

F61: Nuclear Magnetic Resonance

Lange Auswertung im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums*

Alexander Impertro

Timo Gierlich

11. Januar 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Theoretische Grundlagen	3
1.1	Grundlagen der NMR-Spektroskopie	3
1.2	Kalibration des Systems	4
2	Durchführung und Auswertung	5
2.1	Teil I: Relaxationszeiten	5
2.1.1	Theorie	5
2.1.2	Durchführung	7
2.2	Teil II: Chemische Verschiebung	8
2.2.1	Theorie	8
2.2.2	Durchführung	9
2.3	Teil III: Bildgebung mit NMR	10
2.3.1	Theorie	10
2.3.2	Durchführung	11
3	Zusammenfassung und Fazit	12

*Betreuer: Jeremy Wilkinson – testiert am:

Abstract: The abstract should preferentially be in English. Here we explain in a few lines (i) what was done, and (ii) what the results were.

1 Einleitung und Theoretische Grundlagen

1.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Kerne mit einem Spin J haben ein magnetisches Dipolmoment μ , welches in einem magnetischen Feld eine potentielle Energie hat.

$$\Delta E = -\vec{\mu} \circ \vec{B}_0 = -\hbar\gamma\vec{J} \quad (1)$$

Die Größe γ ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns. Damit richtet sich das Dipolmoment entweder parallel (bevorzugt), oder antiparallel zu den magnetischen Feldlinien aus. In einem makroskopischen Ensemble aus N Protonen erhalten wir damit eine messbare Magnetisierung \vec{M} .

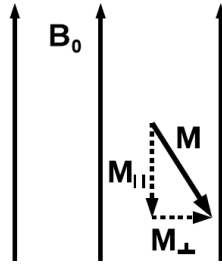


Abbildung 1: Zerlegung der Magnetisierung in Komponenten

Im Grundzustand ist die Magnetisierung parallel zu den Feldlinien, in angeregten Zuständen können wir diese in einen Anteil M_{\perp} senkrecht und $M_{||}$ parallel zu den Feldlinien aufspalten. Angeregte Zustände zerfallen dabei auf einer charakteristischen Zeitskala in den Grundzustand.

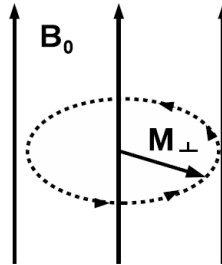


Abbildung 2: Larmor-Präzession von M_{\perp}

Die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld \vec{B}_0 und der Magnetisierung \vec{M} führt zu einem Drehmoment $\vec{\tau}$, wodurch M_{\perp} mit einer Winkelfrequenz ω_L um \vec{B}_0 präzediert. Diese sogenannte Larmorfrequenz ist gegeben durch:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2)$$

Eine bestimmte Magnetisierung kann durch Anlegen eines HF-Pulses an die Magnetisierung im Grundzustand erzeugt werden. Das zusätzliche Magnetfeld \vec{B}_1 dreht die Grundzustandsmagnetisierung während eines Zeitintervalls Δt um einen Winkel

$$\alpha = \gamma B_1 \Delta t \quad (3)$$

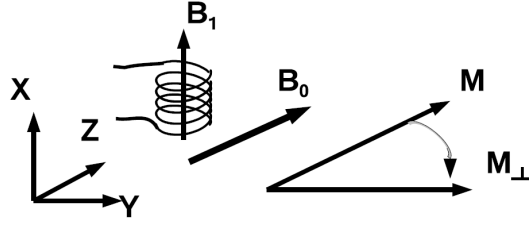


Abbildung 3: Hochfrequenzpuls zur Rotation der Magnetisierung

Ist die Zeitdauer so gewählt, dass $\alpha = 90^\circ$, wird \vec{M} in eine senkrechte Komponente M_\perp überführt (90°-Puls). Ebenfalls kann durch $\alpha = 180^\circ$ eine Magnetisierung antiparallel zu dem statischen Feld \vec{B}_0 erzeugt werden (180°-Puls).

1.2 Kalibration des Systems

An der Spule, auf die der HF-Puls gegeben wird, kann ebenfalls eine durch die präzedierende Magnetisierung hervorgerufene Induktionsspannung gemessen werden. Da dieses Signal mit der Larmorfrequenz ω_L moduliert ist, liefert eine Fouriertransformation Aufschluss über die Frequenzverteilung der Probe.

Zunächst müssen die im Gerät als PULS I und PULS II ausgezeichneten Signalformen über die Pulsdauer als 90°- bzw 180°-Puls definiert werden. In Abbildung 4 ist die Form eines solchen Pulses direkt nach dem Signalgenerator zu erkennen. Über die Potentiometer S6 und S7 ist die zeitliche Länge variierbar.

Um nun die Pulse zu kalibrieren, wird das in der Spule induzierte Signal auf dem Oszilloskop beobachtet (s. Abb. 5). PULS I entspricht genau dann einer Drehung um 90°, wenn die Anstiegsflanke des Pulses maximal steil ist, PULS II einer Drehung um 180°, wenn die Flanke möglichst flach ist.

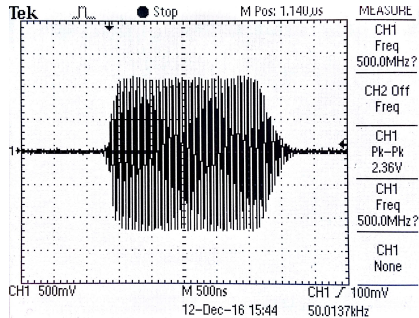


Abbildung 4: Pulsform direkt nach dem Signalgenerator.

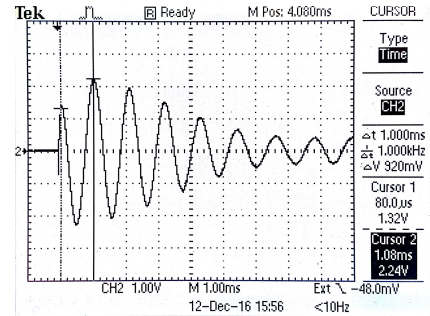


Abbildung 5: Induziertes Signal in der Spule zur Pulskalibration.

Für die Kalibration wird Probe I (Gd 1:500 in Wasser) verwendet. Die HF-Pulse sind jeweils mit einer Frequenz von $\omega_{HF} = (19.9 \pm 0.2) MHz$ moduliert. Die Arbeitsfrequenz wird nun durch Drehen der Schraube W1 auf 1kHz eingestellt. PULS I hat dann 90°-Verhalten, wenn $S6 \approx 2.0$ (Amplitude ca. 6V), PULS II 180°-Verhalten, wenn $S7 \approx 2.1$ (Amplitude ca. 7V). Über die FWHM des Pulses bestimmen wir die Pulsbreite zu:

PULS I: $t_1 = (1,41 \pm 0,10) \mu s$

PULS II: $t_2 = (2,48 \pm 0,20) \mu s$

2 Durchführung und Auswertung

2.1 Teil I: Relaxationszeiten

2.1.1 Theorie

Relaxiert eine angeregte Magnetisierung zurück in den Grundzustand, so kann deren zeitliche Entwicklung durch die Bloch-Gleichungen beschrieben werden. In einem mitbewegten Bezugssystem sind diese gegeben durch:

$$\frac{dM_{\perp}(t)}{dt} = -\frac{M_{\perp}(t)}{T_2} \quad (4)$$

$$\frac{dM_{\parallel}(t)}{dt} = -\frac{M_{\parallel}(t) - M_0}{T_1} \quad (5)$$

Zu der Energie eines angeregten Zustands tragen maßgeblich zwei verschiedene Wechselwirkungen bei. Der erste Anteil ist gegeben durch die Wechselwirkung der magnetischen Dipole mit dem externen Feld (Spin-Gitter Wechselwirkung). Zweitens interagieren auch die einzelnen Dipolmomente untereinander, wobei eine antiparallele Orientierung energetisch günstiger ist (Spin-Spin Wechselwirkung).

Die zeitliche Entwicklung einer transversalen Magnetisierung ergibt sich aus der Lösung von Gl. (4) zu:

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (6)$$

Die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 kann durch die sogenannte Spin-Echo Methode bestimmt werden.

Hierbei wird zunächst mit einem 90° -Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt. Aufgrund des Magnetfelds \vec{B}_0 präzediert die Magnetisierung dann, wobei Protonen an unterschiedlichen aufgrund von Inhomogenitäten des Magnetfelds unterschiedliche Larmorfrequenzen haben. Zwei unterschiedliche Protonen haben dann zum Zeitpunkt $t = \tau$ eine Phasendifferenz aufgebaut, die durch Gabe eines 180° -Pulses umgekehrt werden kann. Nach der Zeit $t = 2\tau$ sind die Magnetisierungen wieder in Phase, und das so erzeugte 'Spin-Echo' kann auf dem Oszilloskop beobachtet werden (s. Abb. 7).

Durch Messung des Maximums der Einhüllenden zu verschiedenen Zeiten τ können also Punkte des Zerfallsgesetztes in Gl. (6) aufgenommen werden. Die Spin-Echo Methode wird für lange Zeiten zunehmend ungenau, da die Protonen vor Anlegen des 180° -Pulses an andere Positionen diffundieren können. Hierdurch kann nur teilweise Kohärenz erreicht werden; das Signal wird kleiner und wir messen zu niedrige Werte für T_2 .

Diese Limitation kann durch Verwendung einer sogenannten Carr-Purcell Sequenz minimiert werden. Hierbei wird wie gehabt mit einem 90° -Puls gestartet, und nach allen ungeraden Vielfachen einer kurzen Zeit τ wird ein 180° -Puls angelegt. Zu allen geraden Vielfachen von τ ist das

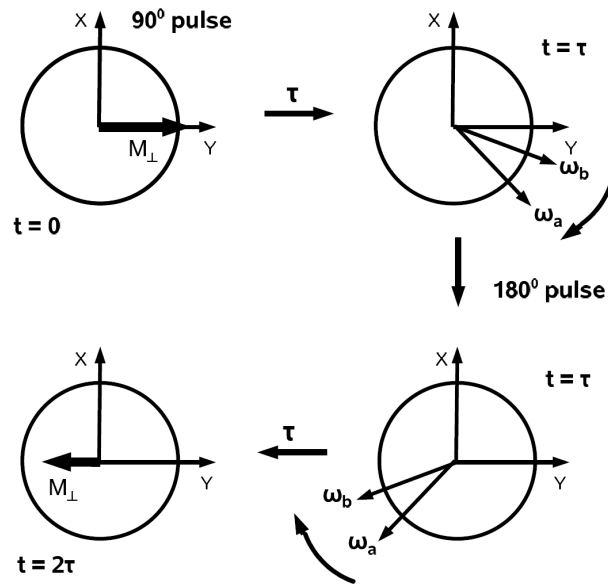


Abbildung 6: Prinzip der Spin-Echo Methode

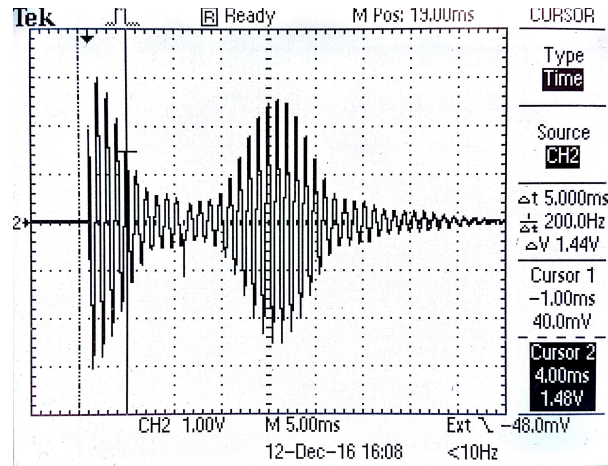


Abbildung 7: Spin-Echo Messung mit $\tau = 10ms$

System phasenkohärent, und wir können die Relaxation der Magnetisierung mit einer höheren Genauigkeit messen.

Die zeitliche Entwicklung einer antiparallelen Magnetisierung ergibt sich aus der Lösung von Gl. (5) zu:

$$M_{\parallel}(t) = M_{\parallel}^0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (7)$$

Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 kann bestimmt werden, in dem zunächst mit eine, 180° -Puls gestartet wird. Diese Magnetisierung produziert kein Signal, weshalb nach einer Zeit $t = \tau$ ein 90° -Puls zur Messung angelegt werden muss. Ähnlich der Spin-Echo Methode können nun unterschiedliche Punkte der Zerfallskurve durch Messung bei variablen Werten von τ bestimmt werden.

2.1.2 Durchführung

Zunächst wird mithilfe der Spin-Echo Methode die Relaxationszeit T_2 bestimmt.

2.2 Teil II: Chemische Verschiebung

2.2.1 Theorie

2.2.2 Durchführung

2.3 Teil III: Bildgebung mit NMR

2.3.1 Theorie

2.3.2 Durchführung

3 Zusammenfassung und Fazit