

Versuch 49

Gepulste NMR

Jonah Nitschke
lejonah@web.de

Sebastian Pape
sepa@gmx.de

Durchführung: 12.11.2018
Abgabe: 19. November 2018

1 Theorie

Das Ziel des Versuches ist es die longitudinale bzw. Spin-Gitter-Relaxationszeit, sowie die transversale bzw. Spin-Spin-Relaxationszeit von bidestillierten Wasser mit Hilfe der Kernspinresonanz (NMR) zu bestimmen.

1.1 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

Durch das anlegen eines Magnetfeldes werden entarteten Kernspinzustände der Spinquanzahl \mathbf{I} in $2\mathbf{I} + 1$ äquidistante Unterniveaus aufgespalten. Die aufgespaltenen Niveaus werden durch die Orientierungsquantenzahl m ($-\mathbf{I} \leq m \leq \mathbf{I}$) unterschieden. Benachbarte Energieniveaus haben einen Abstand von $\Delta E = \gamma B_0 \hbar$, wobei γ das gyromagnetische Moment und somit das Verhältnis von Drehimpuls oder Spin zu dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ darstellt. Thermisch sind die Energieniveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt. Das Besetzungsverhältnis zweier benachbarter Energiezustände bei Temperatur T hat folglich die Gestalt

$$\frac{N(m)}{N(m-1)} = \exp(-\beta(T)\gamma B_0 \hbar), \quad \text{mit } \beta(T) = \frac{1}{k_B T}. \quad (1)$$

Der Erwartungswert der Kernspinpolarisation relativ zu dem angelegten Magnetfeld $\langle \mathbf{I}_z \rangle$ wird gemäß

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \frac{\sum_{m=-\mathbf{I}}^{\mathbf{I}} \hbar m \exp(-m\beta(T)\gamma B_0 \hbar)}{\sum_{m=-\mathbf{I}}^{\mathbf{I}} \exp(-m\beta(T)\gamma B_0 \hbar)} \quad (2)$$

beschrieben. Die folgenden Rechnungen beschränken sich auf die Vereinfachung $\mathbf{I} = \frac{1}{2}$, sowie große Magnetfelder $B_0 \gg 1 \text{ T}$. Dadurch gilt $m\beta(T)\gamma B_0 \hbar \ll 1$, weshalb eine Linearisierung der Exponentialfunktion in Formel 2 gerechtfertigt ist. Eine Darstellung der Energieniveaus ist in Abbildung 1 zu finden.

Die Linearisierung von Formel 2 ergibt

$$\langle \mathbf{I}_z = \frac{1}{2} \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \beta(T) \gamma B_0. \quad (3)$$

Die Spinpolarisation führt eine Ausrichtung der mit dem Spin gekoppelten magnetischen Momente $\vec{\mu}_{\mathbf{I}}$ mit sich, woher eine makroskopische Magnetisierung \vec{M}_0 rührt. Liegen N Momente $\vec{\mu}$ in der betrachteten Probe, kann der Betrag der Magnetisierung M_0 geschrieben werden als

$$M_0 = \frac{1}{4} \mu_0 \gamma^2 \frac{\hbar^2}{N} B_0 \beta(T). \quad (4)$$

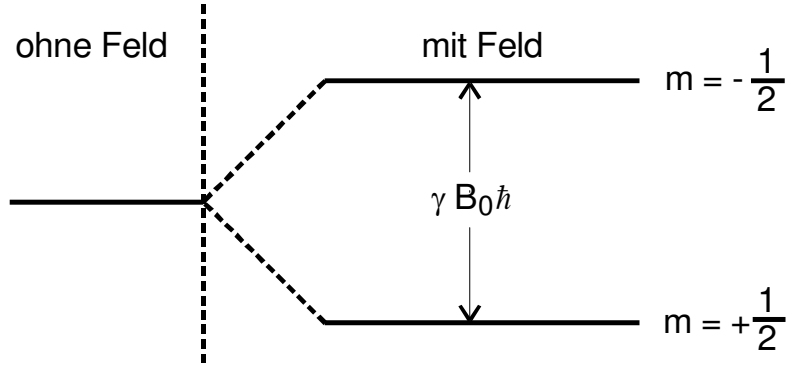


Abbildung 1: Energiezustände eines Protons ($\mathbf{I} = \frac{1}{2}$) im Magnetfeld B_0 [anleitung].

1.2 Lamor-Präzession

Die magnetischen Momente führen um die Achse des angelegten Magnetfeldes eine Präzessionsbewegung, welche als Lamor-Präzession bezeichnet wird aus. Aus der Verbindung zwischen dem Gesamtdrehimpuls und der Magnetisierung ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times B_0 \vec{e}_z \quad (5)$$

Dabei ist \vec{e}_z der Einheitsrichtungsvektor des Magnetfeldes. Die Zerlegung von \vec{M} in Einheitsvektoren eines karthesischen Systems $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ führt auf drei Differentialgleichungen.

$$\frac{d\vec{M} \cdot \vec{e}_x}{dt} = \gamma B_0 \vec{M} \cdot \vec{e}_y, \quad (6)$$

$$\frac{d\vec{M} \cdot \vec{e}_y}{dt} = -\gamma B_0 \vec{M} \cdot \vec{e}_x, \quad (7)$$

$$\frac{d\vec{M} \cdot \vec{e}_z}{dt} = 0 \quad (8)$$

Die Gleichungen 6 bis 8 werden gelöst durch

$$\begin{aligned} \vec{M} \cdot \vec{e}_x &= A \cos(\gamma B_0 t), \\ \vec{M} \cdot \vec{e}_y &= -A \sin(\gamma B_0 t), \\ \vec{M} \cdot \vec{e}_z &= \text{const}, \end{aligned}$$

woran erkenntlich wird, dass die Magnetisierung \vec{M} eine Präzession um \vec{e}_z mit der Lamor-Frequenz $\omega_L = \gamma B_0$ ausführt.

1.3 Relaxationserscheinungen

Relaxation tritt auf, wenn ein System aufgrund einer zeitlich begrenzten Störung aus dem Gleichgewichtszustand gebracht wird. In diesem Versuch wird solch eine Störung mit Hilfe hochfrequenter Strahlungsquanten realisiert. Eine Relaxation lässt sich durch eine Abwandlung der Gleichungen 6 bis 8 mathematisch wie folgt beschreiben

$$\frac{d\vec{M} \cdot \vec{e}_x}{dt} = \gamma B_0 \vec{M} \cdot \vec{e}_y - \frac{1}{T_2} \vec{M} \cdot \vec{e}_x, \quad (9)$$

$$\frac{d\vec{M} \cdot \vec{e}_y}{dt} = -\gamma B_0 \vec{M} \cdot \vec{e}_x - \frac{1}{T_2} \vec{M} \cdot \vec{e}_y, \quad (10)$$

$$\frac{d\vec{M} \cdot \vec{e}_z}{dt} = \frac{1}{T_1} (M_0 - \vec{M} \cdot \vec{e}_z). \quad (11)$$

Die in den Gleichungen auftretenden Zeitkonstanten T_1 und T_2 sind verschiedene Relaxationszeiten.

Spin-Gitter-Relaxationszeit/longitudinal: Relaxationszeit parallel zur Magnetfeldrichtung T_1 . Charakteristische Übergangszeit von Energie des Kernspins in Gitterschwingungen und umgekehrt.

Spin-Spin-Relaxationszeit/transversal: Relaxationszeit senkrecht zur Magnetfeldrichtung T_2 . Hauptsächlich durch Spinwechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn hervorgerufen. Es können aber auch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zu T_2 beitragen.

1.4 Einstrahlung von HF-Strahlungsquanten

Die Funktion der Strahlungsquanten ist, wie bereits erwähnt das Auslenken der Probenmagnetisierung aus der Gleichgewichtslage. Das hochfrequente Strahlungsfeld ist so ausgerichtet, dass es senkrecht zu dem Magnetfeld \vec{B}_0 und somit senkrecht zu \vec{e}_z steht.

$$\vec{B}_{\text{HF}} = 2\vec{B}_1 \cos(\omega t) \quad (12)$$

Eine Transformation in ein mit ω um die \vec{e}_z -Achse bewegtes Koordinatensystem führt dazu, die Zeitabhängigkeit in \vec{B}_1 zu eliminieren. Die Zeitabhängigkeit wird somit in den Einheitsvektoren eingebunden, sodass ein Übergang von $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ in $\{\vec{e}'_x, \vec{e}'_y, \vec{e}'_z\}$ statt findet. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung transformiert sich zu

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \left\{ \vec{M} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right\}. \quad (13)$$

Das Einführen eines effektiven Magnetfeldes $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ vereinfacht Gleichung 13 wie folgt.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}}) \quad (14)$$

Der Resonanzfall der Störung tritt auf, wenn die Einstrahlfrequenz ω gleich der Larmorfrequenz ω_L ist. Da $\vec{\omega}$ antiparallel zu \vec{e}_z steht, ist das effektive Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$. Das bedeutet, die Magnetisierung präzediert um die \vec{B} -Achse.

Soll die Magnetisierung \vec{M} um 90° aus der \vec{e}_z -Achse herausgedreht werden muss die Einstrahlungszeit

$$\Delta t_{90} = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \quad (15)$$

betragen. Eine Drehung um 180° bedarf einer Einstrahlzeit von $2 \cdot \Delta t_{90}$. Im Folgenden wird eine Drehung um 90° als 90° -Puls und eine Drehung um 180° als 180° -Puls bezeichnet.

1.5 Messmethoden für T_2

Grundlegend wird für die Messung von T_2 ein Versuchsaufbau nach Abbildung 2 benötigt. Die Polschuhe gehören zu einem Permanentmagneten, der ein homogenes Magnetfeld $B_0 \vec{e}_z$ bereitstellt. Eine Spule umschließt die Probe. Diese Spule ist mit einem Sender und einem Empfänger gekoppelt. Der Sender speist Strom in die Spule ein um die hochfrequenten Strahlungsquanten zu erzeugen. Der Empfänger registriert die von den präzedierenden Kernspins hervorgerufenen Magnetisierung. Der Abbau der Magnetisierung wird als

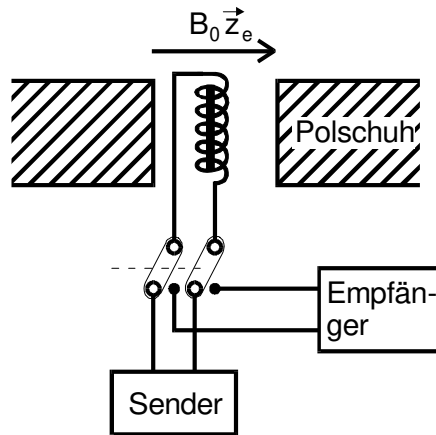


Abbildung 2: Grundlegender Versuchsaufbau zur Bestimmung von T_2 [**anleitung**].

freier Induktionszerfall (FID) bezeichnet. Dieser kann prinzipiell durch Aufzeichnen der Empfängersignale dargestellt werden. Aufgrund von Nachbar-Spinwechselwirkungen und Inhomogenität in dem Magnetfeld des Permanentmagneten treten Dephasierungsprozesse

der Kernspins auf. Aus diesem Grund fächert die Präzessionsbewegung der Spins auf. Für die messbare Relaxationszeit T_2^* gilt

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B}}. \quad (16)$$

Dabei ist $T_{\Delta B}$ eine apparative Zeitkonstante in der Größenordnung von $\frac{1}{\gamma d G}$, wobei d der Probendurchmesser und G der Gradient der Permanentmagnetfeldes. Der freie Induktionszerfall zeigt bei dem Auftreten von mehreren Resonanzstellen eine äußerst komplexe Struktur, die von der erwarteten exponentiellen Form abweicht. Ist das Permanentmagnetfeld hinreichend homogen ist $T_{\Delta B}$ vernachlässigbar. In Fällen wo $T_{\Delta B} < T_2$ ist, ist die Bestimmung von T_2 durch die FID Methode nicht mehr möglich.

1.5.1 Spin-Echo-Verfahren

Die apparativ bedingten Effekte auf T_2 können eliminiert werden, wenn diese Effekte zeitlich konstant sind. Das Spin-Echo-Verfahren arbeitet mit zwei Pulsen. Der erste Puls ist ein 90° -Puls, mit dem die Spins aus der \vec{e}_z -Achse gedreht werden. Werden zwei Spins betrachtet, die aufgrund von Feldinhomogenitäten verschiedene Larmorfrequenzen $\omega_{L,i}$ besitzen. Dabei sei o.B.d.A. $\omega_{L,1} > \omega$ und $\omega_{L,2} < \omega$. Der Spin zu $\omega_{L,1}$ dreht somit im Uhrzeigersinn in der \vec{e}'_x - \vec{e}'_y -Ebene. Der zweite Spin läuft in selben Ebene gegensinnig. Das Spin-Echo-Verfahren ist zur Veranschaulichung in Abb. 3 dargestellt. Nach der Zeit τ kommt der zweite Puls. Dieser ist ein 180° -Puls mit dem der Spin um die \vec{e}'_x gedreht wird. Aus diesem Grund laufen die dephasierten Spins aufeinander zu, sodass sie zum Zeitpunkt 2τ in die selbe Richtung zeigen. Das Verfahren produziert das folgende Signal.

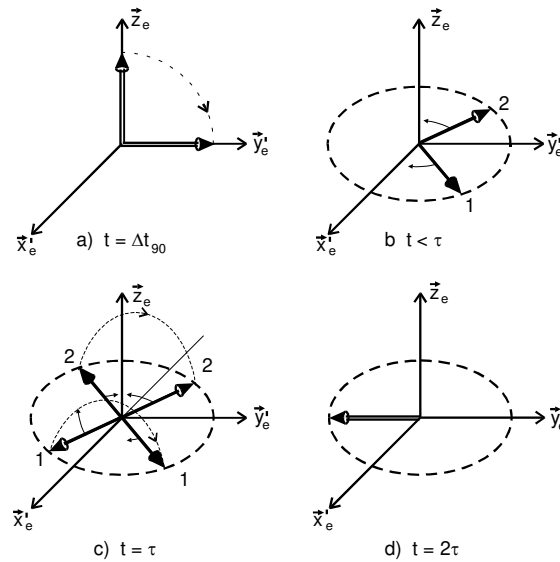


Abbildung 3: Zeitliche Phasen des Spin-Echo-Verfahren [anleitung].

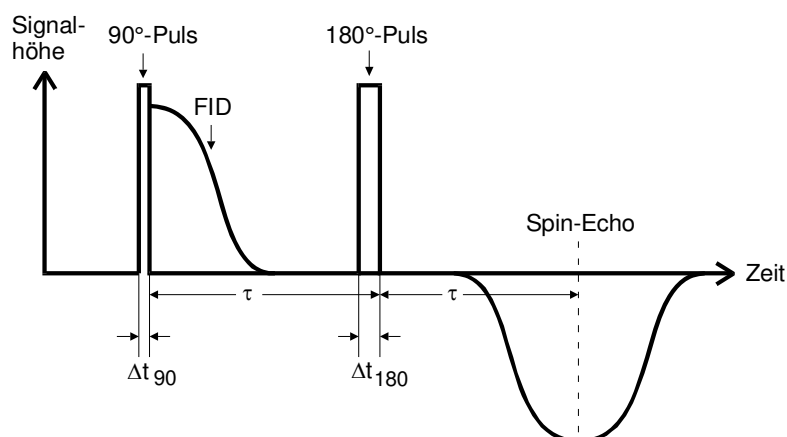


Abbildung 4: Signalverlauf des Spin-Echo-Verfahrens [anleitung].

2 Auswertung

In der folgenden Auswertung werden zuerst die beiden Relaxationszeiten T_1 sowie T_2 bestimmt. Mithilfe von T_2 kann dann die Diffusionskonstante D sowie der Molekülradius bestimmt werden. Der Molekülradius wird am Ende zudem mit den Radien verglichen, die sich aus dem Molekulargewicht und dem Van-der-Waals-Kovolumen ergeben.

2.1 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit

Die aufgenommenen Daten für die Bestimmung von T_1 sind Tabelle 1 eingetragen sowie in Abbildung 5 grafisch dargestellt. Um T_1 zu bestimmen werden die experimentellen

Tabelle 1: Messdaten für die Spannungamplituden des ersten Echos bei verschiedenen Pulsabständen.

τ/ms	U/mV	τ/ms	U/mV
1	−785	100	−633
2	−780	200	−565
3	−765	500	−395
5	−745	1000	−195
8	−745	1500	35
9	−735	2000	118
13	−730	4000	612
20	−715	7000	643
50	−665	9000	700
75	−648		

Daten an eine Exponentialfunktion der folgenden Form gefittet:

$$U(t) = M_0(1 - 2 \exp(-\frac{t}{T_1})) + M_1. \quad (17)$$

Für die verschiedenen Parameter ergeben sich damit folgende Werte:

$$M_0 = (0.73 \pm 0.02) \text{ V} \quad (18)$$

$$M_1 = (0.04 \pm 0.03) \text{ V} \quad (19)$$

$$T_1 = (1.54 \pm 0.12) \text{ s} \quad (20)$$

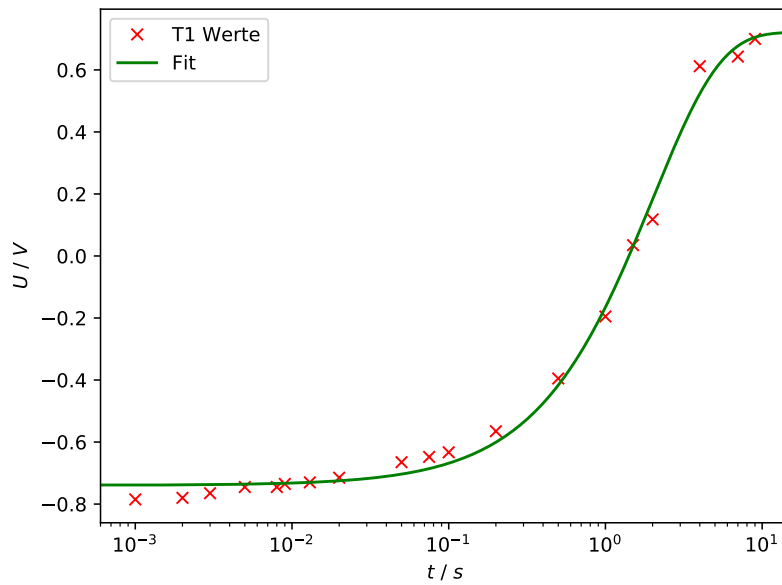


Abbildung 5: Gemessene Signalthöhe des Echos gegen den zeitlichen Abstand der beiden Pulse.

2.2 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit

Um die transversale Relaxationszeit T_2 zu bestimmen wird das Meiboom-Gill Verfahren verwendet. Zudem ist in Abbildung 6 einmal die Burstsequenz mit dem Carr-Purcell-Verfahren dargestellt. In Abbildung 7 ist die Burstsequenz mit der Meiboom-Gill Methode dargestellt. Um T_2 zu bestimmen, werden alle Spannungsamplituden bei ganzzahligen

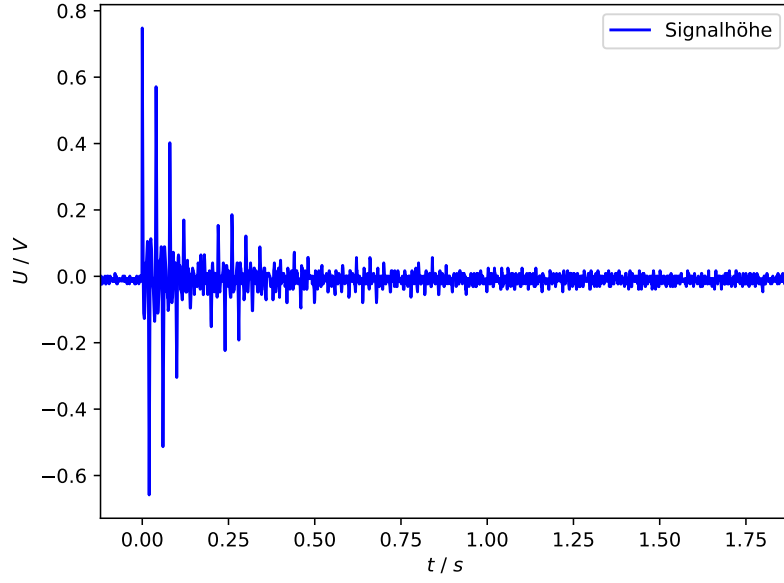


Abbildung 6: Signale der transversalen Magnetisierung mit der Carr-Purcell-Methode bei einem Pulsabstand von $\tau = 2$ ms.

Vielfachen von 2τ verwendet. Die verwendeten Peaks sind als rot gefärbte Datenpunkte markiert. Mit den in Tabelle 2 eingetragenen extrahierten Daten wird ein Fit der Form

$$U(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) + M_1 \quad (21)$$

durchgeführt. Für die verschiedenen Parameter ergeben sich dabei folgende Werte:

$$M_0 = (0.59 \pm 0.02) \text{ V}$$

$$M_1 = (0.04 \pm 0.03) \text{ V}$$

$$T_2 = (1.54 \pm 0.12) \text{ s.}$$

Die extrahierten Messwerte sowie der Fit sind noch einmal in Abbildung 8 mit logarithmierter Y-Achse dargestellt.

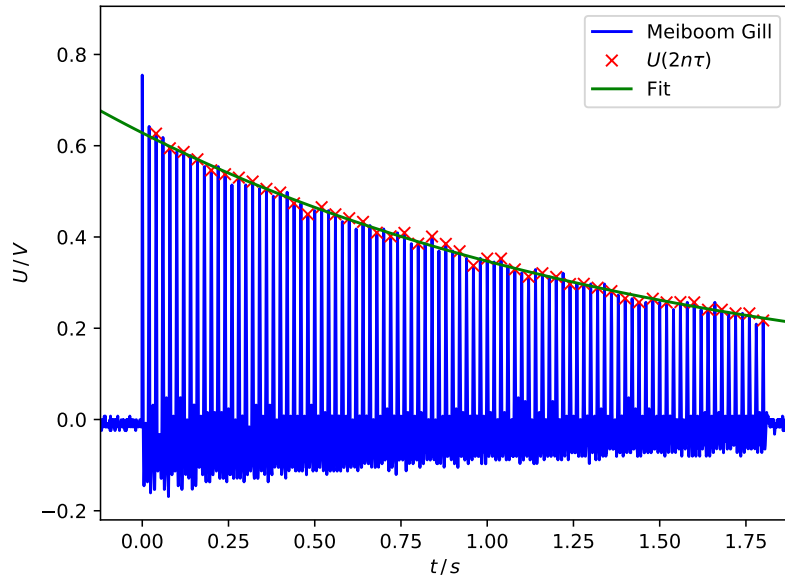


Abbildung 7: Die aufgenommenen Spannungsamplituden unter Verwendung der Meiboom-Gill-Methode bei einem Pulsabstand von $\tau = 2$ ms.

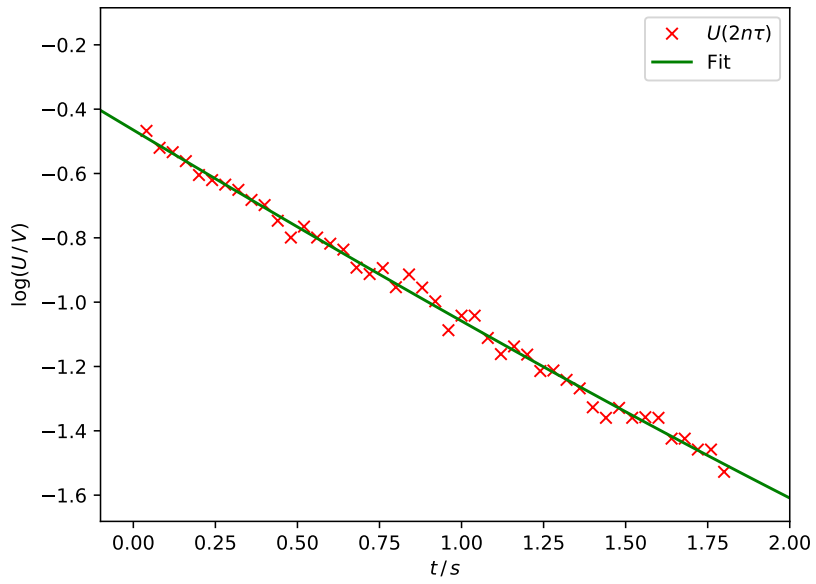


Abbildung 8: Darstellung der extrahierten Punkte mit logarithmierter Y-Achse.

Tabelle 2: Extrahierte Messdaten für die Spannungamplituden bei Verwendung der Meiboom-Gill-Methode

τ/ms	U/mV	τ/ms	U/mV	τ/ms	U/mV
0,04	0,627	0,64	0,433	1,24	0,297
0,08	0,594	0,68	0,410	1,28	0,298
0,12	0,586	0,72	0,401	1,32	0,289
0,16	0,570	0,76	0,409	1,36	0,281
0,20	0,546	0,80	0,385	1,40	0,265
0,24	0,538	0,84	0,401	1,44	0,257
0,28	0,530	0,88	0,385	1,48	0,265
0,32	0,522	0,92	0,369	1,52	0,257
0,36	0,505	0,96	0,337	1,56	0,257
0,40	0,497	1,00	0,353	1,60	0,257
0,44	0,474	1,04	0,353	1,64	0,241
0,48	0,450	1,08	0,329	1,68	0,241
0,52	0,465	1,12	0,313	1,72	0,233
0,56	0,450	1,16	0,321	1,76	0,233
0,60	0,441	1,20	0,313	1,80	0,217

2.3 Bestimmung der Diffusionskonstante

Bevor die Diffusionskonstante bestimmt werden kann, muss vorher der Feldgradient bestimmt werden. Dafür wurden bei der Messung der Echos für die Bestimmung der Diffusionskonstante ebenfalls die Halbwertsbreiten bestimmt. Die verwendeten Daten sind in Tabelle 3 eingetragen. Für die gemittelte Halbwertsbreite ergibt sich dabei $t_{1/2} = (0.9 \pm 0.3) \text{ms}$. Der Feldgradient lässt sich anschließend gemäß der folgenden Formel bestimmen:

$$G = \frac{8.8}{d_P \gamma t_{1/2}} \quad (22)$$

Dabei handelt es sich bei $d_P = 4,4 \text{mm}$ um den Probendurchmesser und bei $\gamma = 2,68 \cdot 10^8 \text{rad/s/T}$ um das gyromagnetische Verhältnis von Protonen [Gyro]. Mit der gemessenen Halbwertsbreite ergibt sich für den Feldgradienten somit

$$G = (80 \pm 3) \frac{\text{mT}}{\text{m}}$$

Die aufgenommenen Messwerte für die Bestimmung der Diffusionskonstante D sind in Tabelle 3 eingetragen und in Abbildung 9 grafisch dargestellt. Um D zu bestimmen wird ein Fit gemäß der folgenden Funktion durchgeführt:

$$U(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{tb}{T_2}\right) \exp(-2t^3 d) + M_1. \quad (23)$$

Für T_2 wird der in Abschnitt 2.2 bestimmte Wert verwendet. Dabei ergeben sich folgende Parameter:

$$\begin{aligned} M_0 &= (-0.67 \pm 0.03) \text{ mV} \\ M_1 &= (-0.04 \pm 0.03) \text{ mV} \\ b &= (0.008 \pm 0.006) \\ d &= (0.00029 \pm 0.00004) \text{ s}^3. \end{aligned}$$

Die Diffusionskonstante ergibt aus Gleichung ??:

$$D = (1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ s}.$$

Tabelle 3: Aufgenommene Spannungamplituden und Halbwertsbreite der Echos bei verschiedenen Pulsabständen.

τ/ms	U/mV	$t_{1/2}/\text{s}$	τ/ms	U/mV	$t_{1/2}/\text{s}$
1	-697	95	9	-465	94
2	-700	96	10	-387	90
3	-686	96	12	-265	89
5	-650	96	13	-216	89
6	-600	98	14	-160	89
8	-510	92			

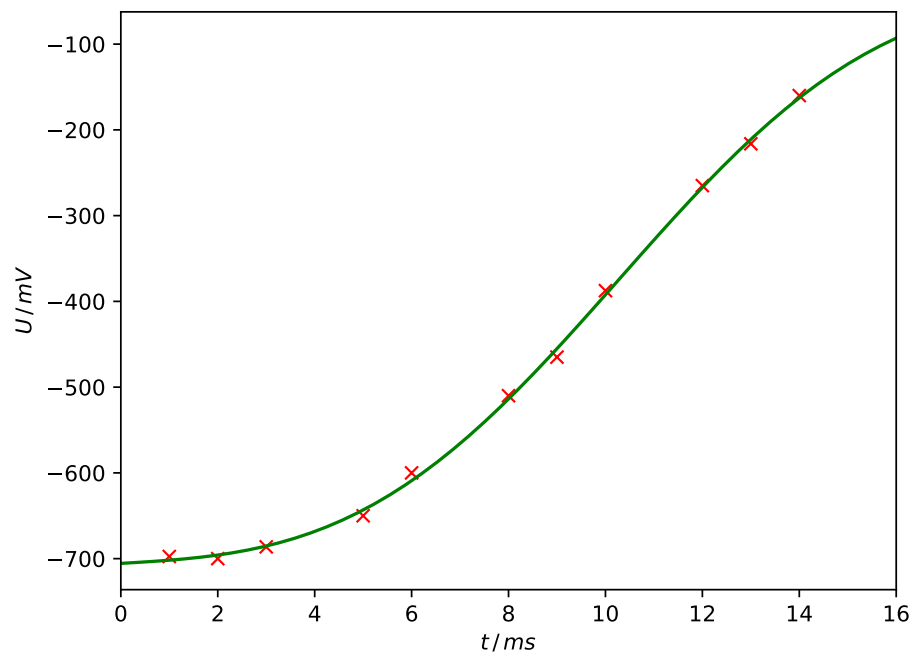


Abbildung 9: Spannungsamplituden der Echos bei verschiedenen Pulsabständen.

2.4 Bestimmung der Viskosität und des Molekylradius

Die Viskosität des destillierten Wassers lässt sich über

$$\eta(T) = \alpha \rho (t - \delta) \quad (24)$$

bestimmen, wobei $\alpha = 1.024 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$ die Eichkonstante der Apparatur, $\delta = 0.5 \text{ s}$ ein Korrekturglied und $\rho = 997 \text{ kg/m}^3$ die Dichte des Wassers ist. Für die gemessene Zeit von $t = 898 \text{ s}$ ergibt sich somit

$$\eta(20^\circ\text{C}) = 0.92 \text{ mPa s}$$

Mithilfe der Diffusionskonstante lässt sich nun der Molekylradius gemäß folgender Formel bestimmen:

$$r_D = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}. \quad (25)$$

Zudem kann der Molekylradius aus dem Molekulgewicht und der Dichte sowie mithilfe des Van-der-Waal Kovolumens [**VdW**] bestimmt werden:

$$r_{\text{Molekül}} = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot 0.74 \cdot \frac{M}{\rho N_A} \right)^{1/3} \quad (26)$$

$$r_{\text{VdW}} = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot V_{\text{Ko}} \right)^{1/3}. \quad (27)$$

Für den Molekylradius erhält man mit den verschiedenen Formeln folgende Ergebnisse:

$$\begin{aligned} r_D &= (1.24 \pm 0.17) \text{ \AA} \\ r_{\text{Molekül}} &= 1.74 \text{ \AA} \\ r_{\text{VdW}} &= 1.45 \text{ \AA} \end{aligned}$$

3 Diskussion

Anfangs war nur Gott