

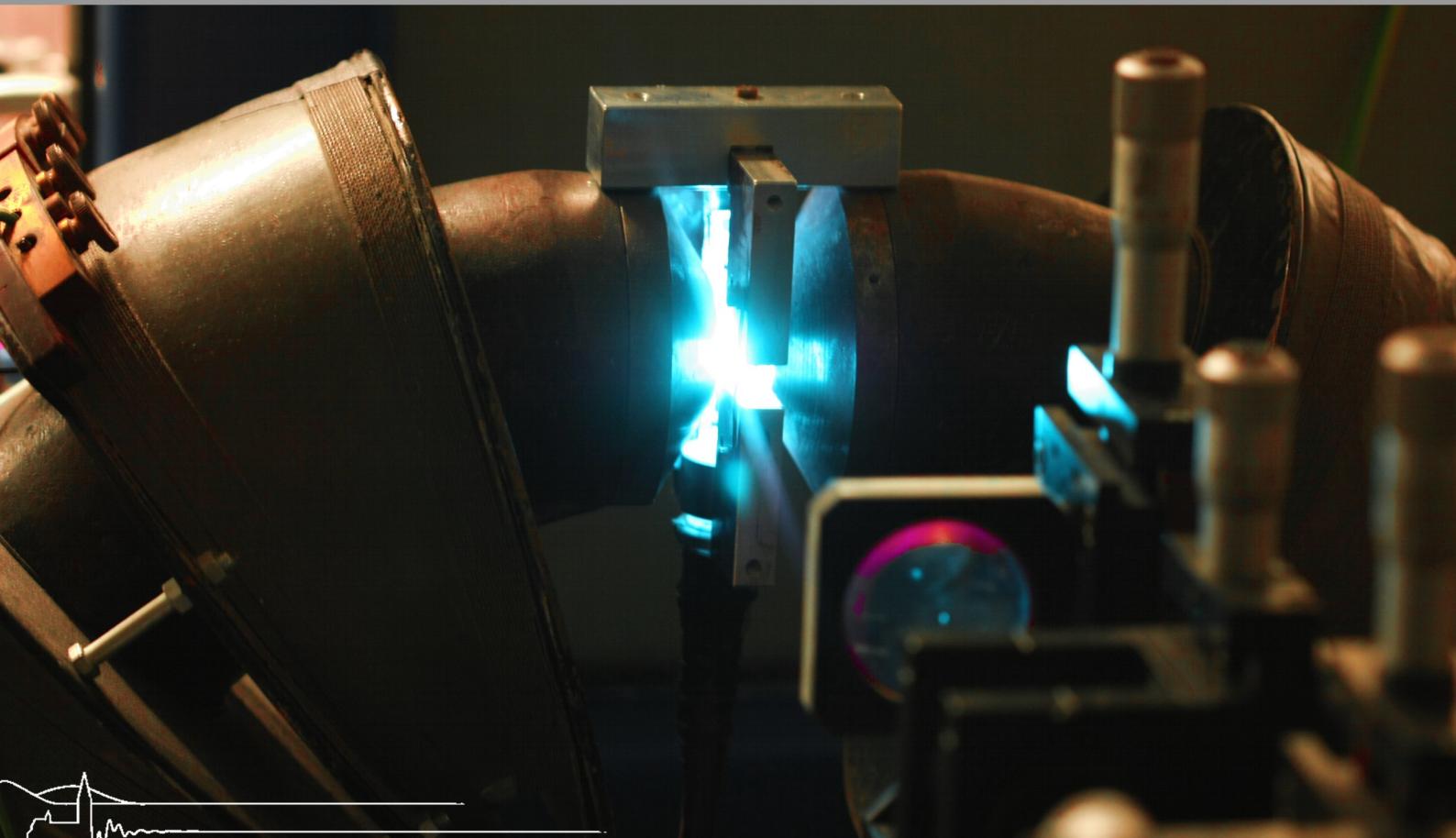


Versuchsanleitung

Fortgeschrittenen Praktikum

Teil I

Kernspinresonanz



FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM I

A.ORTNER (7/2008), M.KÖHLI (4/2011), K. KÖNEKE (8/2013)

Kernspinresonanz

INSTITUT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
FREIBURG IM BREISGAU

14. AUGUST 2013

Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort	1
2 Vorkenntnisse	1
3 Zusammenfassung theoretischer Grundlagen	2
3.1 Spin und Kernspin	2
3.2 Magnetisches Moment	2
3.3 Wechselwirkung mit Magnetfeldern und Strahlung (Kernspinresonanz)	3
3.4 Relaxationsprozesse	4
3.5 Halleffekt und Hallsonde	4
3.6 Lock-in-Verfahren	5
4 Messverfahren	6
4.1 Vermessung des Magnetfeldes	6
4.2 Vermessung der Kernspinresonanzfrequenz	6
5 Blockschaltbilder	9
6 Versuchsaufbau	11
7 Durchführung und Aufgabenstellung	14
7.1 Aufgabe 1	14
7.2 Aufgabe 2	14
7.3 Aufgabe 3	14
7.4 Aufgabe 4	15
7.5 Aufgabe 5	15
8 Anhang	16
8.1 Fragestellungen zur Vorbereitung	16
8.2 Details zur Optimierung des Lock-in-Signals	16
8.3 Verwendete Präparate	17
9 Geräteliste	18
10 Literatur	19

1 Vorwort

Die Kernspinresonanz (kurz: NMR von engl: *nuclear magnetic resonance*) wurde 1936 zum ersten mal von Isidor Rabi beschrieben und mit Atomstrahlen nachgewiesen. 1946 konnten Felix Bloch und Edward Mills Purcell Kernspinresonanz auch mit Flüssigkeiten und Festkörpern nachweisen. Für diese Arbeiten hat Rabi 1944 den Physiknobelpreis erhalten und Bloch und Purcell haben ihn 1952 erhalten.

Heute ist die Kernspinresonanz eine Standarduntersuchungsmethode in der Physik, Chemie und Medizin. Sie hat unter anderem auch wesentlich zur Strukturaufklärung biologischer interessanter Moleküle beigetragen. Seit bekannt wurde, dass abnormal verändertes Gewebe sich in den Kernrelaxationszeiten signifikant von normalem Vergleichsgewebe unterscheidet und Verfahren angegeben wurden, Kernresonanzparameter auch an räumlich ausgedehnten (und lebenden) Objekten zu messen, ist das Interesse an der Kernresonanz in der Biologie und Medizin sprunghaft gestiegen.

In diesem Versuch soll dieser Effekt an den einfachen Strukturen eines Protons untersucht werden. Im Einzelnen soll mit Hilfe einer Hallsonde die Homogenität bzw. Inhomogenität des Magnetfeldes eines Elektromagneten untersucht werden. Des weiteren soll das gyromagnetische Verhältnis γ der Protonen in Wasser und Glykol sowie das des ^{19}F -Atoms in Teflon bestimmt werden. Beim Fluor soll außerdem das kernmagnetisches Moment berechnet werden.

2 Vorkenntnisse

Um den Versuch zu verstehen ist es sinnvoll in folgenden Themenbereichen Kenntnisse zu erwerben:

- Kernspin, kernmagnetisches Moment und gyromagnetisches Verhältnis
- Ausrichtung des Atoms im magnetischen Feld, Wechselwirkung mit Strahlungsfeldern, Energieniveaus
- Boltzmannverteilung und Besetzung verschiedener Energieniveaus
- Kernspinresonanz (klassische und quantenmechanische Betrachtung)
- Relaxationsvorgänge, Linienbreite, Sättigung, magnetische Dipolwechselwirkung
- Halleffekt
- Aufbau eines kernmagnetischen Resonanz-Spektrometers
- Lock-in Verfahren, Synchrodetektor
- Differentielle Abtastung

3 Zusammenfassung theoretischer Grundlagen

3.1 Spin und Kernspin

Der Spin oder Eigendrehimpuls ist im Allgemeinen eine intrinsische Eigenschaft eines quantenmechanischen Elementarteilchens. Elektronen, Protonen und Neutronen haben jeweils den Spin $s = \frac{1}{2}$ und gehören zu der Familie der Fermionen. Im Gegensatz dazu heißen Teilchen mit ganzzahligem Spin Bosonen. Der Spin lässt sich halbklassisch erklären, als Rotation des Teilchens um seinen eigenen 'Schwerpunkt', und zwar mit fester Frequenz und variabler Drehachse. Diese Veranschaulichung macht aber natürlich nur bei Teilchen endlicher Ausdehnung überhaupt Sinn. Genau wie bei dem Drehimpuls lassen sich nicht alle drei Spinkomponenten gleichzeitig festlegen, sondern nur Betrag und Projektion auf eine frei wählbare 'Quantisierungsachse'. Die möglichen Beträge sind

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$$

mit Spinquantenzahl $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ und dem bekannten Planckschen Wirkungsquantum \hbar . Nun kann auch Atomkernen ein Spin, nämlich der sogenannten Kernspin zugeordnet werden. Dieser ist analog zum Spin folgendermaßen definiert:

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$$

Dabei bezeichnet I die Kernspinquantenzahl. Auch diese ist wieder wie der Spin nach den Regeln der Quantenmechanik richtungsquantisiert. Völlig analog zum Elektronenspin kann die Projektion des Kernspins auf die Quantisierungsachse, zum Beispiel der z-Achse die Werte $I_z = m_I \hbar$ mit $-I \leq m_I \leq +I$ annehmen. Damit ergeben sich also $2I + 1$ Einstellmöglichkeiten für I_z . Für Protonen oder z.B. den ^{19}F -Kern mit $I = \frac{1}{2}$ gibt es dann nur die beiden Einstellmöglichkeiten $m_I = +\frac{1}{2}$ und $m_I = -\frac{1}{2}$. Der Spin kann also parallel oder antiparallel zur Quantisierungsachse in diesem Versuch ausgerichtet sein.

3.2 Magnetisches Moment

Ein Spin oder Bahndrehimpuls eines quantenmechanischen Teilchens ist mit einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ verbunden, das Verhältnis beider beschreibt das gyromagnetische Verhältnis γ

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad \text{mit } \gamma = \frac{g_I \mu_K}{\hbar}$$

Die Konstante g_I bezeichnet den Kern-g-Faktor, welchen es auch in diesem Versuch zu bestimmen gilt. Er ist dimensionslos und charakteristisch für den jeweiligen Kern. Die zweite Konstante μ_K ist das sogenannte Kernmagneton, es berechnet sich analog zum Bohrschen Magneton durch

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

Hier wird allerdings anstelle der Elektronenmasse wie beim Bohrschen Magneton die Protonenmasse eingesetzt. Im Grundzustand von Atomkernen arrangieren sich die Nukleonen aufgrund des Pauliprinzips so, dass jeweils jedes Orbital mit zwei Protonen bzw. Neutronen entgegengesetzten Spins besetzt wird. Wenn nun ein gg- oder ug-Kern¹ vorliegt, so bleibt ein ungepaartes Nukleon über, was zu einem halbzahligen Gesamtspin führt. Im Gegensatz dazu erhält man bei einem uu-Kern mit zwei ungepaarten Nukleonen einen ganzzahligen Gesamtspin.

Für gg-Kerne die nur gepaarte Nukleonen besitzen, addiert sich der Gesamtkernspin zu $I = 0$. Da die Kerne des Sauerstoff- (^{16}O) und des Kohlenstoffatoms (^{12}C) gg-Kerne sind, besitzen sie keinen Gesamtspin. Damit erwarten wir bei unserem Versuch für die Glykol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)- und Wasserprobe (H_2O) als Spin, der in diesem Versuch gemessen werden kann den Spin des Wasserstoffatoms (Proton) mit $I = 1/2$. Beim ^{19}F -Kern erwarten wir bei 9 Protonen und 10 Neutronen ebenfalls einen Gesamtspin von $I = 1/2$

¹gu-Kern heißt Kern mit gerader Anzahl Protonen und ungerader Anzahl Neutronen, ug-Kern umgekehrt, das heißt insgesamt hat der Kern immer eine ungerade Anzahl von Nukleonen.

3.3 Wechselwirkung mit Magnetfeldern und Strahlung (Kernspinresonanz)

Wie im klassischen Fall hat ein Kern mit magnetischem Dipolmoment $\vec{\mu}$ im äußeren Magnetfeld \vec{B} die Energie

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Im Falle eines Feldes in z-Richtung gilt dann

$$E = -g_I \mu_K m_I B$$

Es ergeben sich also mehere unterschiedliche Niveaus, deren Wert von der magnetischen Quantenzahl m_I abhängig ist. Der energetische Abstand zweier benachbarter Zustände (Zeemanaufspaltung), das heißt für $\Delta m_I = \pm 1$ beträgt dann:

$$\Delta E = g_I \mu_K B$$

Diese Energie muss also aufgebracht werden beziehungsweise wird frei, wenn der Spin seine Ausrichtung ändert.

Außer durch Wechselwirkung der Kerne mit benachbarter Materie geschehen Übergänge zwischen den Zuständen durch spontane und induzierte Emission beziehungsweise Absorption von Photonen, also durch Wechselwirkung mit einem Strahlungsfeld. Da für die Übergänge ein fest definierter Energiebetrag aufgewendet werden muss beziehungsweise frei wird, geschieht dies nur bei der entsprechenden Frequenz. Diesen Vorgang bezeichnet man als Resonanz und die entsprechende Resonanzfrequenz ist gegeben durch:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g_I \mu_K B}{h} = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (1)$$

Wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist. Wie bei allen Absorptions- und Emissionsvorgängen lässt sich eine endliche Linienbreite messen, die sich hauptsächlich aus natürlicher Linienbreite, Einflüssen von Dopplereffekt und Stößen zusammensetzt.

Nun können Spins in energetisch tieferen Zuständen Photonen absorbieren und in einen energetisch höheren Zustand übergehen (umklappen), wodurch das Strahlungsfeld an Intensität verliert. Im Gegensatz dazu kann das Strahlungsfeld auch Energie gewinnen, wenn die Spins von einem energetisch höheren in ein tieferes Niveau unter Aussendung eines Photons übergehen.

Im thermischen Gleichgewicht sind die Besetzungszahlen eines Niveaus gegebener Energie Boltzmann verteilt. Das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier Energieniveaus ($E_{\text{hoch}} > E_{\text{tief}}$) ist somit gegeben durch:

$$\frac{n_{\text{hoch}}}{n_{\text{tief}}} = e^{-\frac{E_{\text{hoch}} - E_{\text{tief}}}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Wobei k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Aus der Gleichung geht hervor, dass sich insgesamt immer mehr Teilchen im energetisch tieferen als im höheren Zustand befinden. Folglich verliert das Strahlungsfeld insgesamt mehr Energie durch Absorption, als es durch den gegensätzlichen Prozess gewinnt. In diesem Versuch wird sich dies durch die Dämpfung eines Schwingkreises äußern.

3.4 Relaxationsprozesse

Intuitiv würde man erwarten, dass die Besetzungszahlen der beiden Zustände sich mit der Zeit angleichen müssten und somit der messbare Effekt abnimmt. Relaxationsvorgänge allerdings halten den Besetzungsunterschied aufrecht und gewähren somit ein Anhalten des Effektes.

1. Spin-Gitter Relaxation:

Bei der Spin-Gitter Relaxation geben angeregte Kerne ihre Energie in Form von Wärme an das Gitter der Molekülstruktur ab. Dieser Effekt ist strahlungslos, die Energie ist für das Strahlungsfeld also verloren.

2. Spin-Spin Relaxation:

Der Spin eines Kerns erzeugt am Ort eines zweiten Kerns ein Magnetfeld, so dass sich der zweite je nach Spinausrichtung in einem etwas stärkeren oder schwächeren Magnetfeld als dem Äußeren befindet. Dadurch hat der Kern eine leicht verschobene Resonanzfrequenz, was zu einer Verbreiterung der Linie führt.

3.5 Halleffekt und Hallsonde

Der Halleffekt tritt in einem stromdurchflossenen Leiter auf, der sich in einem Magnetfeld befindet, wobei sich ein elektrisches Feld aufbaut, das zur Stromrichtung und zum Magnetfeld senkrecht steht und das die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft kompensiert. Fließt also ein Strom mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v} , so erfährt ein Elektron der Ladung e die Lorentzkraft $\vec{F}_L = e \cdot (\vec{v} \times \vec{B})$. Dies führt zu einer Ladungstrennung im Leiter, so dass ein elektrisches Feld senkrecht zum Leiter und zum Magnetfeld entsteht. Die Ladungstrennung erfolgt solange bis sich ein Gleichgewicht zwischen Elektrischer- und Lorentzkraft eingestellt hat. Es gilt also $F_L = F_E$.

Für die abgreifbare Hallspannung erhält man dann folgenden Zusammenhang:

$$U_H = vBd$$

Schreibt man die Gleichung jetzt noch in Abhängigkeit von der Stromstärke I , die durch $I = nevBd$ mit n als Ladungsträgerdichte gegeben ist dann erhält man:

$$U_H = \frac{I}{ne}$$

Offensichtlich ist nun die Hallspannung um so größer, je kleiner die Zahl der Ladungsträger ist. Um diese Tatsache auszunutzen verwendet man daher bevorzugt Halbleiter. Diese haben im Vergleich mit normalen Leitern eine deutlich geringe Zahl an freien Ladungsträgern.

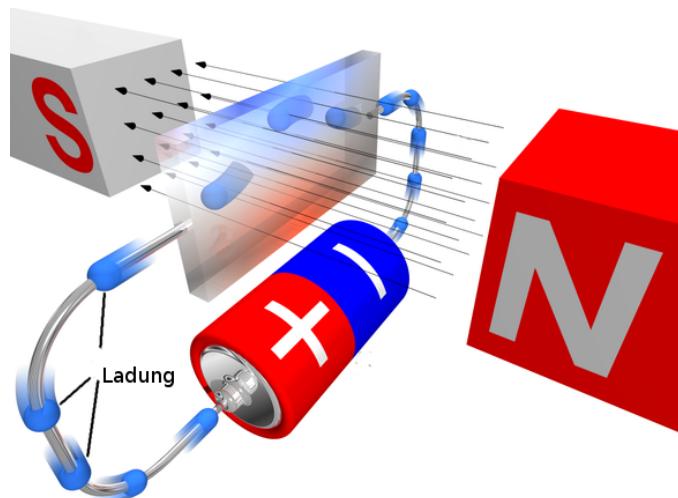


Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Hallsonde, modifiziert aus Quelle: wikimedia commons

3.6 Lock-in-Verfahren

Die Lock-in-Methode ist eine Messtechnik die relativ kleine Signale bei großem Rauschen sichtbar macht. In einem sogenannten Synchrondetektor wird das Eingangssignal mit einem Referenzsignal multipliziert, dann mit Hilfe eines Tiefpasses integriert und schließlich verstärkt. Dabei werden nur die Teile des Eingangssignals durchgelassen, welche die gleiche Frequenz wie das Referenzsignal und eine konstante Phase haben. Anschaulich heißt das, es wird nur der Bereich des Signals verstärkt, bei dem ein Ereignis erwartet wird. Der Ausgang des Synchrondetektors liefert dann eine Gleichspannung, die proportional zur Stärke des Eingangssignals und zum Kosinus der Phasenverschiebung zwischen Eingang- und Referenzspannung ist. Bei 0° Phasenverschiebung ist die Ausgangsspannung maximal, bei 180° minimal und bei 90° beziehungsweise 270° verschwindet sie. Aufgrund der unkorrelierten Phase des Rauschens, liefert dieses keinen Beitrag zur Ausgangsspannung, wodurch stark verrauschte Signale sichtbar gemacht werden können. Zur Modulation des Magnetfeldes wird eine Überlagerung eines Sinus mit einer Sägezahnspannung U_{sz} sehr viel kleinerer Frequenz und größerer Amplitude benutzt. Es gilt dann: $U(t) = U_{sz} + U_0 \sin(\omega t)$. Die bei kontinuierlicher linearer Steigung der Sägezahnspannung erhaltene Absorptionskurve $A(U)$ kann dann differenziell abgetastet werden. Das dabei zunächst entstehende Signal kann, wenn die Amplitude klein gegen den Hub der Sägezahnspannung ist, in einer Taylorreihe entwickelt werden.

$$A(U(t)) \approx A(U_{sz}) + \frac{dA}{dU} U_0 \sin(\omega t)$$

Danach wird das entwickelte Signal in der Lock-in-Einheit mit der Referenzspannung $U_0 \sin(\omega t)$ multipliziert und dann integriert. Als Ergebnis erhält man die Ableitung der Absorptionskurve. Alle Anteile des ursprünglichen Signals, die nicht der Frequenz des Sinus entsprechen, werden im Optimalfall herausgefiltert. Der mathematische Hintergrund wird durch die Orthogonalitätsrelationen von trigonometrischen Funktionen wiedergegeben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin(\omega_1 t) \sin(\omega_2 t) dt = \delta(\omega_2 - \omega_1)$$

Störende Signale wie Rauschen der Elektronik und unkorrelierte netzsynchrone Einflüsse können so effektiv reduziert werden.

4 Messverfahren

4.1 Vermessung des Magnetfeldes

Die Hallsonde zur Vermessung des Magnetfeldes ist an einem dünnen Stab mit Millimeterskala angebracht. Damit kann man relativ genau das Magnetfeld in der kleinen Probenöffnung zwischen den Polschuhen des Elektromagneten vermessen. Das Magnetfeld sollte in Abhängigkeit der y-Position vermessen werden und so dessen Homogenität überprüft werden.

4.2 Vermessung der Kernspinresonanzfrequenz

Die Idee der Messung ist es, nicht die Frequenz des Strahlungsfeldes über die Resonanz zu fahren, sondern den Zeeman-Effekt auszunutzen und das Magnetfeld bei konstantem Strahlungsfeld, zu variieren. Wird nun die Resonanz überfahren und die Kerne klappen in das energetisch höhere Niveau um, erleidet das Strahlungsfeld Verluste, was sich als Dämpfung der Amplitude des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes bemerkbar macht.

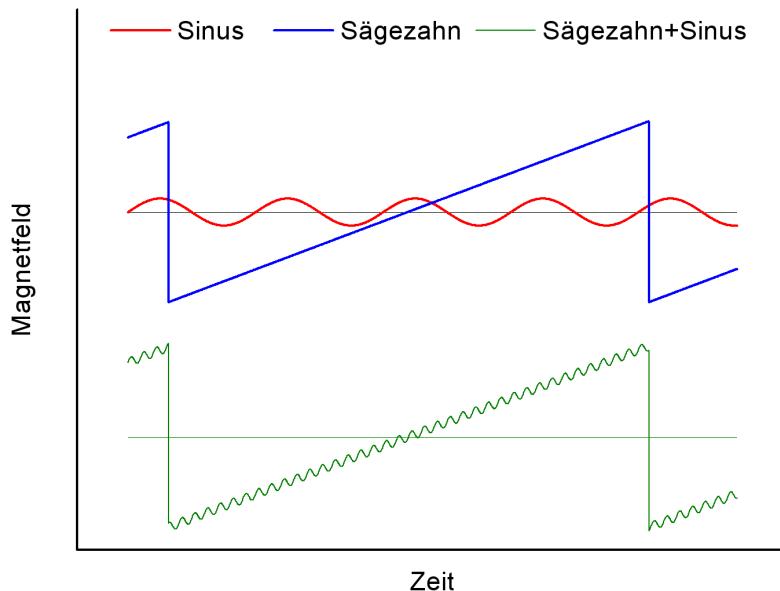


Abbildung 2: Mögliche Modulationen des Magnetfeldes

Kernstück des Versuchs ist ein starker Elektromagnet an dessen Polschuhen weitere kleine Korrekturspulen angebracht sind. Sie dienen zur Variation des Magnetfeldes in z-Richtung. Dies geschieht in den ersten Versuchsteilen mit einem Sinusgenerator mit einstellbarer Amplitude und zwei fest vorgegebenen Frequenzen. Im letzten Versuchsteil wird die Variation des Magnetfeldes durch einen einstellbaren Funktionsgenerator mit Addierer, welcher Sinus- und Sägezahnspannungen mit jeweils einstellbarer Frequenz und Amplitude überlagern kann. Die möglichen Variationen des Magnetfeldes sind für alle Versuchsteile sind in Abb. 2 exemplarisch dargestellt. Hierbei sind sämtliche Variationen symmetrisch zur Spannung Null. Das heißt das Magnetfeld wird symmetrisch um das starke und fix eingestellte Elektromagnetfeld erhöht bzw. reduziert. Das Strahlungsfeld ist durch eine Schwingkreisspule realisiert die ein hochfrequentes Feld passender Frequenz einstrahlt. Diese Schwingkreisspule ist direkt zwischen den beiden Polschuhen des starken Elektromagneten fest eingebaut und hat oben eine Öffnung in der die verschiedenen Proben eingeführt werden. Die Frequenz des selbsterregenden HF-Oszillators kann am Frequenzgenerator variiert und mit einem Frequenzzähler gemessen werden. Das resultierende Absorptionssignal (Rückgang der Amplitude) wird auf dem Oszilloskop beobachtet.

Messmethode 1:

Ziel ist es die Resonanzfrequenz zu finden. Legt man bei beliebig eingestellter Frequenz des HF-Oszillators nun ein sinusförmiges Magnetfeld an, so wird die Resonanz zweimal pro Periode durchfahren. Das heißt man sieht am Oszilloskop pro Sinusperiode zwei Absorptionsminima. Sind diese genau äquidistant, so ist anschaulich klar, dass sie beim Nulldurchgang des modulierten Magnetfeldes liegen. Daher liegt die eingestellte Frequenz auf der Resonanzfrequenz der Probe im Magnetfeld des Elektromagneten. Um die Resonanzfrequenz bei bekanntem Magnetfeld, dem Magnetfeld des Elektromagneten zu finden, muss die HF-Frequenz folglich so eingestellt werden, dass die Absorptionsminima am Oszilloskop genau den gleichen Abstand haben.

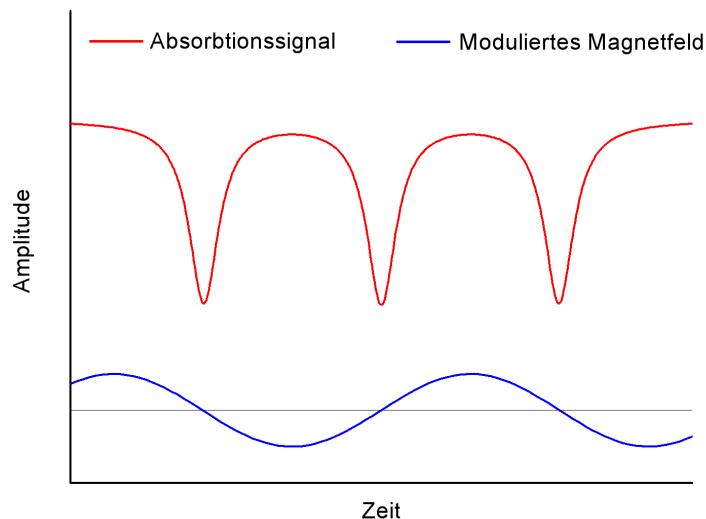


Abbildung 3: Absorptionsbild am Oszilloskop

Messmethode 2 (Lock-in-Verfahren):

Mit dem Lock-in-Verfahren ist es möglich, die Resonanzfrequenz wesentlich genauer zu bestimmen. Da man statt der normalen Absorptionskurve ein differenziertes Signal, d.h. die Ableitung der Absorptionskurve erzeugt (Dispersionskurve), ist das Minimum der Absorptionskurve nun der Nulldurchgang der differenzierten Kurve (Ableitung beim Minimum ist Null) und damit wesentlich genauer ablesbar. Jetzt wird das Magnetfeld primär mit einem Sägezahn variiert. Zur Erzeugung des differenzierten Signals wird zusätzlich ein Sinus kleiner Amplitude überlagert (Amplitude wesentlich kleiner, Frequenz wesentlich größer als Sägezahn). Um diesen Nulldurchgang exakt zu bestimmen, wird am Oszilloskop eine geeignete Messung gespeichert und per USB-Stick an einen PC übertragen. Die Messkurven können am Oszilloskop als Bild und als List mit Comma-Separated-Values (CSV) gespeichert werden.

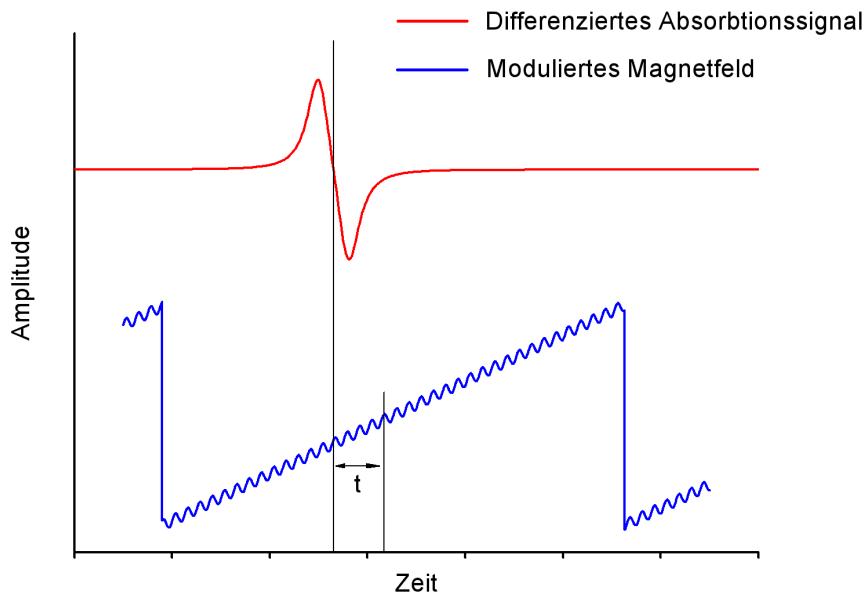


Abbildung 4: Differenziertes Absorptionsbild (Lock-in-Signal)

Da der Sägezahn symmetrisch um Null ist, ist die Resonanzfrequenz zum bekannten Elektromagnetfeld genau dann gefunden, wenn der Nulldurchgang der Dispersionskurve sich mit dem Nulldurchgang des Sägezahns schneidet. Durch Variation des eingestrahlten HF-Feldes wird die Resonanz variiert. Durch Messung des zeitlichen Abstandes Δt vom Nulldurchgang der Dispersionskurve zum Nulldurchgang des Sägezahns für verschiedene Frequenzen (HF) kann durch Interpolation auf die Resonanzfrequenz beim Elektromagnetfeld geschlossen werden. Alternativ können die zeitlichen Abstände zu einer Flanke gemessen werden und dann auf die Resonanz interpoliert werden.

5 Blockschaltbilder

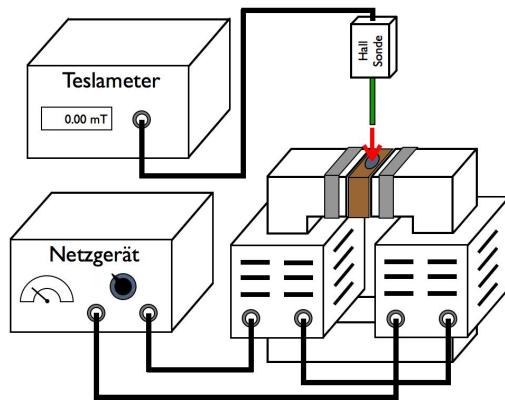


Abbildung 5: Blockschaltbild für die Vermessung des Magnetfeldes in Aufgabe 1

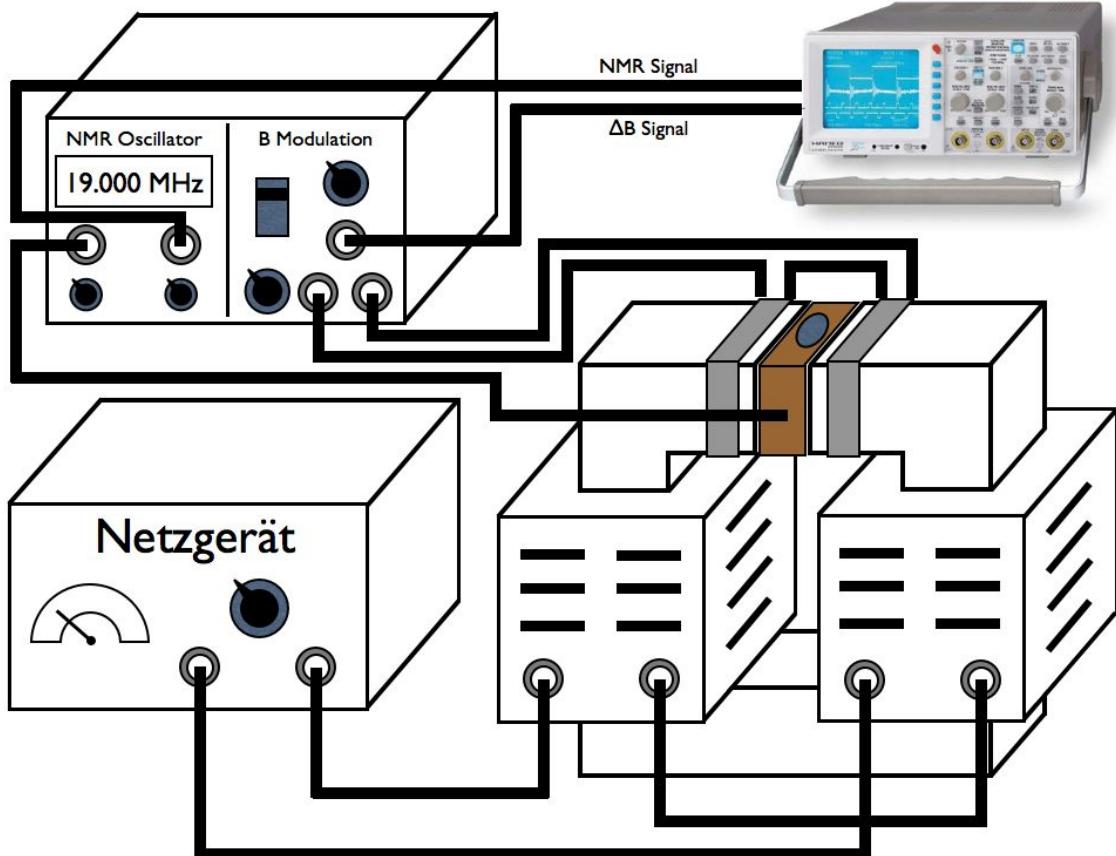


Abbildung 6: Blockschaltbild zur Messung der Resonanzfrequenz mit Messmethode 1 in Aufgabe 2,3 und 4 (Vorverstärker = NF-Verstärker)

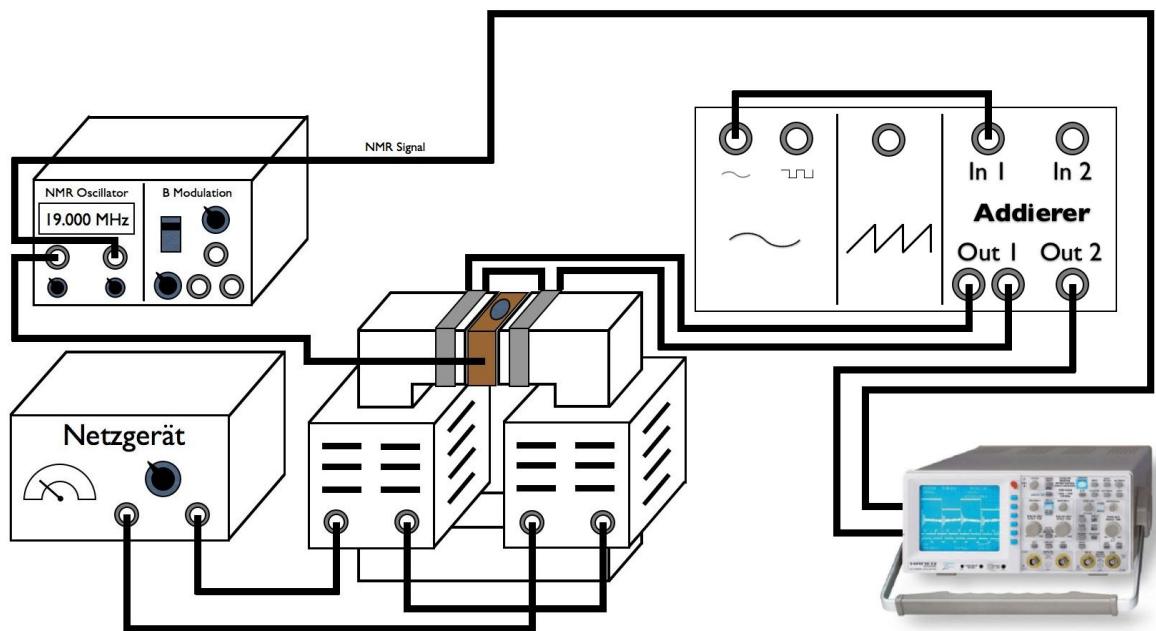


Abbildung 7: Blockschaltbild zur Messung der Resonanzfrequenz mit Messmethode 1 als Vorbericht zum Aufbau des Lock-in-Verfahrens in Aufgabe 5

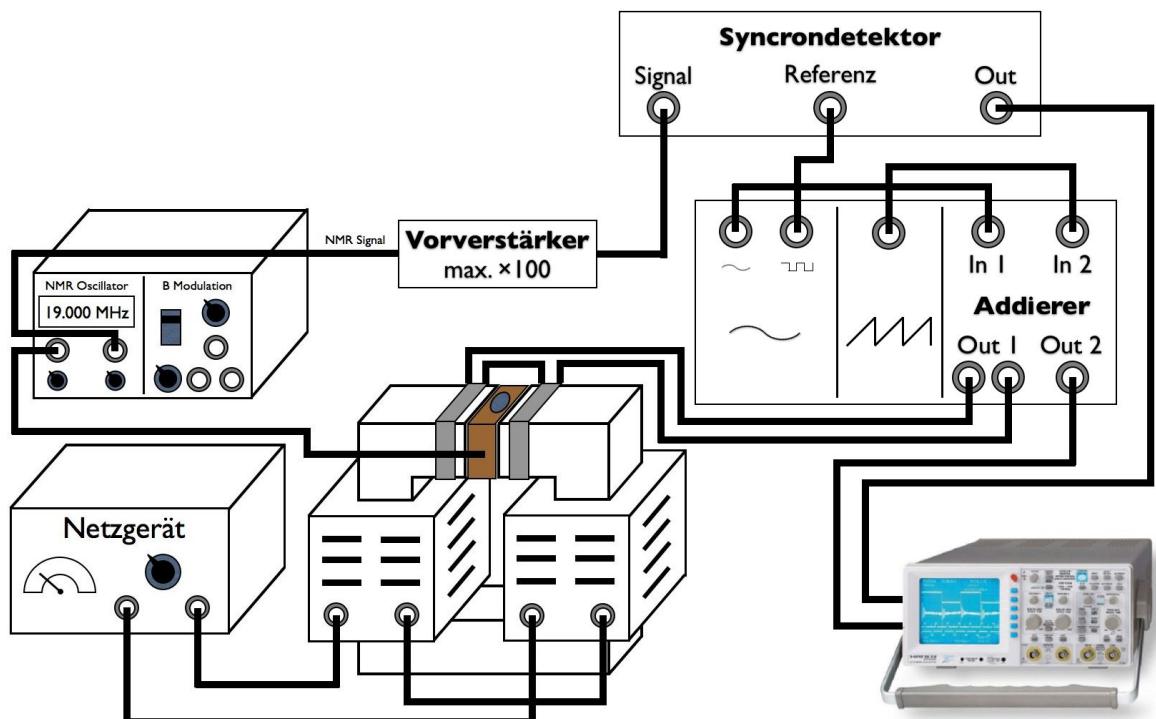


Abbildung 8: Blockschaltbild zur Messung der Resonanzfrequenz mit Messmethode 2 (Lock-in-Verfahren) in Aufgabe 5

6 Versuchsaufbau



Abbildung 9: Hallsonde und Teslameter

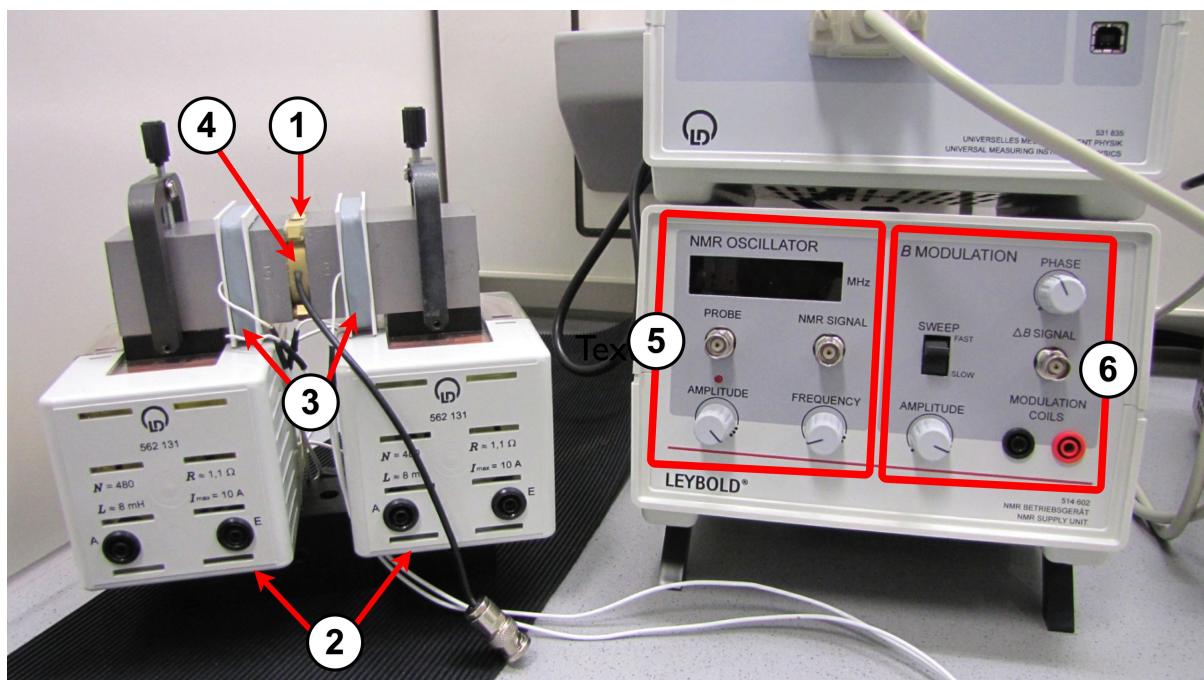


Abbildung 10: 1) Probenöffnung 2) Spulen des starken Elektromagneten 3) Spulen des modulierenden Elektromagneten 4) HF-Oszillatator 5) Steuernung des HF-Oszillators und Auslese des NMR Signals 6) Steuerung der Modulationsspulen und Auslese des ΔB .

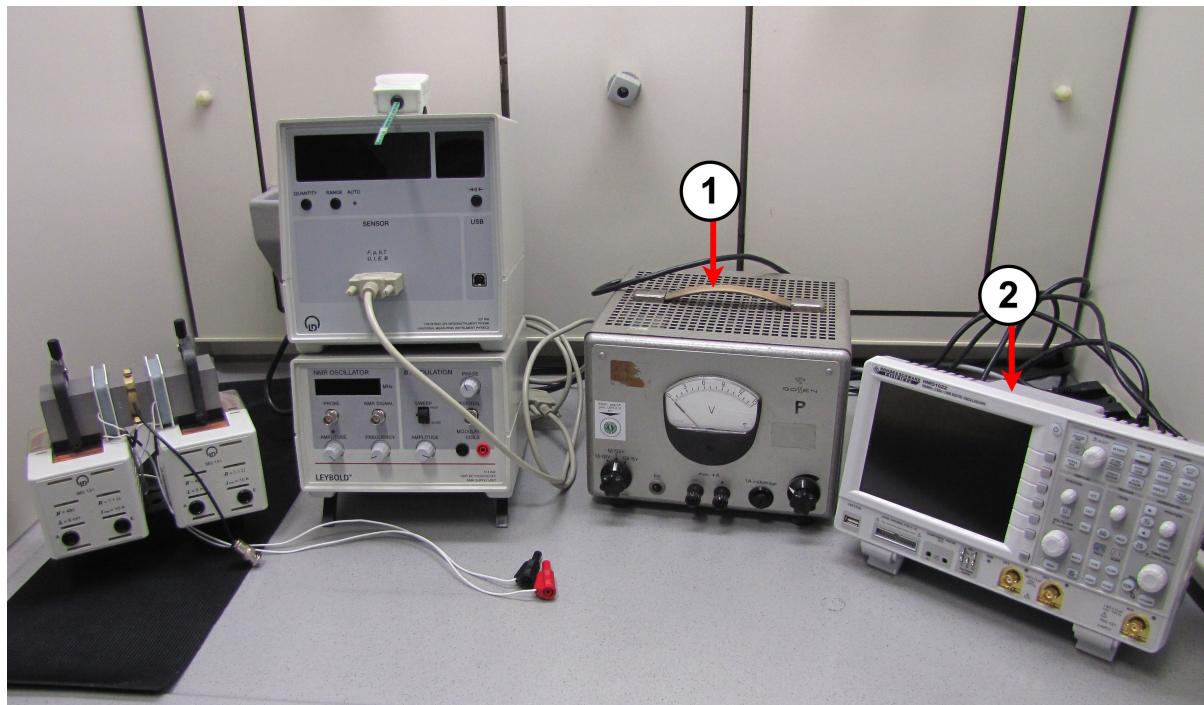


Abbildung 11: 1) Stromversorgung für den starken Elektromagnet 2) Oszilloskop.

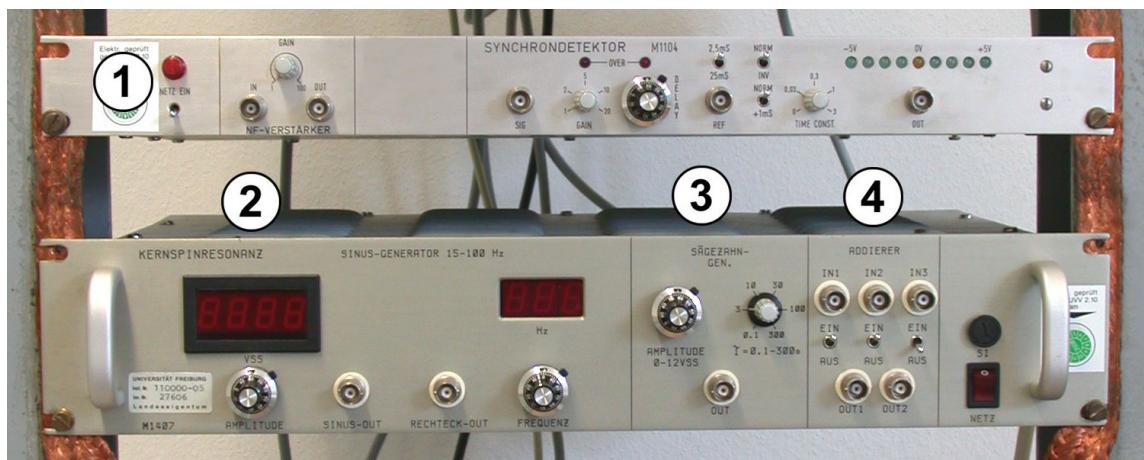


Abbildung 12: 1) Synchrodetektor 2) Sinusgenerator 3) Sägezahngenerator 4) Addierer.



Abbildung 13: Die für den Versuch zu verwendeten Proben

7 Durchführung und Aufgabenstellung

Übersicht

1. Bestimmen Sie das Magnetfeld des Elektromagneten mit der Hallsonde und untersuchen sie die Homogenität des Feldes.
2. Bestimmen Sie das kernmagnetische Moment des ^{19}F -Kerns in Teflon.
3. Bestimmen Sie das gyromagnetische Verhältnis des Protons in Wasserstoff.
4. Bestimmen Sie das gyromagnetische Verhältnis des Protons in Glykol.
5. Bestimmen Sie die Protonenresonanzfrequenz der Wasserstoffprobe mit Hilfe des Lock-in-Verfahrens.

Passende Fehlerabschätzung bei Durchführung und Fehlerrechnung in der Auswertung ist bei allen Aufgabenteilen zu betreiben.

7.1 Aufgabe 1

Vermessung des Magnetfeldes mit der Hallsonde

Durchführung: Verbinden Sie die Hallsonde mit dem Teslameter (Abb. 5). Untersuchen Sie das Elektromagnetfeld auf Homogenität, indem Sie in sinnvollen Abständen die Feldstärke messen.

Technische Hinweise: Die Hallsonde ist an der Spitze einer grünen Millimeterskala angebracht uns so mit ist die Position der Sonde relativ genau bestimmbare. Achten Sie darauf dass das Magnetfeld genau senkrecht durch die Hallsonde geht und Sie die Hallsonde nicht um die y Achse verdrehen.

Auswertung: Stellen Sie das Ergebnis in einer 2D-Darstellung graphisch dar. Wählen Sie Maßstäbe so, dass auch kleine Abweichungen vom Nennwert des Feldes noch sichtbar sind (Inhomogenitäten).

7.2 Aufgabe 2

Bestimmung des kernmagnetischen Moments des ^{19}F -Kernes in Teflon

Durchführung: Wählen Sie anhand der vorangegangen Messung einen sinnvollen Arbeitspunkt für Ihre weitere Messung und bringen Sie die Teflonprobe in Position. Sie können die eintauchtiefe der Proben mit dem Gummiring variieren. Verkabeln Sie die einzelnen Komponenten gemäß dem Blockschaltbild Abb. 6. Modulieren Sie das Feld nun mit einem Sinus. Stellen Sie dann die Frequenz des HF-Oszillators an der Stellschraube am Steuergehäuse auf die Resonanz ein, indem Sie das Absorptionsbild am Oszilloskop beobachten. Normalerweise ist die Äquidistanz der Absorptionsminima am Oszilloskop bereits gut erkennbar. Die ^{19}F -Resonanzfrequenz/Magnetfeldstärke liegt etwa bei 40,06 MHz/T.

Technische Hinweise: Für ein gutes Signal sollte eine möglichst große Amplitude des modulierenden Magnetfeldes gewählt werden. Die Phase des modulierenden Sinussignals kann gegebenenfalls angepasst werden. Das Signal reagiert sehr empfindlich auf Schwingungen des Aufbaus (Wackeln an Kabeln, Stoßen des Tisches, Vorbeigehen an der Apparatur usw.).

Auswertung: Berechnen Sie das kernmagnetische Moment des ^{19}F -Kerns

7.3 Aufgabe 3

Bestimmung des gyromagnetischen Verhältnisses des Protons in Wasserstoff

Durchführung: Führen Sie die Messung wie in Aufgabe 2 mit der Wasserstoffprobe durch. Das Absorptionssignal beim Wasserstoff ist etwas schwächer und schwerer exakt zu justieren. Versuchen Sie das Absorptionssignal mit Sinusfrequenz, Sinusamplitude und HF-Frequenz zu optimieren. Die Protonenresonanzfrequenz pro Magnetfeldstärke liegt etwa bei 42,58 MHz/T

Technische Hinweise: gleiche wie Aufgabe 2.

Auswertung: Berechnen Sie das gyromagnetische Verhältnis des Protons.

7.4 Aufgabe 4

Bestimmung des gyromagnetischen Verhältnisses des Protons in Glykol

Durchführung: Führen Sie die Messung wie in Aufgabe 2 mit der Glykolprobe durch. Die Protonenresonanzfrequenz pro Magnetfeldstärke liegt wieder etwa bei 42,58 MHz/T

Technische Hinweise: gleiche wie Aufgabe 2. Die Glykolprobe ist sehr störungsanfällig. Wenn kein Absorptionssignal zu sehen ist oder der Frequenzen weit ab der erwarteten Protonenresonanzfrequenz gemessen werden, ist die Probe defekt und die Messung kann nicht durchgeführt werden.

Auswertung: Berechnen Sie das gyromagnetische Verhältnis des Protons und vergleichen Sie mit dem Ergebnis aus Aufgabe 3

7.5 Aufgabe 5

Feinvermessung der Protonenresonanzfrequenz beim Wasserstoff mit dem Lock-in-Verfahren

Durchführung: Bringen Sie die Wasserstoffprobe wieder in Position und stellen Sie die Resonanzfrequenz so ein, dass ein schönes Absorptionsbild zu sehen ist. Sie sollten zuerst einmal die Modulationsspulen mit dem Sinusgenerator aus dem nebenstehenden 19 Zoll Rack betreiben und auch von dort die Magnetfeldmodulation am Oszilloskop messen, siehe Abb. 7. Stellen Sie mit diesem Versuchsaufbau die Resonanzfrequenz genau ein damit Sie einen guten Ausgangspunkt für den Aufbau der Lock-in-Schaltung haben. Denken Sie daran dass Sie wahrscheinlich für diesen Vorbereitungsteil eine größere Sinusamplitude und kleinere Frequenz benötigen als für die folgende Lock-in-Schaltung.

Verkabeln Sie nun die einzelnen Komponenten gemäß dem Blockschaltbild in Abb. 8. Hierzu verwenden Sie für die Magnetfeldmodulation und die Oszilloskopauslese die Gerät im nebenstehenden 19 Zoll Rack, siehe Abb. 12. Modulieren Sie diesmal das Magnetfeld mit dem Sägezahn mit überlagertem Sinus. Bevor jetzt die eigentliche Messung begonnen werden kann, müssen die Einstellungen der Elektronik optimiert werden. Dazu das Signal auf dem Oszilloskop beobachten und auf den Sägezahn triggern. Nach Einstellen eines guten differenzierten Absorptionssignals lesen Sie die Daten des Oszilloskopes per USB Stick aus. Mit diesen Daten können Sie am PC nun den Nulldurchgang von Sägezahn und Absorptionssignal bestimmen und deren zeitlichen Abstand genau vermessen. Durch Variation der HF-Frequenz kann die Dispersionskurve gegenüber dem Sägezahn verschoben werden. Messen Sie die zeitlichen Abstände von Nulldurchgang Sägezahn zu Nulldurchgang Dispersionskurve für verschiedene Oszillatorfrequenzen.

Technische Hinweise: Die wichtigsten Parameter die für ein gutes Signal optimiert werden müssen sind:

- Zeitkonstante Synchrondetektor: 0,3 s - 3 s (Dispersionsignal wird mit großer Zeitkonstante besser)
- Periode Sägezahn: 3 s - 100 s (Dispersionsignal wird mit großer Periode besser)
- Amplitude Sägezahn: 2 V_{ss} - 6 V_{ss} (Dispersionsignal wird mit kleiner Amplitude (weniger Hub pro Zeit) besser)
- Sinusamplitude und Frequenz klein im Vergleich zu Sägezahn ($A < 1 \text{ V}_{ss}$, f ca. 50 Hz)

Die technischen Gründe für diese Größen können dem Anhang 5.1 *Details zur Optimierung des Lock-in-Signals* entnommen werden.

Auswertung: Tragen Sie HF-Frequenzen gegen die zeitlichen Abstände auf und interpolieren Sie auf die Resonanzfrequenz zum Elektromagnetfeld. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem aus Aufgabe 3.

8 Anhang

8.1 Fragestellungen zur Vorbereitung

1. Welche Methoden zur Messung von Magnetfeldern kennen Sie? Wie unterscheiden sie sich im Meßbereich und in der erreichbaren Genauigkeit?
2. Erklären Sie die mit den verschiedenen Verfahren beobachteten Signalformen (Absorptions-, Dispersionskurve). Bei sinusförmiger Modulation des Magnetfeldes und zeitsynchroner Ablenkung am Oszilloskop besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der x-Achse auf dem Bildschirm und dem Magnetfeld. Erläutern Sie dies. Könnten Sie dennoch die Breite der Resonanzlinie bei größerem Modulationshub messen?
3. Welche Einflüsse wirken sich auf die Linienbreite aus? Schätzen Sie die Größenordnung der einzelnen Beiträge zur Verbreiterung ab.
4. Was ist ‘Motional Narrowing’?
5. Warum rotiert die Probe in Apparaturen, mit denen eine hohe Auflösung erreicht werden soll?
6. Was sind die Voraussetzungen, um NMR-Spektren mit hoher Auflösung (weniger als 1 Hz) erzielen zu können?
7. Was versteht man unter ‘Chemischer Verschiebung’ (*Chemical Shift*) und Spin-Spin-Wechselwirkung?
8. Welche Anwendung findet die NMR-Spektroskopie in der Chemie?
9. Was ist ein Kernspin-Tomograph?
10. Erläutern Sie die Funktionsweise eines Lock-in-Verstärkers und Synchrodetektors. Welche Vorteile bieten Meßverfahren, in denen diese Technik angewandt werden kann?

8.2 Details zur Optimierung des Lock-in-Signals

Der Vorverstärker, der im Synchrodetektor integriert ist, ist als Bandpass ausgeführt. Die nominelle Verstärkung wird nur in dem für den Versuch wichtigen Frequenzbereich erreicht. Die Grenzfrequenzen sind $f_{\min} = 10 \text{ Hz}$ und $f_{\max} = 100 \text{ Hz}$. Dies ermöglicht die Beobachtung des vom hochfrequenten Rauschen befreiten Signals am Ausgang des Vorverstärkers. Gelegentlich hilft dies bei der Optimierung der Lock-in-Parameter-Einstellung, allerdings nicht wesentlich, da der Hauptanteil der Störungen teils netzsynchron (50 Hz und 100 Hz), teils modulationsfrequenzsynchrone ist und daher nicht unterdrückt wird. Die Messung der Resonanz mit dem Lock-in-Verfahren erfordert eine gute Vorbereitung! Zunächst ist sicherzustellen, daß der eingestellte Modulationshub (Sinus) kleiner ist als die Halbwertsbreite der Resonanz, damit annähernd die erste Ableitung der Resonanzkurve aufgezeichnet wird. Dann ist bei abgeschaltetem Sägezahn die Resonanzfrequenz genau einzustellen. Verstellt man nun die HF ein klein wenig, so daß man in etwa auf einer der Flanken der Resonanzkurve steht, dann muß sich am Signalausgang des HF-Oszillators ein modulationsfrequenzsynchrone niedrfrequentes Signal ergeben. Dieses ist zwar völlig verrauscht und kaum als solches zu erkennen, aber durch Optimieren der Verstärkung des Vorverstärkers und des Lock-in-Verstärkers ist es möglich, ein positives oder negatives Ausgangssignal zu erhalten. Für die Optimierung der Einstellungen sind zwei Punkte ganz wichtig:

1. Da das Signal des Oszillators sehr verrauscht ist, ist eine starke Glättung des Lock-in-Ausgangssignals erforderlich. Hierzu sind Zeitkonstanten zwischen 0,3 s und 3 s notwendig, für die Aufzeichnung mit dem Speicher-Oszilloskop am besten 1 s oder 3 s. Es ist dann darauf zu achten, dass beim Scannen mit der Sägezahnspannung die Resonanz so langsam durchfahren wird, dass diese Zeitkonstante keinen nennenswerten Einfluss auf das Signal hat, das heißt die Zeit, in der die Resonanz überstrichen wird, muss deutlich größer sein als die eingestellte Zeitkonstante (zum Beispiel 10 s). Das bedeutet, dass eine sehr langsame Geschwindigkeit (zum Beispiel $T = 100 \text{ s}$ oder 300 s) und gegebenenfalls auch ein nur relativ geringer Hub für den Sägezahn eingestellt werden muss.

2. Die modulationssynchronen Störungen auf dem Oszillator-Ausgangssignal sind nicht unabhängig vom Magnetfeld. Das führt zu einer nicht mit der Resonanz korrelierten Variation des Lock-in-Ausgangssignals während des Scans. Daher ergibt die Aufzeichnung des Spektrums keine 'horizontale' Grundlinie. Außerdem muss das Lock-in-Ausgangssignal an den Resonanzstellen nicht genau Null sein. Wichtig ist, dass es von seinem Wert an der Resonanz in kleinen Bereichen rechts und links davon in verschiedene Richtungen abweicht. Die Phaseneinstellung des Lock-in-Verstärkers ist auch nicht so ganz einfach. Das liegt daran, dass an dem vorhandenen Gerät nicht die Phase sondern eine Verzögerungszeit zwischen Referenz- und Signalkanal eingestellt wird. Bei gegebener Verzögerung ergibt sich daher zu jeder Modulationsfrequenz eine andere Phaseneinstellung. Dazu kommt, dass mit dem Poti für die Verzögerungseinstellung nicht der vollständige für die Messung notwendige Bereich überstrichen werden kann. Es sind zusätzliche Schalter angebracht, mit denen das Signal invertiert, der Verzögerungs-Einstellbereich eingeschaltet und eine zusätzliche feste Verzögerung von 1 ms eingestellt werden kann. Das Ablesen der eingestellten Phase ist daher nicht leicht. Es muss zunächst die eingestellte Verzögerung abgelesen und daraus dann entsprechend der benutzten Modulationsfrequenz die Phase ausgerechnet werden. Kalibrieren Sie die Einstellmöglichkeiten, indem Sie vor Beginn der Messung das Ausgangssignal des Addierers (nur Sinusspannung eingeschaltet!) auf den Signal-Eingang des Synchrondetektors geben (kleine Amplitude und Verstärkung wählen!) und ohne Glättung (Zeitkonstante = 0 s) das Ausgangssignal auf dem Oszilloskop beobachten. Wählen Sie eine Modulationsfrequenz von 100 Hz ($T = 10,0 \text{ ms}$). Stellen Sie zunächst die Phase Null ein, das heißt nur positive Halbwellen sind auf dem Oszilloskop zu sehen. Messen Sie dann die Zeitverzögerung bezogen auf diese Einstellung als Funktion der Potistellung. Wiederholen Sie diese Messung für den zweiten Bereich und den invertierten Betrieb. Kontrollieren Sie die Verschiebung des Einstellbereichs durch die zusätzliche Verzögerung von 1 ms. Kontrollieren Sie die absolute Phasenlage (das heißt die Einstellung für Phase 0) bei anderen Frequenzen. Stellen Sie sicher, dass die relativen Verschiebungen gleich sind. Bei dieser Kalibrierung zeigt sich auch, dass die Schaltintervalle (gesteuert durch das Referenzsignal) nicht gleichmäßig lang sind, da schon das vom Generator abgezweigte Sinussignal verschieden lange positive und negative Bereiche hat. Das hat allerdings außer einem geringen Verlust an Empfindlichkeit keinen nennenswerten Einfluss auf die Messung.

8.3 Verwendete Präparate

- Wasserstoff: H_2

Das Wasserstoffisotop ^1H tritt mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,9844% auf, ferner die Isotope ^2H , ^3H . Der Kernspin I von ^1H beträgt $1/2$. Die Protonen-Resonanzfrequenz pro Magnetfeldstärke beträgt ungefähr $\nu_R/B = 42,58 \text{ MHz/T}$.

- Glykol, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$

Der Kernspin des häufigsten Kohlenstoffisotops (^{12}C mit 98,90% Häufigkeit) ist 0, ebenso der Kernspin des häufigsten Sauerstoffisotops (^{16}O mit 99,762%).

- Teflon, Abkürzung für Polytetrafluorethen, vollfluoriertes Kohlenstoff-Polymer

Das Isotop ^{19}F hat eine Häufigkeit von 100%. Der Kernspin ist $1/2$. Die ^{19}F -Resonanzfrequenz pro Magnetfeldstärke beträgt ungefähr $\nu_R = 40,06 \text{ MHz}$.

9 Geräteliste

- Elektromagnet mit zwei 10 A Spulen und je 480 Windungen
- Netzteil zum Betrieb des starken Elektromagneten
- Modulationsspulen
12 mm × 52 mm × 52 mm und 320 Windungen
- Hallsonde
Empfindlichkeit 59,0 mT/V
- NMR Betriebsgerät
Hochfrequenz ca. (16,0...19,5) MHz
Feldmodulation: Fast Sweep ca. 30 Hz, Slow Sweep ca. 0,5 Hz
Modulationsspannung 1-12 V_{ss}
Phasenverschiebung ca. 0 - 90°
Signalverstärkungsfaktor ca. 200
Filter ca. 15-7000 Hz (Fast Sweep) und ca. 0,15-90 Hz (Slow Sweep)
- Sägezahngenerator
Amplitude (0...13,2) V_{ss} symmetrisch um 0 V, kontinuierlich variabel
Durchlaufzeit [s]: 0,1, 1, 3, 10, 30, 100, 300
- Sinusgenerator
Amplitude (0...3,6) V_{ss} symmetrisch um 0 V, kontinuierlich variabel
Frequenz (22...100) Hz, kontinuierlich variabel
- Addierer/Verstärker
Verstärkung G = 2
- Lock-in-Verstärker (Synchrodetektor)
Verstärkung des Signals 1, 2, 5, 10, 20
Eingangspegel / Impedanz Signal: ≤ 2 V_{ss} / 47 kΩ
Referenz (0,3...12) V_{ss} / 100 kΩ
Ausgangspegel (-10...+10) V / 10 mA
Betriebsfrequenz (20...200) Hz
Verzögerung nominell (1...2,5) ms, (2,5...25) ms, invertierbar, 1 ms zuschaltbar
Zeitkonstante [s]: 0, 0,03, 0,3, 1, 3
- Vorverstärker
Verstärkung 1...100, kontinuierlich variabel, Bandpass (10...100) Hz

10 Literatur

Literatur zum Versuch

- KLETT, A.: *Zum Versuch Kernspinresonanz*, Universität Freiburg, 1990
- GRATHWOHL, M.: *Kernspinresonanzspektroskopie*, Physik in unserer Zeit 3, S. 168-172 (1972)
- OPPELT, A.: *Kernmagnetische Resonanz in der Medizin*, Physik in unserer Zeit 14 (1), S. 7-17 (1983)
- MEUSSINOS, A.C.: *Experimental Modern Physics*, Kap. 8: Magnetic Resonance Experiments, pp. 340-374, New York, 1966
- WANDTNER, R.: *Besserer Blick in den Menschen*, Der Spiegel, Nr.228 (1997)

Weiterführende Literatur

- HOROWITZ, P.; W. HILL, W.: *The Art of Electronics*, Kap. 14.15: Lock-in detection, 2nd edition, Cambridge University Press, 1989
- ANDREW, E.R.: *Nuclear Magnetic Resonanz*, Kap. 2 und 3, Cambridge University Press, 1958 (AM 15)
- SLICHTER, C.P.: *Principles of Magnetic Resonance*, Harper&Row, New York, 1963 und Springer, Berlin, 1980
- LAUKIEN, G.: *Kernmagnetische Hochfrequenz-Spektroskopie*, Handbuch der Physik, Springer, 1958 (FM 43)
- LÖSCHE, A.: *Kerninduktion*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957 (FM 25)
- BERGMANN, L.; SCHÄFER, C.: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 4: Teilchen*, de Gruyter, Berlin, New York 1992, Kap. 2.2.4, pp. 393-397 (EX 12)
- KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München, 12. Aufl., 2002) (F 6)

Technische Informationsblätter

- BRAUN, G.: *Synchrondetektor FPF 168B*, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 1984
- KÜST, H.: *Wirkungsweise des Lock-in-Verstärkers*, Fakultät für Physik, Universität Freiburg
- SCHWAIBOLD, E.: *Der Hall-Effekt und seine technische Anwendung*, II-Grundtypen und Anwendung zur Magnetfeldmessung, in: Archiv für Technisches Messen 296, 185-186, 1960