

Kernspinresonanz

Daniel Friedrich & Ulrich Müller

Mithilfe von drei Röntgenanoden sowie verschiedenen Streuobjekten konnten wir die theoretischen Werte der K_α - und K_β -Linie von Kupfer, Eisen und Molybdän bestätigen. Zudem war die Feinstruktur von Eisen und Molybdän im Spektrum erkennbar. Über das Duane-Hunt-Gesetz haben wir Plancksche Wirkungsquantum zu bestimmt. Anhand des Effekts der inelastischen Streuung von Photonen an Elektronen haben wir die Compton-Wellenlänge zu ermittelt. Schließlich haben wir zwei Laue-Aufnahmen eines Materials gemacht, den Reflexen Miller-Indices zugeordnet und damit die Diamandstruktur der Probe identifiziert haben.

Betreuer: Dr. Charles Gould

Versuchsdurchführung am 18. Oktober 2013

Protokollabgabe am ?? . Oktober 2013

1 Einleitung

Befindet sich ein Atomkern mit einem nichtverschwindenden Spin in einem Magnetfeld, so kann er elektromagnetische Strahlung absorbieren sowie emittieren. Dieser Effekt wird als Kernspinresonanz (eng.: nuclear magnetic resonance NMR) bezeichnet. Zurückzuführen ist der Effekt auf das magnetische Moment, das durch den Spin des Atomkerns hervorgerufen wird. Dieses magnetische Moment besitzt, je nach Orientierung in einem äußeren Magnetfeld, unterschiedlich viel Energie. Die Energieaufspaltung eines Spins im äußeren Magnetfeld wurde zuerst im Jahre 1896 von Pieter Zeeman an Elektronen in einem Atom und 40 Jahre später von Isidor Rabi an Atomkernen nachgewiesen [citation needed]. Kleinste Unterschiede im lokalen magnetischen Feld von Atomkernen werden in der Chemie eingesetzt um Informationen über den Bindungszustand von Atomen zu gewinnen. Die Unterscheidung von Materialien aufgrund der Kernspinresonanz ermöglicht in der Magnetresonanztomographie zerstörungsfrei Bilder von organischen Proben in Echtzeit aufzunehmen. [citation needed, vielleicht was von der Uni zitieren]

2 Theorie

Die Theorie der Kernspinresonanz ist auf die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Atomkerns und dem äußeren Magnetfeld zurück zu führen. Das magnetische Moment des Kerns wird dabei

von dessen Spin verursacht und folgt der Beziehung

$$\boldsymbol{\mu} = g \frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{s} \quad (2.1)$$

mit g dem Landé-Faktor, \hbar dem planck'schen Wirkungsquantum und μ_N dem Kernmagneton. Für ein Proton entspricht dabei das Kernmagneton äquivalent zum Bohrschen Magneton $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ mit m_p der Protonenmasse. Der Landé-Faktor des Protons beträgt etwa 5.59.

Befindet sich das magnetische Moment nun in einem Magnetfeld, so besitzt es die potentielle Energie

$$E_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2.2)$$

und ist somit in seiner energetisch günstigsten Position, wenn es parallel zum äußeren Feld ausgerichtet ist.

Jedes geladene Teilchen mit Drehimpuls \mathbf{J} besitzt einen magnetischen Dipol $\boldsymbol{\mu}$, wodurch in einem Magnetfeld \mathbf{B} ein Drehmoment \mathbf{M} auf das Teilchen wirkt. Hierdurch beginnt der Drehimpuls des Teilchens um das angelegte Magnetfeld mit $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ zu präzedieren. Die Präzessionsbewegung kann nach Radestock [3] durch

$$d\mathbf{M}(t) = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) dt \quad (2.3)$$

beschrieben werden, wobei γ dem gyromagnetischen Verhältnis entspricht, durch das ebenso die Richtung und Größe des Dipols mit $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$ definiert ist. Die Frequenz der Präzession wird Larmorfrequenz ω_{Larmor}

genannt und ist gegeben durch [2]

$$\omega_{\text{Larmor}} = \frac{g\mu N}{\hbar} B = \gamma \cdot B \quad (2.4)$$

mit dem Landé-Faktor g .

In einer Probe kommt ein großes Ensemble von Protonenspins vor, sodass sich die Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} der Probe aus der Summe der Erwartungswerte aller magnetischen Momente ergibt [3].

$$\mathbf{M} = \sum_{k=1}^N \langle \psi_k | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_k \rangle \quad (2.5)$$

$|\psi_k\rangle$ beschreibt hier die Zustandsfunktionen der N Protonen. Um nun die dynamische makroskopische Magnetisierung der Probe zu beschreiben werden die sogenannten Bloch-Gleichungen verwendet [3].

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}(t) - e_x \frac{M_x}{T_2} - e_y \frac{M_y}{T_2} - e_z \frac{M_z}{T_1} \quad (2.6)$$

$T_{1,2}$ sind hier Relaxationszeiten, wobei T_1 der Zeit entspricht, mit der sich die Spintemperatur an die Temperatur des Gesamtsystems angleicht (z -Richtung) und T_2 der Zeit, in der die Spins in x - y -Richtung dephasieren.

Im Experiment befindet sich die Probe in einem statischen Magnetfeld B_0 , wodurch eine Präzession mit der Larmorfrequenz um die Magnetfeldachse zustande kommt. Wird nun ein zusätzliches zirkular polarisiertes Feld B_1 eingestrahlt, kann der Drehwinkel der Präzessionsbewegung verändert werden. Das zirkulare Feld B_1 wird mit der selben Frequenz wie die Präzessionsfrequenz der Teilchen eingestrahlt. Hierdurch wirkt im Bezugssystem des Spins ein konstantes Magnetfeld, welches die Präzessionsbewegung des Drehimpulses neu ausrichtet. Stehen B_1 und B_0 genau senkrecht aufeinander, wird der Drehwinkel um exakt 90 gedreht. Die nötige Frequenz des zirkularen Feldes B_1 wird durch die Resonanzfrequenz ν_{res} beschrieben [3]

$$\nu_{\text{res}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.7)$$

und entspricht genau der Larmorfrequenz der Präzessionsbewegung der Teilchen.

Befinden sich die Protonen nicht dauerhaft im zirkularen polarisiertem Magnetfeld, so kann erreicht werden, dass sich die Magnetisierung nur um einen gewissen Winkel, den Drehwinkel Φ , dreht. So kann erreicht

werden, dass sich die Magnetisierung von der z - z.B. in die x -Achse Dreht. Der Drehwinkel ergibt sich aus dem gyromagnetischen Verhältnis γ , der Magnetfeldstärke B_1 und der Zeit t_{Spule} in der sich die Protonen im Magnetfeld befinden

$$\Phi = \gamma B_1 t_{\text{Spule}}. \quad (2.8)$$

In der Realität kämpft man mit zwei Herausforderungen: Erstens entspricht die Anregungsfrequenz oft nicht der Frequenz, mit der die Protonen um die z -Achse präzedieren und zum andern ist die Zeit t_{Spule} aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeiten der Protonen nicht identisch. Die Abweichung der Anregungsfrequenz kann zumindest für unendlich große Relaxationszeiten analytisch gelöst werden. Die normierte z -Komponente der Magnetisierung ergibt sich dabei zu

$$\frac{M_z(\Phi, \nu)}{M(t=0)} = \frac{1}{1 + u(\nu)^2} \left[u(\nu)^2 + \cos(\Phi) \sqrt{1 + u(\nu)^2} \right]. \quad (2.9)$$

Die Verweildauer der Protonen in der Spule kann durch eine Gaußfunktion genähert das obere Ergebnis als Integral über unterschiedliche Drehwinkel numerisch gelöst werden.

3 Experimenteller Aufbau

Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung ?? schematisch dargestellt.

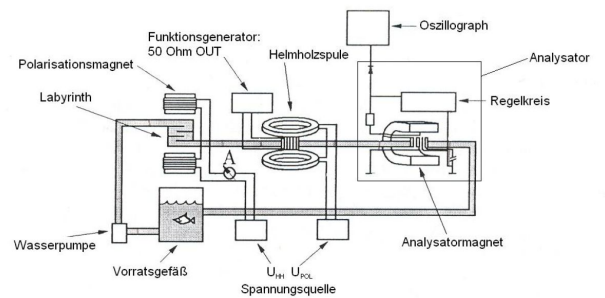


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau nach Rade-stock [3].

Das für die Magnetisierung verwendete destillierte Wasser wird von einer Pumpe mit einstellbarer Geschwindigkeit (über die betriebene Spannung) durch einen Wasserkreislauf gepumpt. Als erstes wird das Wasser durch einen Polarisationsmagneten befördert. Im

Magneten durchläuft es ein Labyrinth mit dem die Verweildauer erhöht wurde um eine ausreichende Magnetisierung zu erzeugen. Das magnetisierte Wasser durchläuft dann ein Helmholtzspulenpaar mit dem ein statisches Magnetfeld erzeugt werden kann. Im Zentrum der Spulen ist der Wasserschlauch von einer Einstrahlspule umwickelt, die über ein Funktionsgenerator mit 50Ω Output, ein Wechselfeld B_1 erzeugen kann. Mit dem Wechselfeld kann im Versuch die Richtung der Magnetisierung manipuliert werden. Der Teil wird somit auch Manipulator genannt. Aus dem Manipulator wird das Wasser in den Analysator gepumpt, in dem die z -Komponente der Magnetisierung gemessen werden kann. Der Analysator besteht aus einem Hufeisenmagneten, der ein konstantes Magnetfeld erzeugt. Der Hufeisenmagnet ist zudem mit einer Spule umwickelt an die ein Wechselfeld mit 50 Hz, das sogenannte Wobbelfeld, angelegt wird. Somit können wir ein sich zeitlich langsam änderndes Magnetfeld erzeugen, das zu jedem Zeitpunkt für die Magnetisierung als statisch angesehen werden kann. Um den Schlauch im Inneren des Hufeisenmagneten ist eine weitere Spule gewickelt, die mit einem Schwingkreis verbunden ist, dessen Frequenz des Wechselfeldes wir einstellen können. Nach dem Analysator gelangt das Wasser zurück in einem Sammelbehälter indem durch eine lange Verweilzeit das Wasser vollständig depolarisieren kann. Der Sammelbehälter schließt letztendlich den Wasserkreislauf.

Durch den Aufbau des Analysators kann die Frequenz des Regelkreis ebenso auf Resonanzfrequenz eingestellt werden, wodurch Übergänge zwischen den Energieniveaus der Protonen angeregt werden. Dieser Übergang absorbiert oder überträgt Leistung auf den Schwingkreis. Der Schwingkreis wird automatisch nachgeregelt. Aus diesem Leistungsausgleich entsteht unser Messsignal. Das Signal des Analysators kann über einen Sample/Hold Verstärker (S/H-Verstärker) mit dem Oszillographen verbunden und mit dem Computer ausgelesen werden. Der S/H-Verstärker wird durch die selbe Sinusspannung getriggert, die das Wobbelfeld erzeugt. Der Verstärker misst zu jedem Triggerimpuls kurz das Messsignal und gibt es bis zum nächsten Impuls als Gleichspannung aus. So kann durch richtige Einstellung der Phase die Höhe der Resonanzpeaks ausgelesen werden.

Die gesamte Beschaltung des Messaufbaus ist in Abbildung 1 gezeigt. Im Versuch wurden allerdings nur für den jeweiligen Versuchsteil wichtige Geräte miteinander

verschaltet.

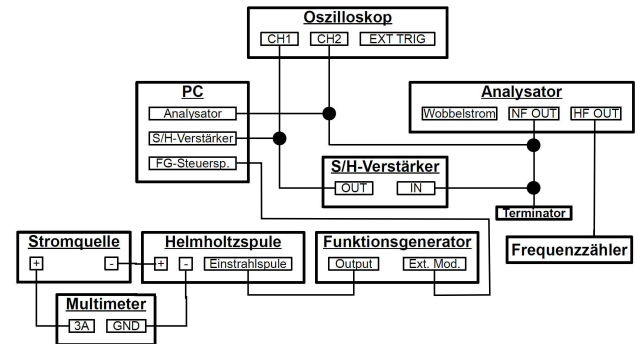


Abb. 2: Beschaltung des gesamten Messaufbaus. Auszüge aus Radestock [3].

4 Versuchsdurchführung

4.1 Inbetriebnahme des Funktionsgenerators

- Geräte überprüfen
 - Vergleich Funktionsgenerator mit Oszillograph
- führt zu Korrekturfaktoren
- Vergleich Funktionsgenerator mit Oszillograph bei angeschlossener Einstrahlspule – Vorwiderstand 47Ω Ausgangswiderstand 50Ω
- liefert Eichfaktor – Funktionsgenerator/Einstrahlspule

4.2 Inbetriebnahme Wasserkreislauf, Polaristor und Analysator

- Pumpe und Polarisationsstrom anschalten (Helmholtz und Manipulation aus)
- Analysator anschalten
- Signal des Detektors (Analysator/Schwingkreis) anschauen
- Ziel: Resonanzfall finden; Ändern der Frequenz des Schwingkreises bis Peaks sichtbar

4.3 Inbetriebnahme Computer und Messung von $S_2(t_{12})$

- Messung von $S(t)$ und Resonanzfrequenz bei verschiedenen Impulsabständen t_{12}

- d.h. Resonanzfall finden und leicht verstellen + schauen was passiert – Abstände der Peaks
- Signal mit und ohne Terminator betrachten
 - Frequenz des Schwingkreises ändern + zehn Aufnahmen mit dem Computer – Frequenz notieren!
 - schrittweise Änderung der Analysatorspule – Aufnahme der Zeitdifferenz der Peaks
- Resonanzfrequenz bei $t_{12} = 10 \text{ ms}$
 ⇒ Energieaufspaltung und Magnetfeld im Analysator

4.4 Inbetriebnahme Sample and Hold Verstärker und Messung von $S_2(t, I_{\text{pol}})$

- Anschließen Sample and Hold Verstärker
 - Einstellen der Phase über Oszillograph auf S_2 und Messung von $S_2(t)$ verschiedenen Polarisationsströmen I_{pol}
- Abhängigkeit der Höhe von $S_2(t)$ von der Polarisationsstromstärke I_{pol}
- Messung Polarisationsstrom und Magnetfeld mit Hall-Sonde → linearer Zusammenhang
- Linearität von Magnetfeld zur Signalhöhe

4.5 Messung der Spindrehung im Störfeld, $S_2(\nu)$

- Anschließen Einstrahlungspule und Funktionsgenerator
 - Suchen der Resonanz im Störfeld und Messung der Resonanz im Phasenraum
 - Protonen im Erdmagnetfeld Larmorfrequenz $\approx 1.2 \text{ kHz}$
 - Funktionsgenerator Amplitude 50 mV
- Spektrum aufnehmen mit Frequenzgrenzen, dass 1000 Hz durchgefahren wird – Durchlaufzeit ca. 60 s
- Messung in anderen Frequenzintervallen ober- und unterhalb der Resonanzfrequenz im Erdmagnetfeld
- Resonanzfrequenz außerhalb berechneten Stelle – Warum?
- Messung bei steigender und fallender Frequenz → 2 verschobenen, richtige in der Mitte
 - Amplitude auf 20 mV und Frequenzbereich auch 200 Hz
 - Resonanzkurven in mehreren Frequenzfenster ohne Bereichsänderung mit Amplituden von $10\text{--}100 \text{ mV}$ im Abstand von 5 mV

- Wann Resonanzpeak besonders deutlich
- Auflösung des Phasenraums in Amplitude und Frequenz
- Resonanzfrequenz genau einstellen, Amplitudenbereich so, dass möglichst viele Spindrehungen zu sehen
- Aufnahme der Spindrehung in Abhängigkeit der Amplitude

4.6 Messung der Resonanz im Feld der Helmholtzspulen

•

4.7 Bestimmung der Relaxationszeit von Protonen

- Pumpe aus (20 s) Messung starten – 2 s Pumpe wieder an
 - Stärke Signal in Abhängigkeit der Pumpleistung messen
- Relaxationszeit

4.8 Bestimmung des Störfeldes

- Messung der Resonanzfrequenz für positive und negative Helmholtzströme
- Störfeld

5 Auswertung

5.1 Inbetriebnahme des Funktionsgenerators

Um die Genauigkeit des Funktionsgenerators zu überprüfen wird dieser mit dem Oszillographen verbunden. Mit den eingestellten Werten von 50 mV bzw. 100 mV in der Amplitude und 1.3 kHz bzw. 2.6 kHz in der Frequenz des Funktionsgenerators messen wir das Signal über den Oszillator, der für die Aufnahme mit dem Computer verbunden ist. An die erhaltenen Messsignale fitten wir jeweils eine Cosinus-Funktion um die Schwankung, die durch die diskrete Zeitauflösung zustande kommt, auszugleichen. Für die vier Messungen

vergleichen wir jeweils die Spitze/Spitze Werte, die Amplituden und den Effektivwert. Die Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Funktionsgenerator		Oszillograph		
Amplitude	Frequenz	Spitze/Spitze	Amplitude	Effektivwert
50 mV	1.3 kHz	??	??	??
50 mV	2.6 kHz	??	??	??
100 mV	1.3 kHz	??	??	??
100 mV	2.6 kHz	??	??	??

Tab. 1: Vergleich der eingestellten Werte am Funktionsgenerator mit den am Oszilloskop gemessenen Daten, sowie die gemessenen Spitze/Spitze Werte, die Amplituden und Effektivwerten.

Aus dem Vergleich der Werte in Tabelle 1 ergibt sich ein Unterschied von Faktor?? zwischen den Werten am Oszillographen und den eingestellten Werten. Folglich muss in allen Messungen dieser Art der Korrekturfaktor berücksichtigt werden.

Die Einstrahlspule im Manipulator besitzt einen kleinen Innenwiderstand. Allerdings ist der Spule um den Strom zu begrenzen und messbar zu machen ein Vorwiderstand von $47\ \Omega$ eingebaut [3]. Aus dem zusätzlichen Ausgangswiderstand des Funktionsgenerators von $50\ \Omega$ wird die Amplitude der Ausgangsspannung reduziert [3]. Um für nachfolgende Messungen einen Eichfaktor E_{Spule} zu erhalten haben wir obige Messung für eine Frequenz von 1.3 kHz und die Amplituden 10 mV, 20 mV, 50 mV, 100 mV, 200 mV und 500 mV wiederholt. Hierbei haben wir jeweils eine Messung mit und ein ohne angeschlossener Einstrahlspule aufgenommen. Zur Bestimmung des Eichfaktors E_{Spule} haben wir in Abbildung 2 die gemessenen Spannungen mit angeschlossener Spule U_{ES} über die eingestellten Spannungen des Funktionsgenerators U_{FG} aufgetragen.

Abb. 3: Gemessene Spulenspannung an der Einstrahlspule U_{ES} über die eingestellte Spannung am Funktionsgenerators E_{FG} zur Bestimmung des Eichfaktors.

Die Werte in Abbildung 2 sind mit den entsprechenden Fehlern in der Amplitude des Funktionsgenerators (2%) und der Spannung am Oszillographen (3%) aufgetragen. Zur Bestimmung der Steigung haben wir eine ausgleichende Gerade mit Fehlergeraden an die Daten gelegt. Für den gemessenen Eichfaktor ergibt sich so-

mit

$$E_{\text{Spule}, 1.3\ \text{kHz}} = \frac{U_{\text{ES}}}{U_{\text{FG}}} = ?? \quad (5.1)$$

$$E_{\text{Spule}, 2.6\ \text{kHz}} = \frac{U_{\text{ES}}}{U_{\text{FG}}} = ?? \quad (5.2)$$

Aus den gemessenen Werten erkennen wir, dass der Eichfaktor unabhängig von der gemessenen Frequenz der Wechselspannung an der Einstrahlspule ist. Dies ist auch wichtig um den Eichfaktor für spätere Versuche verwenden zu können, da dort an unterschiedlichen Frequenzen gemessen wird.

Der Eichfaktor kann zudem theoretisch aus der Kenntnis der Widerstandswerte bestimmt werden.

$$E_{\text{Spule, theo}} = \frac{R_{\text{ES}}}{R_{\text{FG}}} = 0.940 \pm 0.019 \quad (5.3)$$

Der Fehler ergibt sich aus dem geschätzten Fehler des Vorwiderstandes von 2%.

Aus dem Vergleich des experimentell bestimmten Wertes mit dem berechneten sehen wir eine ?? Übereinstimmung im Rahmen der Fehler. Für nachfolgende Messungen verwenden wir den aus unserer Messung erhaltenen gemittelten Eichfaktor von

$$E_{\text{Spule}} = \frac{U_{\text{ES}}}{U_{\text{FG}}} = ?? \quad (5.4)$$

Der Fehler entspricht dem gemittelten Fehler der erhaltenen Werte bei verschiedenen Frequenzen.

5.2 Inbetriebnahme Wasserkreislauf, Polaristor und Analysator

In diesem Versuchsteil sollte bei eingeschalteter Wasserpumpe, Analysator und Polarisator der Schwingkreis des Analysators auf die Resonanzfrequenz eingestellt werden. Das Signal konnten wir über den Oszillographen beobachtet und durch verändern der Frequenz des Schwingkreises so einstellen, dass die erhaltenen Resonanzsignale mit einem äquidistanten Abstand detektiert werden.

5.3 Inbetriebnahme Computer und Messung von $S^2(t_{12})$

5.4 Inbetriebnahme Sample and Hold Verstärker und Messung von $S^2(t, I_{\text{pol}})$

5.5 Messung der Spindrehung im Störfeld, $S^2(\nu)$

5.6 Messung der Resonanz im Feld der Helmholtzpulen

5.7 Bestimmung der Relaxationszeit von Protonen

5.8 Bestimmung des Störfeldes

6 Zusammenfassung

Wir konnten mit dem Versuch einen guten Einblick in die Röntgenspektroskopie gewinnen. Die charakteristischen Linien von Eisen, Molybdän und Kupfer wurden mit recht hoher Genauigkeit nachgewiesen, wobei der größte Abstand von unseren Bestwerten zu den Theoriewerten 0.65 % betrug. Im Rahmen der Fehler gab es keine Abweichung. Das empirische Gesetz zwischen der Intensität der charakteristischen Strahlung und der Spannung zeigt systematische Abweichungen für Spannungen ab 30 kV und sollte eher als Faustregel verstanden werden. Das Duane-Hunt-Gesetz hingegen konnte gut bestätigt werden und hat uns erlaubt, das Plancksche Wirkungsquantum zu bestimmen. Das Moseley-Gesetz wurde ausführlich diskutiert und hat gute Abschätzungen für die Rydberg-Konstante ergeben. Allerdings ist die Auswertung der *Abschirmkonstante* $\sigma(Z)$ nicht wirklich sinnvoll. Mit dem Compton-Effekt konnte eine überraschend gute Bestimmung der Compton-Wellenlänge durchgeführt werden. Eine vollständige Aufnahme des Transmissionspektrums von Al im gesamten Wellenlängenbereich der Kupferanode würde helfen zu verstehen, warum die Näherung eines linearen Spektrums solch gute Ergebnisse liefert. Die Laue-Aufnahme hat insgesamt gut funktioniert. Allerdings könnte man die Aufhängung der Dentalfilme zum Beispiel mit einer optischen Bank o.Ä. verbessern. Dadurch wird ein zentrales Auftreffen garantiert. Die Auflösung der Filme ist gut, eine größere

Fläche wäre zwar wünschenswert, ist für die Auswertung aber nicht unbedingt notwendig.

Literatur

- [1]
- [2] MÜLLER, Herbert: *Magnetische Kernresonanz*, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Dissertation, Februar 1990. – URL http://www.physik.uni-wuerzburg.de/fileadmin/11999999/Staatsexamensarbeit_Mueller_NMR.pdf
- [3] RADESTOCK, Oliver: *Anleitung - Magnetische Kernresonanz*. Physikalisches Institut der Universität Würzburg. Juli 2009. – URL http://www.physik.uni-wuerzburg.de/fileadmin/11999999/NMR_Anleitung_Jul2009.pdf. – Physikalisches Fortgeschrittenen Praktikum

7 Anhang