Auswertung des Versuches Gepulste Kernspinresonanz

Andreas Buhr, Matrikelnummer 1229903

9. Mai 2006

Inhaltsverzeichnis

1 Formales **3**

2 Überblick über den Versuch **4**

3 Grundlagen von NMR **4**
3.1 Arten von Magnetismus 4
3.2 Idee und Prinzip 4
3.3 Spin Echos 7
3.4 Diffusion und deren Messung 8

4 Durchführung des Versuches **8**
4.1 Aufbau 8

5 Auswertung der Ergebnisse **9**
5.1 Bestimmung der Relaxationszeit T_1 9
5.2 Bestimmung der Relaxationszeit T_2 10
5.3 Bestimmung des Magnetfeldgradienten im Streufeld 11
5.4 Messung der Diffusion 11
5.4.1 Messung mittels Hahn-Echo 12
5.4.2 Messung mittels stimuliertem Echo 12
5.5 Zusammenfassung 13

1 Formales

Versuch: Gepulste Kernspinresonanz
Versuchsteilnehmer: Andreas Buhr und Markus Fasel
Datum: 02. 01. 2006
Betreuer: Marco Scheuermann

2 Überblick über den Versuch

Im Versuch „Magnetische Kernspinresonanz“ haben wir die Grundlagen dieser experimentellen Technik in einfacher und anschaulicher Form kennengelernt.

Bei der Kernspinresonanz beobachtet man das Verhalten der Kernspins in äußeren Magnetfeldern. Das einfachste Verhalten der Kernspins, die Rotation in einem angelegten Feld sowie das Relaxieren der Spins in den energetisch günstigsten Zustand wurden vermessen.

Bei den Messungen wurden sogenannte 'Spin-Echos' vermessen. Eine Beschreibung dieser Echos folgt bei den Grundlagen in Abschnitt 3.3. Im homogenen Magnetfeld wurden verschiedene Spin-Echos vermessen, was als Grundlage diente für Diffusionsmessungen in einem Magnetfeldgradienten.

Anspruchsvoll ist dabei die Mess- und Auswertelektronik, da die Signale hochfrequent und nicht periodisch sind.

3 Grundlagen von NMR

3.1 Arten von Magnetismus

Bei der NMR-Technik (Nuclear Magnetic Resonance) wechselwirkt ein von außen angelegtes Magnetfeld mit der zu betrachtenden Probe.

Bei den Arten von Magnetismus unterscheidet man Dia-, Para- und Ferromagnetismus. Neben diesen gibt es noch weitere Formen des Magnetismus von Festkörpern.

Die wohl bekannteste Form des Magnetismus ist der Ferromagnetismus. Dies ist der von Eisen, Kobalt und Nickel aus dem Alltag bekannte Magnetismus. In Ferromagnetischen Materialien richten sich die einzelnen magnetischen Momente ohne das Anlegen eines äußeren Feldes aus. Es entstehen „weißsche Bezirke“, Bereiche, in denen die magnetischen Momente parallel sind. Sind auch die weißschen Bezirke ausgerichtet und nicht zufällig orientiert, hat der Ferromagnet ein Magnetfeld.

Der Diamagnetismus ist eine Wechselwirkung zwischen dem von Außen angelegten Feld und den Elektronen in der Materie. Diese Wechselwirkung kann nur quantenmechanisch verstanden werden. Man kann sich jedoch anschaulich vorstellen, dass das von außen angelegte Feld Kreisströme induziert, die nach der Lentzschen Regel ein dem angelegten Magnetfeld entgegen gerichtetes Magnetfeld erzeugen.

Für unseren Versuch wichtig ist der Paramagnetismus. Dies ist eine Wechselwirkung der Kerne mit dem Feld. Die magnetischen Momente der Kerne richten sich nach dem äußeren Feld aus und werden vom äußeren Feld wie ein kleiner Stabmagnet, welcher einen Drehmimpuls hat, bewegt.

3.2 Idee und Prinzip

Die Technik des NMR beruht darauf, dass sich das magnetische Moment eines Kernes beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes um die Achse des Magnetfeldes dreht, und dass es sich langsam in diesem Feld ausrichtet (Relaxation).

Die Idee ist, die Spins durch kurze Magnetfeldpulse in eine Richtung gezielt zu verdrehen, und dann die Bewegung der Kernspins in einem dauerhaft angelegten Feld zu beobachten. Dabei kann man jedoch nur die gesamte Magnetisierung der Probe beobachten, welche die Summe aller magnetischen Momente der Kerne (der Spins) ist.

Rotation des Spins

Wie schon angedeutet ist die Grundlage das Rotieren der Spins der Kerne um die Achse des angelegten B-Feldes. Zur theoretischen Beschreibung dieser Drehung stellt man sich den Kernspin als einen Stabmagneten mit einem Drehimpuls vor.

Besitzen die Kerne das magnetische Moment μ, so gilt für die Änderung im B-Feld:

$$\dot{\vec{\mu}} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_0 \tag{1}$$

Dabei ist γ das sogenannte 'gyromagnetische Verhältnis'. Es beschreibt die Proportionalität von magnetischem Moment und Drehimpuls:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \tag{2}$$

Die Lösung für diese Gleichung ist die Rotation um die Achse des B-Feldes.

Liegt das B-Feld in Z-Richtung, so ist eine Lösung:

$$\mu_x(t) \propto \cos(\omega t) \tag{3}$$
$$\mu_y(t) \propto \sin(\omega t) \tag{4}$$

wobei $\mu_z(t)$ konstant bleibt.

Rotierendes Koordinatensystem

Ein B-Feld in Z-Richtung wird dauerhaft angelegt. Deshalb ist die Rotation der Spins um die Z-Achse immer gegeben. Um in der theoretischen Beschreibung nicht immer die Terme der schnellen Rotation zu haben, wechselt man zur Beschreibung in ein Koordinatensystem, welches mitrotiert. (ungefähr mit der Frequenz, mit der sich die Spins drehen).

In diesem rotierten Koordinatensystem manipuliert man die Spins dann.

Man möchte die Spins im rotierenden Koordinatensystem um eine (mitrotierende) Achse drehen. Dazu muss man von außen ein mitrotierendes Magnetfeld anlegen. Im experiment tut man dies, indem man ein lineares Wechselfeld senkrecht zum konstanten Feld in z-Richtung anlegt, welches genau mit der Rotationsfrequenz der Spins osziliert.

Im rotierenden Koordinatensystem hat man damit ein Feld in Richtung der Y-Achse. Die Spins rotieren im rotierenden Koordinatensystem um die Y-Achse. Durch das rotierende Koordinatensystem wird diese komplizierte Bewegung (Rotation um eine rotierende Achse) einfach zu beschreiben.

Relaxation

In der Praxis bewegen sich die Spins nicht auf perfekten Kreisbahnen, da sie durch Spin-Spin Kopplung und Spin-Gitter-Kopplung (also durch Einflüsse ihrer Umgebung) von dieser perfekten Bahn wegkommen und dem energetisch niedrigsten Zustand zustreben.

Man definiert zwei Relaxationszeiten. Zum einen T_1, welche das Zustreben der Z-Komponente auf ihrem Maximalwert beschreibt, und zum Anderen T_2, welche die Abnahme der Komponenten senkrecht dazu beschreibt.

Gleichgewicht

Im Gleichgewicht sind jedoch nicht alle Spins entlang der Z-Achse ausgerichtet, da es sich um einen statistischen Prozess handelt, und eine vollständige Ausrichtung die Entropie senken würde.

Im Gleichgewicht ist es so, dass die beiden Energieniveaus um

$$\Delta E = 2\mu B \tag{5}$$

aufgespalten sind. Mit $\mu = \frac{g\mu_B}{\hbar}s$, $s = \frac{1}{2}\hbar$ und $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ gilt für diese Aufspaltung:

$$\Delta E = 2\mu B = 2\frac{g\mu_B}{\hbar}sB = 2\gamma sB = 2\gamma\frac{1}{2}\hbar B = \gamma\hbar B \tag{6}$$

Dabei ist μ das magnetische Moment, μ_B das Bohrsche Magneton, g der „Lande-Faktro“ und γ das oben schon erwähnte 'gyromagnetische Verhältnis'. Die Besetzung der Energieniveaus hat die Wahrscheinlichkeit

$$p \propto e^{-\frac{E}{k_B T}} \tag{7}$$

Zusamen mit der Anzahl der möglichen Konfigurationen, k von n Spins auszurichten:

$$Anzahl = \left(\begin{array}{c} n \\ k \end{array} \right)$$

ensteht eine Boltzmann-Statistik.

Bloch-Gleichugnen

Zu der Drehung um die Y-Achse im rotierten System kommt noch eine (relativ langsame) Rotation um die Z-Achse, da man das System nie genau mit der Frequenz rotieren lassen kann, mit der die Spins rotieren.

Nimmt man noch die oben beschriebenen Relaxationen hinzu, beschreibt man die Bewegung der Magnetisierung der Probe, der Überlagerung aller elementaren magnetischen Momente, mit den Bloch-Gleichungen (die in der Anleitung angegeben sind).

Messung von T_1 und T_2

Die Magnetisierung des Festkörpers strebt immer seiner Gleichgewichtslage zu. Die Z-Komponente nähert sich ihr exponentiell an. Zur Beschreibung dieser Annäherung nimmt man die Relaxationszeit T_1.

Sie zu kennen ist wichtig, da man die Relaxierung bei allen weiteren Messungen berücksichtigen muss, um die Ergebnisse richtig zu interpretieren.

Im Experiment bringt man die Magnetisierung in einen definierten (nicht Gleichgewichts-) Zustand, und beobachtet, wie sie wieder der Gleichgewichtsposition zustrebt.

Wie genau wird bei der Versuchbeschreibung erläutert.

3.3 Spin Echos

Dreht man die Spins im rotierenden Bezugssystem um 90° von der Z-Achse in die Y-Richtung, so rotieren sie im Laborsystem um in der XY-Ebene. Da wegen des Aufbaus des Festkörpers alle Spins leicht unterschiedliche Magnetfelder sehen, rotieren die Spins auch mit leicht unterschiedlichen Frequenzen. Im rotierenden Bezugssystem sieht das so aus, als würden die Spins langsam um die Z-Achse, in der XY-Ebene, wegrotieren. Alle mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und in unterschiedliche Richtungen. Sie laufen also auseinander und ihre magnetischen Momente löschen sich in ihrem Effekt bald gegenseitig aus, so dass die gesamte Probe keine Magnetisierung mehr hat..

Bei den Spin Echos macht man sich dies zu Nutze. Man lässt die Spins auseinanderlaufen und dreht anschließend alle Spins um 180°. Lässt man sie weiterlaufen, laufen sie wieder zusammen.

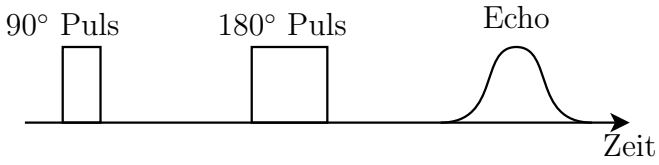
Wenn wieder alle Spins aufeinander liegen, kann man dies in der messbaren Magnetisierung des Festkörpers sehen.

Dieser Effekt wird von den oben beschriebenen Relaxationen überlagert. Wenn die Richtung aller Spins wieder aufeinander liegen, hat man also nicht das volle Echo, sondern ein mit der Relaxationszeit T_2 abgeklungenes Signal.

Hahn Echo

Beim Hahn Echo lässt man die Spins erst in eine Richtung laufen, dreht sie dann um 180° und lässt sie wieder zurücklaufen.

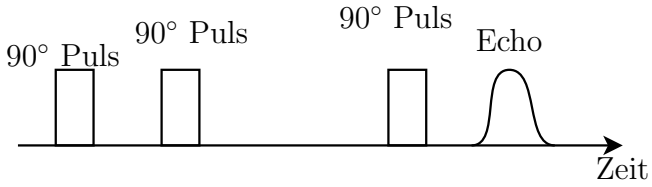
Im Diagramm sieht das wie folgt aus:



Aus diesem Echo kann man sehr gut die Zeit T_2 bestimmen, mit der die Magnetisierung in der $x - y - Ebene$ abnimmt. Dazu misst man die Intensität des Echos in Abhängigkeit von der Zeit zwischen den beiden Pulsen.

Stimuliertes Spin Echo

Beim stimulierten Spin-Echo dagegen möchte man gezielt die Zeit zwischen dem Auseinanderlaufen der Spins und dem wieder Zusammenlaufen verlängern, um die beiden Bewegungen miteinander zu korrelieren. Man stellt die Spins daher nach dem Auseinanderlaufen wieder mit einem 90° Puls in Z-Richtung, lässt sie dort einen Moment lang stehen und lässt sie dann wieder zusammenlaufen. Der 180° Puls wird also aufgespaltet. Im Diagramm:



3.4 Diffusion und deren Messung

Das stimulierte Echo korreliert die Rotatiosfrequenz zwischen den ersten zwei Pulsen mit der Rotationsfrequenz nach dem letzten Puls. Die Rotationsfrequenz hängt linear mit dem von außen angelegten Magnetfeld zusammen. In einem Magnetfeldgradienten korreliert man zwei Magnetfelder miteinander und damit zwei Orte. Durch die Korrelation der Orte der Teilchen zu den zwei Zeitpunkten kann man auf die Diffusion in der Probe schließen.

4 Durchführung des Versuches

4.1 Aufbau

Dir Rotationsfrequenz der Spins ist im Bereich von 100 MHz. Damit sind auch alle beteiligten Signale von dieser Frequenz. Um bei der Auswertung und der Steuerung nicht mit diesen Signalen umgehen zu müssen, lässt man einen Frequenzgenerator ein entsprechendes Signal erzeugen. Das Ausgangssignal des steuernden PCs ist damit ein einfaches Ein/Aus Signal, welches man mit dem Signal vom Frequenzgenerator moduliert.

Die Messsignale multipliziert man mit dem Signal des Funktionsgenerators, bevor man sie in die Messkarte im Computer einspeist. So ist man mit der Messung und der Steuerung quasi im rotierenden System.

Probenkopf

Der Probenkopf, der die Probe im supraleitenden Magneten hält, besteht im Wesentlichen aus einer kleinen Spule, in die man die Probe steckt.

Mit dieser Spule wird sowohl das hochfrequente (im rotierenden System „konstante“) Magnetfeld angelegt, als auch die Reaktion der Probe gemessen.

Damit man Frequenzen in der Größenordnung von 100 MHz messen kann, muss die Spule in Resonanz bei dieser Frequenz sein. Deshalb befindet sich im Messkopf ein abstimmbarer Kondensator.

Mit Hilfe von diesem Kondensator wird dieser Schwingkreis auf die am Frequenzgenerator eingestellte Frequenz abgestimmt.

Senden von $\pi/2$ Pulsen

Wir wollen die Spins im rotierenden System um 90 ° um die Y-Achse drehen. Wir können die Magnetisierung in x-y-Richtung messen. So lange das B-Feld von der kleinen Spule im Messkopf eingeschaltet ist, drehen sich die Spins mit konstanter (aber unbekannter) Winkelgeschwindigkeit um die Y-Achse. Um herauszufinden, bei welcher Dauer des Pulses die Spins um genau 90 ° gedreht sind, messen wir die Magnetisierung in der x-y-Ebene

nach Pulsen von verschiedener Dauer. Bei maximaler Magnetisierung in dieser Ebene ist die richtige Pulslänge für den 90 ° Puls.

Schaltung des Demodulators

Im Demodulator werden die vom Messkopf kommenden Signale mit dem Signal des Frequenzgenerators multipliziert. Einmal so, wie sie kommen, und einmal um 90° phasenverschoben. Damit kommt am PC das Signal so an, wie es im rotierenden Koordinatensystem ist. Einmal in der X-Achse, einmal in der Y-Achse.

Nach der Multiplikation hat das Signal im Mittel den gewünschten Wert, die Hochfrequente Schwingung (von 100 MHz) liegt aber auch noch drauf. Diese wird mit einem Tiefpass herausgefiltert.

PC-Interface

Die Messung läuft Computergesteuert. Nur so sind die notwendigen, präzisen Timings überhaupt machbar.

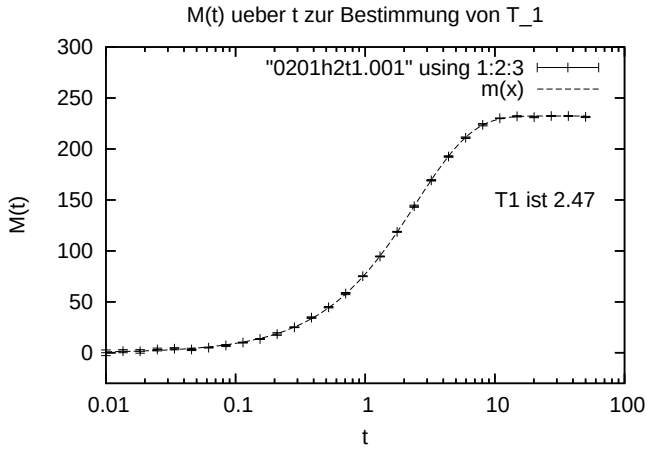
5 Auswertung der Ergebnisse

5.1 Bestimmung der Relaxationszeit T_1

T_1 ist die Relaxationszeit, mit der die Z-Komponente der Magnetisierung ihrer Gleichgewichtslage zustrebt. Sie wird mit Hilfe von „saturation recovery“ gemessen. Das heißt, wir senden mehrere 90°-Pulse auf die Probe, so dass die Magnetisierung verschwindet. Dann warten wir eine Zeit t, und messen dann die Magnetisierung in Z-Richtung, indem wir mit einem weiteren 90° Puls die Magnetisierung in Z-Richtung in die XY-Ebene legen, wo wir sie dann messen können.

Statt die Magnetisierung zu Anfang mit mehreren Pulsen auf null zu setzen, könnte man die Magnetisierung auch in ihre Gleichgewichtslage relaxieren lassen und sie anschließend mit einem 180° Puls umkehren. Dies nennt man „inversion recovery“. Der Nachteil bei dieser Methode ist jedoch, dass die Relaxation eine Weile dauert. Bei der „saturation recovery“ kann man das System schnell und sicher in einen definierten Anfangszustand versetzen.

Aufgetragen ist hier die Magnetisierung in die Z-Richtung in Abhängigkeit von der Wartezeit:



Ein Fit mit

$$M(t) = M_0 * \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

ergibt

$$T_1 = 2,47s \pm 0,01s \tag{8}$$

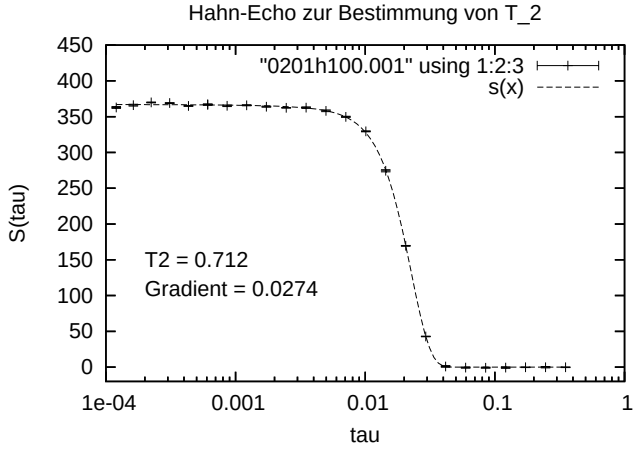
bei einem χ^2 von 0,87.

5.2 Bestimmung der Relaxationszeit T_2

T_2 ist die Relaxationszeit, mit der die Komponenten in der XY-Ebene ihrer Gleichgewichtslage (= 0) zustreben. Sie sollte kleiner als T_1 sein. Wäre T_2 größer als T_1, würde die Magnetisierung in Z-Richtung schneller wachsen, als sie in X/Y-Richtung abfällt. Sie wäre also kurz größer als in der Gleichgewichtslage.

Da die Spins unterschiedlich schnell in der XY-Ebene rotieren, löschen sich ihre magnetischen Momente in der messbaren Magnetisierung nach kurzer Zeit gegenseitig aus. T_2 wird daher mit Hilfe von Hahn-Echos gemessen.

Gemessen wurde die Intensität des Echos in Abhängigkeit von der Zeit τ zwischen den beiden Pulsen:



Der starke Abfall ist auf Diffusion zurückzuführen, die auch hier wichtig ist, da das Magnetfeld nicht ganz konstant ist.
Ein Fit mit

$$S(\tau) = S_0 e^{-\frac{2}{3}Dg^2\gamma^2\tau^3 - \frac{2\tau}{T_2}} \tag{9}$$

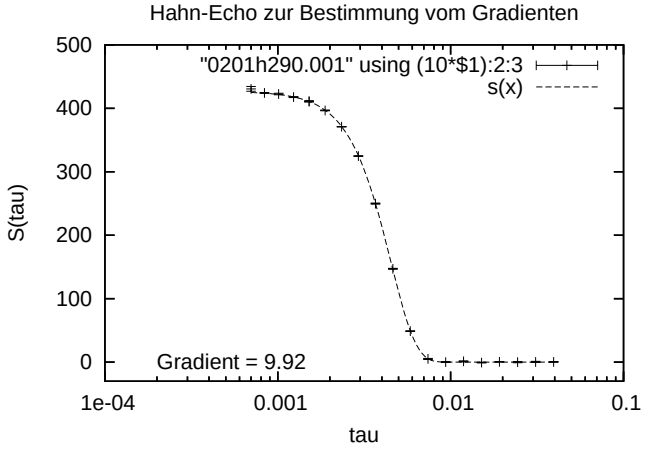
ergibt

$$T_2 = 0,712s \pm 0,11s \qquad g = 0,0274\frac{T}{m} \tag{10}$$

5.3 Bestimmung des Magnetfeldgradienten im Streufeld

Um die Diffusion im Gradientenfeld zu bestimmen, muss der Gradient bekannt sein. Wir führen eine Eichmessung mit Wasser durch. Die Selbstdiffusion in Wasser ist bekannt ($D = 2.3 \cdot 10^{-9} m^2/s$).

Wieder haben wir die Intensität des Echos über die Zeit τ zwischen den beiden Pulsen aufgetragen:



Wir haben hier die Zeiten mit 10 multipliziert, da Gnuplot sonst Probleme mit den großen Zahlen hatte. Dies haben wir in der Rechnung wieder korrigiert.
Wieder haben wir

$$S(\tau) = S_0 e^{-\frac{2}{3}Dg^2\gamma^2\tau^3 - \frac{2\tau}{T_2}} \tag{11}$$

angefittet, diesmal mit dem bekannten T_2. Das Ergebnis:

$$g = (9,92 \pm 0,03)\frac{T}{m} \qquad \chi^2 = 0,77 \tag{12}$$

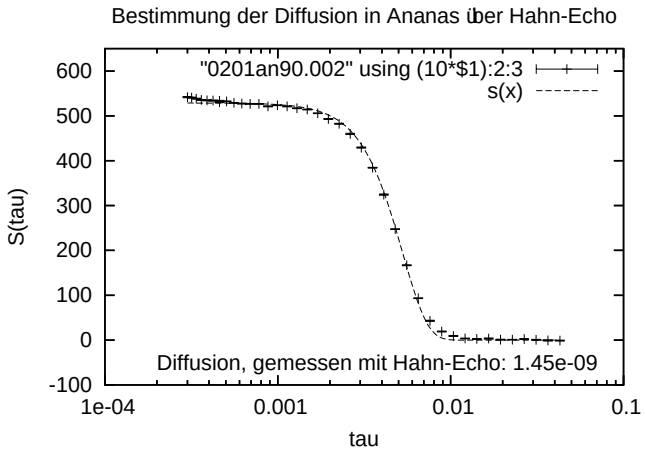
5.4 Messung der Diffusion

Ausgestattet mit dem Wissen über den Magnetfeldgradienten können Diffusionskonstanten bestimmt werden.

Wir bestimmen die Diffusion in einem Stück Ananas. Da in einer Ananas im wesentlichen Wasser ist, durchzogen von Fasern, erwarten wir eine kleinere Diffusion als im Wasser, und für lange Zeiten noch eine deutliche Abnahme der Diffusion, da sie durch die Struktur der Ananas gehindert ist.

5.4.1 Messung mittels Hahn-Echo

Das zur Bestimmung von T_2 und dem Gradienten benutzte Verfahren wird hier wieder verwendet. Diesmal wissen wir den Gradienten und schließen auf die Diffusion, nicht andersherum wie in der letzten Messung.



Wieder haben wir

$$S(\tau) = S_0 e^{-\frac{2}{3}Dg^2\gamma^2\tau^3 - \frac{2\tau}{T_2}} \tag{13}$$

angefittet, diesmal mit dem bekannten g. Das Ergebnis:

$$D = \left(1,45 \cdot 10^{-9} \pm 2,1 \cdot 10^{-11}\right) \frac{m^2}{s} \qquad T_2 = (9 \pm 1,1)\, ms \tag{14}$$

5.4.2 Messung mittels stimuliertem Echo

Eine bessere Messung der Diffusion müsste mittels stimuliertem Echo möglich sein, da beim stimulierten Echo die Zeit, die die Spins in der XY-Ebene liegen, klein ist gegen die Zeit, für die die Korrelation der Positionen im Magnetfeldgradienten gebildet wird.

Die Zeit zwischen den ersten beiden 90° Pulsen ist τ, die zwischen zweitem und drittem Puls t_m. Gemessen wurde die Intensität des Echos in Abhängigkeit von τ. Die Intensität sollte der Gleichung entsprechen:

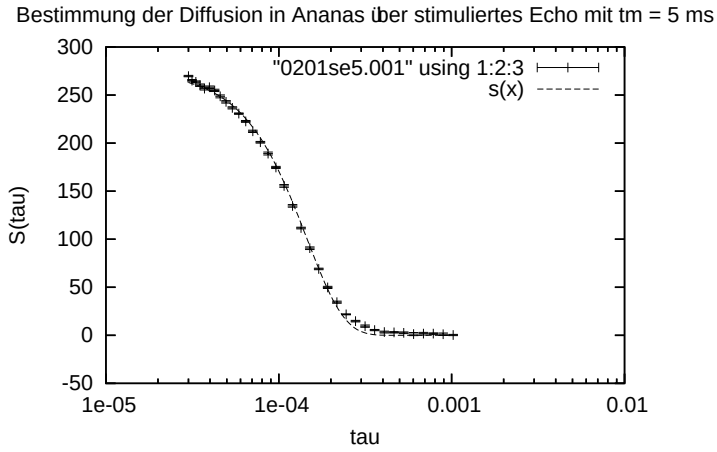
$$S(\tau, t_m) = S_0 exp\left[-Dg^2\gamma^2\tau^2\left(t_m + \frac{2}{3}\tau\right) - \frac{2\tau}{T_2} - \frac{t_m}{T_1}\right]$$

Mit bekanntem g, t_m, T_1, T_2.

Diese Messung wurde für $t_m = 1, 2, 5, 20, 50, 100ms$ durchgeführt. Aus jeder Messung wurde ein Diffusionskoeffizient berechnet.

Beispielhaft ist hier die Messung für $t_m = 5ms$ gezeigt:

An die Daten:

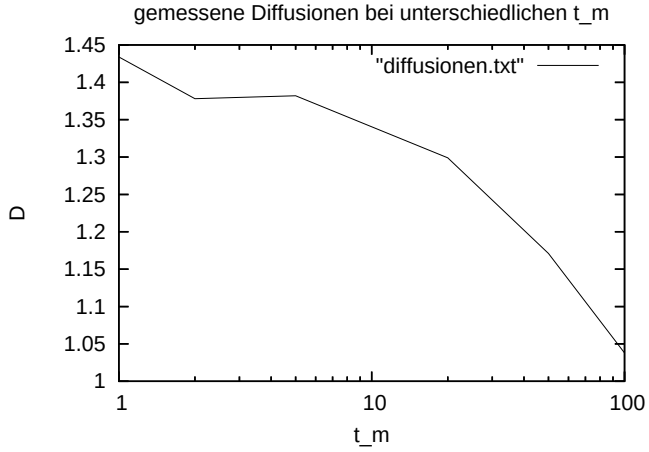


wurde die oben genannte Funktion angefittet, und so der Diffusionskoeffizient bestimmt.

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten sind:

t_m/s	$D/(m^2/s * 10^{-9})$	$\Delta D/(m^2/s * 10^{-11})$
1	1,434	2,1
2	1,378	2,1
5	1,382	2,1
20	1,299	2,1
50	1,171	2,2
100	1,038	2,5

Geplottet:



Deutlich sieht man den Abfall für lange Zeiten, was daran liegt, dass die Wassermoleküle in der Ananas beim Diffundieren irgendwann an Grenzen stoßen.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Experiment haben wir mit Hilfe von „saturation recovery“ die Relaxationszeit T_1 zu ca. 2,5 sek bestimmt. Mit dem Hahn-Echo haben wir im konstanten Feld die Relaxaionszeit T_2 zu 0,7 sek bestimmt. Wir haben im Streufeld des Magneten, im Magnetfeldgradienten den Gradient selbst zu 9,92 $\frac{T}{m}$ ermittelt und dann im Feldgradienten

die Diffusion in Ananas mittels des Hahn-Echos und des stimulierten Echos untersucht. Die Diffusion von Wasser in Ananas ist nur ca. 60 % so schnell wie die in „freiem“ Wasser. Misst man die Diffusion über lange Zeiten (> 50 ms), so stellt man eine noch stärkere Hemmung der Diffusion in Ananas fest.

Impressum	
Autor:	Andreas Buhr, Karlstraße 18, D-63225 Langen
Satz:	LaTeX
E-Mail	andreas at andreasbuhr.de
Web	www.andreasbuhr.de