltet, dreht sich die Magnetisierung aus der z -Richtung in die y -Richtung. Ebenso lässt sich ein 180° -Puls realisieren, der die Magnetisierung in die negative z -Richtung dreht. Im Folgenden werden verschiedene Methoden beschrieben, um die Relaxationszeiten T_1 und T_2 mit einer Kombination der eben erläuterten Pulsen zu bestimmen.

2.3 Der freie Induktionszerfall

Wird die Magnetisierung der Probe wie im vorherigen Abschnitt beschrieben um 90° aus der \vec{B}_0 -Richtung gedreht, präzediert sie in der Ebene senkrecht zu \vec{B}_0 und relaxiert im Laufe der Zeit wieder in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Dieser Vorgang wird *freier Induktionszerfall* (FID) genannt.

Die Relaxation bzw. der Zerfall dieser transversalen Magnetisierung hat zwei Ursachen, welche beide eine Variation des statischen Feldes \vec{B}_0 innerhalb der Probe bewirken. Zum einen ist bei einer realen Apparatur ein erzeugtes statisches Magnetfeld zwangsweise inhomogen. Zum anderen wirken weitere Felder auf die einzelnen Kernspins, die z.B. aus den Dipolfeldern der nächsten Nachbarn resultieren oder von den Spins der Elektronenhülle resultieren. Aufgrund dieser Verteilung des statischen Magnetfeldes \vec{B}_0 existiert eine Verteilung der Larmorfrequenzen (1). Dies führt zu einer Dephasierung der Spins untereinander und infolge dessen zu einem Zerfall der transversalen Magnetisierung. Unter Verwendung der Relaxationszeit T_2^* nach

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B}}$$

lässt sich der Zerfall charakterisieren. Dabei entspricht T_2 der in Abschnitt 2.1 beschriebenen transversalen Relaxationszeit und $T_{\Delta B}$ einer Relaxationszeit aufgrund lokaler Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes der Größenordnung $(\gamma dG)^{-1}$ (mit Probendurchmesser d und Feldgradient G). Somit lässt sich T_2 aus dem FID bestimmen, solange $T_2 \ll T_{\Delta B}$ gilt.

2.4 Das Spin-Echo-Verfahren

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Inhomogenität des Magnetfeldes kann mit Hilfe des *Spin-Echo-Verfahrens* (SEV) als Störeffekt korrigiert werden. Es zeige \vec{B}_0 o.B.d.A. in z -Richtung. Dann drehe ein hochfrequenter 90° -Puls die Magnetisierung in die \vec{y}' -Richtung des rotierenden Koordinatensystems wie in Abbildung ?? a) dargestellt. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben dephasieren die einzelnen Spins aufgrund der Inhomogenität des statischen Magnetfeldes. Im rotierenden Koordinatensystem rotieren die Spins mit größerer Larmorfrequenz als das System im Uhrzeigersinn und die Spins mit kleinerer Larmorfrequenz in die andere Richtung. Dies ist durch zwei Zeiger in Abbildung ?? b) angedeutet. Nach der Zeit $T_{\Delta B}$ ist praktisch keine transversale Magnetisierung messbar. Aus diesem Grund wird nach einer einstellbaren Zeit τ ein 180° -Puls auf die Probe gegeben, welcher die Spins wieder in die $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene dreht, wie in Abbildung ?? c) dargestellt. Aufgrund dieser Drehung laufen die Spins nun in der selben Geschwindigkeit aufeinander zu, mit der sie zuvor dephasiert sind. So lässt sich nach der Zeit 2τ eine transversale Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung messen (siehe Abbildung ?? d)). Dieses Echo wird Hahn-Echo genannt. In Abbildung ?? ist der gesamte erwartete Signalverlauf dargestellt. Da die transversale Magnetisierung wie in Abschnitt 2.1 beschrieben mit der Relaxationszeit T_2 zerfällt, hat das Spin-Echo nicht die selbe Höhe wie der Eingangspuls bei $t = 0$ s. Beschrieben wird dieser irreversible Zerfall durch

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

mit den Anfangsbedingungen

$$M_x = M_z = 0 \quad \text{und} \quad M_y = M_0.$$

Diese Bedingung sind durch den Beginn des Zerfalls unmittelbar nach dem 90° -Puls motiviert und führen auf den Zusammenhang

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (4)$$

nach welchem sich aus der Höhe des Spin-Echos in Abhängigkeit der Zeit τ die Relaxationszeit T_2 bestimmen lässt.

2.5 Die Carr-Purcell und Meiboom-Gill Methode

Die *Carr-Purcell-Methode* (CPM) verwendet nach einem 90° -Puls eine Reihe von 180° -Pulsen im Abstand 2τ , die jeweils zu einer nachfolgenden Fokussierung der transversalen

Magnetisierung führen. Ein schematischer Signalverlauf ist in Abbildung ?? dargestellt. Diese Methode hat im Vergleich zum einfachen Spin-Echo (Abschnitt 2.4) den Vorteil, dass mehrere Echos pro Messung vermessen werden können. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben sinkt die Amplitude dieser Echos im Laufe der Zeit aufgrund von Relaxationsprozessen. Eine Schwierigkeit dieser Methode ist die exakte Einstellung der 180°-Pulse. Ist diese nicht gegeben, werden die einzelnen Spins nicht genau in die $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene gedreht und die gemessene Magnetisierung der $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene ist zu klein (und damit auch das erhaltene T_2), da der Fehler akkumuliert wird.

Diese Problematik wird in der *Meiboom-Gill-Methode* (MGM) umgangen. Wie bei der CPM folgen auf einen 90°-Puls mehrere 180°-Pulse. Hier wird jedoch die Schwingung in den 180°-Pulsen um 90° gegen die 90°-Pulse phasenverschoben. Folglich werden die einzelnen Spins nicht um die \vec{x}' -Achse, sondern um die \vec{y}' -Achse gedreht, da \vec{B}_1 nun in die \vec{y}' -Achse zeigt. Sind die 180°-Pulse nun nicht exakt eingestellt, wird der Fehler δ durch den darauf folgenden Puls wieder ausgeglichen. In Abbildung ?? ist dieser Ausgleichprozess schematisch dargestellt. Abbildung ?? a) zeigt zwei exemplarische Spins, die nach dem ersten 180°-Puls nicht exakt in die $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene gedreht wurden. Somit ist gemessene transversale Magnetisierung nach Abbildung ?? b) zu klein. Werden die Spins in Abbildung ?? c) bei einem zweiten 180°-Puls wiederum gedreht, so gleicht sich der Fehler wieder aus und die Refokussierung liegt wieder in der $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene. Folglich besitzen anders als bei der CPM alle Echos das selbe Vorzeichen.

2.6 Spinrelaxation einer flüssigen Probe

In einer flüssigen Probe bewegen sich die Spins aufgrund der Brownschen Molekularbewegung. Dies hat zur Folge, dass das von den Spins wahrgenommene Magnetfeld zeitlich veränderlich ist und Gleichung (4) nicht mehr anwendbar ist. Bei einer festen Probe tritt zwar auch Diffusion auf, jedoch in deutlich kleinerer Größenordnung, die vernachlässigbar ist. Eine adequate Beschreibung ist nur durch Ergänzung eines zusätzlichen Diffusionsterms zu den Blochschen Gleichungen möglich. Die Diffusionsstromdichte \vec{j} (Anzahl Teilchen, die pro Zeiteinheit eine Flächeneinheit durchqueren) ist gegeben durch

$$\vec{j} = -D \nabla \left(\frac{N}{V} \right)$$

mit der Diffusionskonstante D , der Teilchenzahl N und dem Volumen V . Mit jedem Teilchen, das das betrachtete Volumenelement verlässt und hinein kommt, ändert sich die Magnetisierung. Unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes lässt sich zeigen, dass

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \Delta M$$

gilt, wenn die Diffusionskonstante ortsunabhängig ist. In Verbindung mit den Blochschen Gleichungen gilt dann

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \underbrace{\gamma (\vec{M} \times \vec{B})}_{\text{Präzession}} - \underbrace{\frac{M_x \vec{x} + M_y \vec{y}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{z}}{T_1}}_{\text{Relaxation}} + \underbrace{(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}) D \Delta M}_{\text{Diffusion}}$$

für die Zeitentwicklung der Magnetisierung. Für das gesamte Volumen der Probe wird

$$B_z = B_0 + Gz$$

angesetzt, mit dem Feldgradienten des externen Magnetfelds G . Dieser Feldgradient sei innerhalb der Probe konstant. Unter diesen Annahmen lässt sich der Ausdruck

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_D}\right)$$

mit

$$T_D = \frac{3}{D\gamma^2 G^2 \tau^2}$$

für die y -Komponente der Magnetisierung gewinnen. Hierbei ist τ die in Abschnitt 2.5 eingeführte Zeit zwischen dem 90°- und dem 180°-Puls. Aufgrund der Diffusion ergibt sich also ein zweiter exponentieller Faktor, der zum Zerfall der Magnetisierung beiträgt. Die CPM und die MGM aus Abschnitt 2.5 können weiterhin angewandt werden, wenn T_D groß gegen T_2 ist. Des Weiteren gilt bei Betrachtung der Signalhöhe des ersten Spin-Echos

$$M_y(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{12} D\gamma^2 G^2 t^3\right) \quad (5)$$

mit $t = 2\tau$, woraus sich bei Variation von t die Diffusionskonstante ermitteln lässt.

2.7 Bestimmung der Relaxationszeit T_1

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 kann auf eine ähnliche Weise wie die transversale Relaxationszeit bestimmt werden. Ein 180°-Puls dreht alle Spins aus der \vec{z} -Richtung in die negative \vec{z} -Richtung. Im zeitlichen Verlauf relaxieren die Spins zurück in die \vec{z} -Richtung (Gleichgewichtslage). Nach der Zeit τ dreht ein 90°-Puls die verbliebene Magnetisierung der $-\vec{z}$ -Richtung in die $\vec{x}'\vec{y}'$ -Ebene. Dort präzedieren die einzelnen Spin und induzieren damit eine Spannung, die proportional zur Magnetisierung ist. Aus den Blochschen Gleichung ergibt sich mit den Anfangsbedingungen

$$M_x(0) = M_y(0) = 0 \quad \text{und} \quad M_z(0) = -M_0$$

für die Magnetisierung in \vec{z} -Richtung

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left[-\frac{\tau}{T_1}\right]\right) \quad (6)$$

durch Integration. Wird M_z für verschiedene Zeiten τ gemessen, lässt sich aus diesem Zusammenhang T_1 bestimmen.

3 Durchführung

4 Auswertung

4.1 Justage der Apperatur

Um ein möglichst homogenes Magnetfeld einzustellen werden die Shim-Parameter auf

$$x = -1,0$$

$$y = -5,0$$

$$z = 3,7$$

$$z^2 = -2,4$$

eingestellt. Die Lamor-Frequenz wird auf $\omega_L = 21,715\,85\text{ MHz}$ eingestellt.

5 Diskussion