
Magnetische Kernspinresonanz

Ilja Homm und Thorsten Bitsch

Betreuer: Benjamin Kresse

16.01.2012



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fortgeschrittenen-Praktikum
Abteilung B

1 Einleitung

1.1 Geschichtlicher Hintergrund

Das von Otto Stern im Jahre 1922 durchgeführte Atomstrahlexperiment, das unter dem Namen Stern-Gerlach-Experiment bekannt ist, liefert den Ursprung der magnetischen Kernspinresonanz. Bei diesem Versuch wurde gezeigt, dass ein Silberatomstrahl beim Passieren eines Magnetfeldes aufgrund der Wechselwirkung der zwei Spinzustände mit dem B-Feld in zwei Teilstrahlen aufgeteilt wird.

1.2 Physikalische Grundlagen

1.2.1 Zeeman-Effekt

Die Grundlage für die magnetische Kernspinresonanz bildet der Zeeman-Effekt. Dieser beschreibt die Wechselwirkung der magnetischen Momente von Atomkernen $\vec{\mu}$ mit einem externen Magnetfeld \vec{B}_0 . Die Energie, die ein Kern in so einem äußeren B-Feld hat, entspricht $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$. Zeigt das Feld in z-Richtung, so sind die Energieeigenwerte $E = -m\gamma\hbar B_0$, wobei m die magnetische Quantenzahl und γ das gyromagnetische Verhältnis darstellen. Protonen und Neutronen haben einen Kernspin von $I = 1/2$. Je nach Ausrichtung im äußeren Magnetfeld kann das magnetische Moment dieser Fermionen entlang der z-Achse die Werte $m = \pm 1/2$ annehmen. Die Energieaufspaltung zwischen zwei benachbarten Zuständen bei Protonen ist $\Delta E = E_- - E_+ = \frac{1}{2}\hbar\gamma B_0 - (-1)\frac{1}{2}\hbar\gamma B_0 = \hbar\gamma B_0 = \hbar|\omega_0|$, hierbei ist ω_0 die Larmorfrequenz. Diese Resonanzfrequenz muss verwendet werden, um Kerne anzuregen, bzw. werden bei Übergängen von energetisch höheren in tiefere Zustände Photonen dieser Frequenz emittiert.

1.2.2 Kernspinresonanz (NMR-Spektroskopie)

Die Kernspinresonanz basiert auf der Grundlage einer bestimmten Ausrichtung der makroskopischen Magnetisierung $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ gegenüber einem externen Magnetfeld \vec{B}_0 anhand einer zweiten senkrecht zu diesem Magnetfeld stehenden Spule, die ein zweites magnetisches Wechselfeld \vec{B}_1 mit der Larmorfrequenz $\vec{\omega}_0$ erzeugt. Durch bestimmte Pulslängen von der zweiten Spule lassen sich die unter anderem wichtigen Drehungen der Magnetisierung um 90° bzw. 180° bewirken. Die Relaxationszeiten der Magnetisierung charakterisieren bestimmte Atomkerne, sodass die geschickte mehrfache Anwendung solcher Pulse, sowie die Variation von Pulslängen und Plusfrequenzen zum Studium bestimmter Atome innerhalb einer Probe führen kann. Die NMR-Spektroskopie wird u.a. auch zur Bestimmung von Molekülstrukturen, sowie deren Dynamik eingesetzt, bzw. auch in der Medizin für die Untersuchung von biologischem Gewebe in Kernspintomographen.

1.2.3 Freier Induktionszerfall (FID)

Anhand eines 90° -Pulses wird die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_∞ in die x-y-Ebene gekippt und beginnt um die z-Achse zu präzedieren, wodurch in der zweiten Spule ein Induktionssignal gemessen werden kann, den man als FID (free induction decay) bezeichnet.

1.2.4 Pulsfolgen

Folgende Pulse sind für die Kernspinresonanz von entscheidender Bedeutung:

- Inversion recovery: Hierbei wird mit einem 180° -Puls die makroskopische Magnetisierung entlang der z-Achse M_z invertiert. Nach dem Puls beginnt die Relaxation in Richtung des externen Magnetfeldes \vec{B}_0 . Nach irgendeiner Zeit t , wird nochmal ein 90° -Puls abgegeben, der M_z umdreht und anhand der Anfangsamplitude des FID kann eine Quermagnetisierung gemessen werden. Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 kann so durch mehrere Messungen mit Veränderungen des Pulsabstandes t bestimmt werden. Allerdings sollte zwischen jeder Messung eine Wartezeit von $5T_1$ eingelegt werden, damit sich das System wieder annähernd im Gleichgewichtszustand befindet.
- Hahn-Echo: Für die Bestimmung der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 eignet sich das Hahn-Echo. Dabei wird zunächst die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_∞ mit einem 90°_x -Puls in die y-Richtung gedreht. Diese Quermagnetisierung fächert aufgrund von Feldinhomogenitäten auf und es kommt zu einem Verlust der Phasenbeziehung (Dephasierung). Dann wird eine Zeit $t = \tau$ abgewartet und ein 180°_y -Puls abgegeben, wodurch die magnetischen Momente an der y-Achse gespiegelt werden. Da die Pulse die einzelnen Präzessionsgeschwindigkeiten nicht verändern, kommt es nach einer Zeit $t = 2\tau$ wieder zu einer Fokussierung der einzelnen Spins, die ihre Phasenbeziehungen aufgrund von Inhomogenitäten noch nicht verloren haben und die Echoamplitude kann gemessen und T_2 bestimmt werden. Durch Diffusionseffekte in einem inhomogenen Magnetfeld können allerdings die Larmorfrequenzen einzelner Kerne geändert und somit die Teilmagnetisierungen nicht refokussiert werden, was zu einer Verkleinerung der Echoamplitude führt.
- Stimuliertes Echo: Um noch kleinere Diffusionskoeffizienten messen zu können, wird das stimulierte Echo verwendet. Es ähnelt dem Hahn-Echo, wobei allerdings der zweite 180° -Puls des Hahn-Echos in diesem Experiment in zwei 90° -Pulse aufgespalten wird. Beim stimulierten Echo bewirkt der zweite 90°_x -Puls eine Drehung der y-Komponente der Magnetisierung in die z-Richtung und es kommt zur longitudinalen Relaxation. Dadurch dass die x-Komponente dabei keine Rolle spielt, ist nicht die komplette transversale Magnetisierung in z-Richtung nachzuweisen. Durch die transversale Relaxation verschwindet die x-Komponente und nach der Zeit t_m wird nochmal zum Messen ein 90°_x -Puls verwendet.

1.2.5 Spin-Gitter-Relaxation

Wird ein 180° -Puls abgegeben, so befindet sich das System im energiereichsten Zustand, da es antiparallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet ist. Der Zustand direkt nach dem Puls zerfällt durch lokale Feldfluktuationen wieder in einen Gleichgewichtszustand. Dies bedeutet, dass die antiparallele Ausrichtung wieder in eine parallele zum Magnetfeld übergeht. Diese longitudinale oder auch Spin-Gitter-Relaxation wird beschrieben durch die Zeitkonstante T_1 , nach der die angeregten Kernzustände wieder in das thermische Gleichgewicht übergegangen sind.

1.2.6 Spin-Spin-Relaxation

Bei der transversalen bzw. Spin-Spin Relaxation wird mit einem 90° -Puls die makroskopische Magnetisierung in die x-y-Ebene gekippt, welche nach dem Puls anfängt um die z-Achse, also um \vec{B}_0 , zu präzedieren und sich entlang dieser Achse auszurichten. Mit der Zeit geht aufgrund von Feldinhomogenitäten die Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Spins verloren und

dadurch, dass sich diese über den gesamten Winkelbereich verteilen, löschen sich die transversalen Komponenten aus, sodass nur noch die Längsmagnetisierung übrigbleibt. Dieser Entropieprozess ist teilweise irreversibel und die Zeit T_2 charakterisiert diese Relaxation.

2 Versuchsaufbau

Um die Schritte der Versuchsdurchführung zu verstehen, wird im Folgenden der Versuchsaufbau erläutert. Das Zentrum des Versuchsaufbaus ist eine Probenpule, die sowohl der Pulsgebung, als auch der Messung der Probenmagnetisierung dient. Die Probe befindet sich dabei im Inneren der Probenpule, welche so mit einem Kondensator verbunden ist, dass beide Bauteile einen Schwingkreis bilden. Dieser sogenannte Probenkopf befindet sich im Inneren eines Kryomagneten. Ein Koaxialkabel, durch das sowohl Puls-, als auch Induktionssignal übertragen wird, führt zur Messelektronik. Diese besteht aus einer Reihe verschiedener Bauteile, wie sie in Abbildung 1 angeordnet sind.

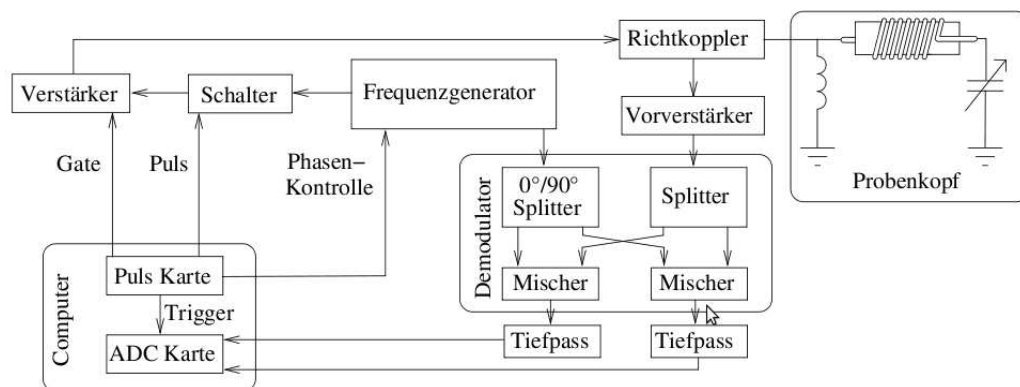


Abbildung 1: Versuchsaufbau mit Messelektronik [1]

Damit lediglich Informationen über die Resonanzfrequenz verarbeitet werden können, wird das Signal im Demodulator herunter gemischt. Dabei wird das vorverstärkte Signal in zwei Signale aufgesplittet und eines der gesplitteten Signale mit einem um 90° phasenverschobenen Referenzsignal superpositioniert. Das andere gesplittete Signal wird mit einem nicht-phasenverschobenen Referenzsignal überlagert. Dieses Vorgehen entspricht dem Wechsel in das rotierende Bezugssystem und wird Quadraturdetektion genannt. Auf diese Weise werden nur noch die Magnetisierung auf die x- bzw. y-Richtung projiziert. Die Messelektronik liefert dem Computer verarbeitbare logische Signale. Mit Hilfe der vorhandenen Messelektronik schaltet der Computer auch gezielt Pulse des Frequenzgenerators zum Probenkopf weiter. Im Wesentlichen kann die selbe Elektronik für praktisch jede NMR-Anordnung verwendet werden. Wie und wann bestimmte Pulsfolgen an den Probenkopf geleitet werden, wird alleine durch die Computersoftware bestimmt.

3 Versuchsdurchführung

Der Versuch wird im Wesentlichen in 2 Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt sollen mit Hilfe der Protonen-NMR die Relaxationszeiten einer H_2O -Probe im homogenen Magnetfeld bestimmt werden. Im zweiten Schritt wird die Probe in das Streufeld des Magneten gebracht,

sodass über den bekannten Diffusionskoeffizienten des Wassers der Gradient des Feldes bestimmt werden kann. Anschließend wird eine Tetradekan-Probe in das Streufeld gebracht und der Diffusionskoeffizient von Tetradekan bestimmt.

3.1 Probe: Wasser

Zunächst wird eine in Glas eingelassene Menge Wasser in der Probenspule positioniert. Der Probenkopf wird im homogenen Magnetfeld positioniert.

3.1.1 Einstellen der Versuchsparameter

Mit Hilfe eines Spektralanalysators wurde die Eigenfrequenz des Probenkopf-Schwingkreises auf 99,5 MHz eingestellt, da Protonen-NMR durchgeführt werden sollte ($\Rightarrow \gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Anschließend wurden mit Hilfe der Software die Einstrahlfrequenz, sowie die Empfängerphase zwischen den gesplitteten Eingangssignalen eingestellt. Dazu wurde ein FID-Experiment durchgeführt. Die Einstrahlfrequenz wurde so angepasst, dass die Resonanzbedingung erfüllt wurde ($f = 99,538 \text{ MHz}$). Die Empfängerphase wurde so angepasst, dass eines der beiden empfangenen Signale bei $t = 0 \text{ s}$ maximal und das andere ausgelöscht wurde (Phasendifferenz = 156°).

3.1.2 Bestimmung der Pulslängen für 90° - bzw. 180° -Puls

Um die Magnetisierung um 90° , bzw. 180° zur Achse des äußeren B-Feldes zu drehen, muss die Pulslänge ermittelt werden. Dazu wurden FID-Pulse unterschiedlicher Länge eingestrahlt und die Magnetisierung direkt im Anschluss gemessen. Anschließend wurde die Anfangsmagnetisierung gegen die zeitliche Pulslänge aufgetragen um das Maximum bzw. Nullstelle in xy-Richtung zu bestimmen.

3.1.3 Inversion-Recovery-Experiment (Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit)

Danach wurde ein Inversion-Recovery-Experiment durchgeführt um die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu ermitteln.

3.1.4 Hahn-Echo

Abschließend wurde ein Hahn-Echo-Experiment durchgeführt, bei dem die Spin-Spin-Relaxationszeit ermittelt werden kann.

3.1.5 Untersuchung des Streufeldes

Der Probenkopf wurde ca. 5 cm aus dem Zentrum des Magneten gezogen, um diesen in das inhomogene Streufeld zu bringen. Der Grund dafür ist, dass der Diffusionskoeffizient von Wasser bei einer bestimmten Temperatur bekannt ist und daraus der Feldgradient des Streufeldes bestimmt werden kann. Der Gradient ist für die folgenden Untersuchungen wichtig.

Die Versuchsparameter wurden entsprechend angepasst (Einstrahlfrequenz $f = 93,5 \text{ MHz}$, Phasendifferenz = 155°). Schließlich wurde ein stimuliertes Echo-Experiment durchgeführt.

3.2 Probe: Tetradekan

Die H_2O -Probe diente im vorherigen Versuchsschritt zur Bestimmung des Feldgradienten des Streufeldes. Die folgenden Versuchsschritte sollen der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten,

also dem Studium der Dynamik, von Tetradekan dienen.

Die H₂O-Probe wurde durch Tetradekan ersetzt und der Probenkopf im homogenen Zentrum des Magneten positioniert.

3.2.1 Einstellen der Versuchsparameter

analog zur H₂O-Probe

3.2.2 Pulslängenbestimmung

analog zur H₂O-Probe

3.2.3 Inversion-Recovery-Experiment

analog zur H₂O-Probe

3.2.4 stim. Echo im Streufeld

Die Probe wurde wie die H₂O-Probe an der selben Stelle im Streufeld des Magneten platziert. Die Versuchsparameter mussten erneut festgelegt werden. Zuletzt wurde ein stimuliertes Hahn-Echo-Experiment durchgeführt.

4 Auswertung

4.1 Untersuchung von Wasser

Da viele Parameter von Wasser bei unterschiedlichen äußeren Einflüssen, wie z.B. Druck, Temperatur usw. bekannt sind, werden zunächst einige Experimente mit Wasser durchgeführt, um die Eigenschaften des Magnetfeldes zu untersuchen. Dabei sollen beispielsweise Feldinhomogenität und Feldstärke untersucht werden, da diese Parameter zur Untersuchung einer organischen Probe (Tetradekan) dienen sollen.

4.1.1 Bestimmung der Pulslänge

Grafik 2 zeigt die Magnetisierung in xy-Richtung kurz nach unterschiedlich langen Pulsen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die maximale Quermagnetisierung bei einer Pulslänge von 2 μ s eintritt. Außerdem ist bei einer Pulslänge von 4 μ s die z-Magnetisierung komplett um 180° gedreht, sodass in xy-Richtung keine Restmagnetisierung mehr gemessen werden kann.

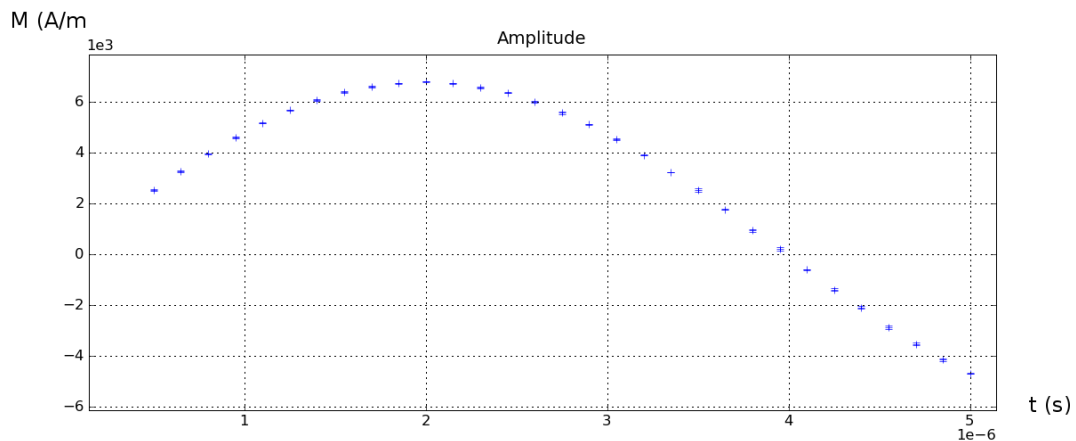


Abbildung 2: xy-Magnetisierung nach unterschiedlich langen eingestrahnten Pulsen

4.1.2 Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Grafik 3 zeigt die Messpunkte des Inversion-Recovery-Experiments. An die Messdaten wurde eine Ausgleichsfunktion der Form $M(t) = M_0 \cdot (1 - b \cdot e^{-\frac{t}{T_1}})$ gefittet.

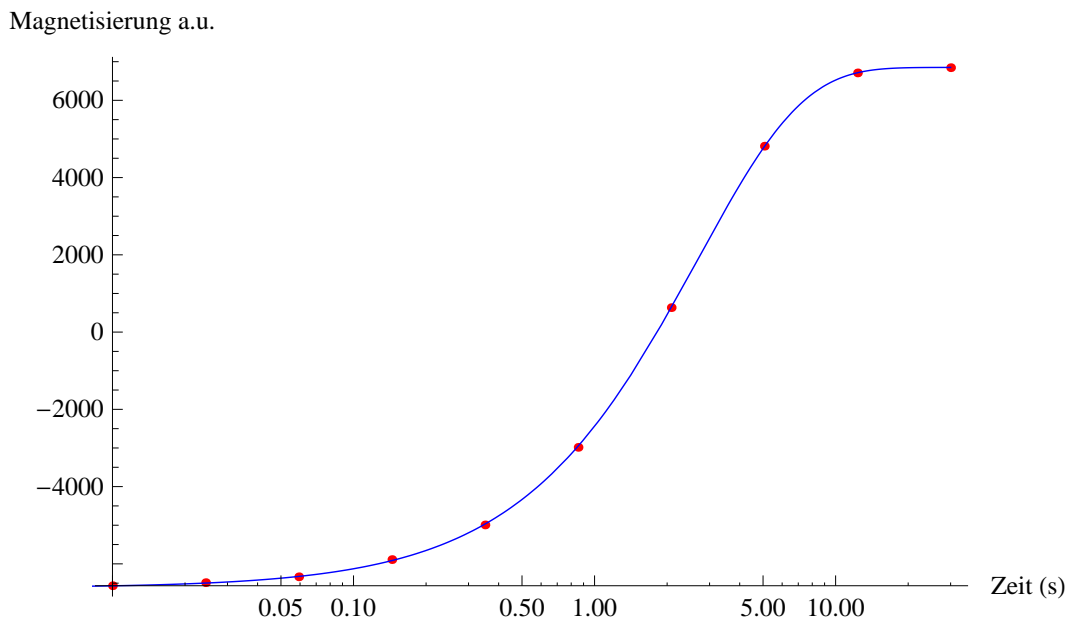


Abbildung 3: Datenpunkte des Inversion-Recovery-Experiment mit logarithmischer Skala und Ausgleichskurve. Die Unsicherheiten sind so klein, dass sie nicht zu erkennen sind.

Die Ausgleichsrechnung ergab folgende Kurvenparameter:

$$| M_0 = (6851 \pm 13) \text{ a.u.} \quad | \quad b = (1,97 \pm 0,002) \quad | \quad T_1 = (2,69 \pm 0,01) \text{ s} \quad |$$

4.1.3 Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit

Die Spin-Spin-Relaxationszeit sollte durch die Funktion $M(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}$ beschrieben werden. Allerdings berücksichtigt diese Funktion nicht die Änderung der Larmorfrequenz auf Grund von Moleküldiffusion in Feldinhomogenitäten. Deshalb wird die Anfangsmagnetisierung des Hahn-Echos gegen die Zeit aufgetragen und die Funktion

$$M(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{-\frac{2}{3}D\gamma^2 g^2 t^3} \quad (1)$$

an die Messpunkte angeglichen. Daraus ergeben sich folgende Funktionsparameter:

$$\left| \begin{array}{l} M_0 = (6584 \pm 40) \text{ a.u.} \\ T_1 = T_2 = (2,69 \pm 0,01) \text{ s} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} \frac{2}{3}D\gamma^2 g^2 = (28958 \pm 765) \end{array} \right|$$

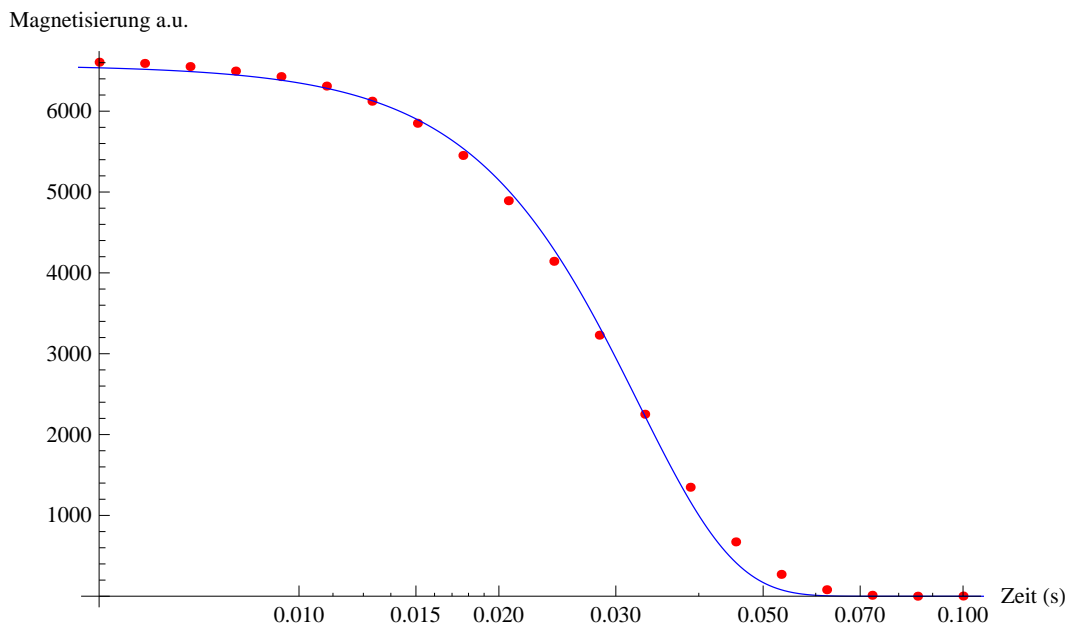


Abbildung 4: Ergebnis des Hahn-Echos mit Kurvenfit mit o.g. Parametern

Die Funktion fällt somit schneller als exponentiell ab, da auf Grund der Diffusion im Laufe der Zeit immer weniger Kernspins rephasieren. Allerdings kann, da D und γ bekannt sind, der Feldgradient g im Zentrum des Magneten berechnet werden.

Hierbei gilt für den Diffusionskoeffizienten von Wasser (Quelle [3]):

$$D(T) = (1,635 \cdot 10^{-8} \pm 2,242 \cdot 10^{-11}) \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \left(\frac{T}{(215 \pm 1,20) \text{ K}} - 1 \right)^{2,063 \pm 0,051} \quad (2)$$

Daraus folgt für Wasser bei einer Temperatur von $291 \pm 2 \text{ K}$ ein Diffusionskoeffizient von $D = (1,917 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Die Unsicherheit wurde über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet. Mit $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \frac{\text{rad}}{\text{s} \cdot T}$ ergibt sich für den Feldgradienten im Zentrum des Magneten $g = (0,017 \pm 0,008) \frac{\text{T}}{\text{m}}$

4.1.4 Untersuchung des Streufeldes

Um den Feldgradienten des Streufeldes des Magneten zu bestimmen, wurde ein stimuliertes Echo-Experiment durchgeführt. Dabei wurden die selben Versuchsparameter wie bei den vorherigen Messungen verwendet. Beim stimulierten Echo wurde für ein festes τ die Zeit t_m zwischen zwei 90° -Pulsen variiert und die akkumulierte Amplitude über t_m aufgetragen.

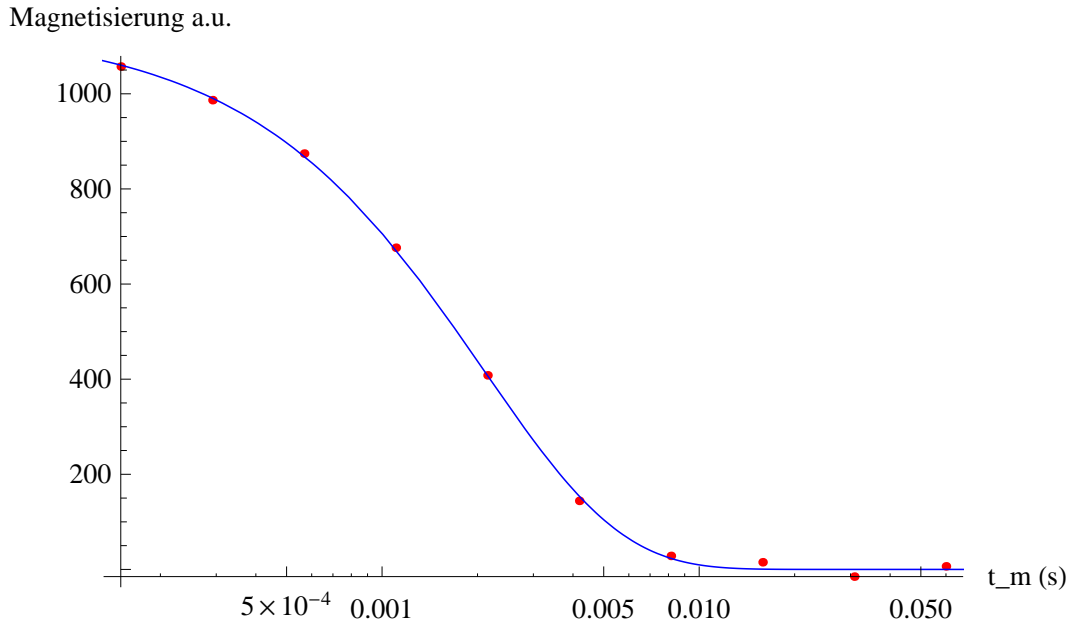


Abbildung 5: Daten des stimulierten Echos. Die Amplitude der Echo-Magnetisierung ist logarithmisch gegen t_m aufgetragen. Die Fehlerbalken sind vernachlässigbar klein

An die Messpunkte wurde folgende Funktion angefitet:

$$M_x(t_m) = M_0 \cdot e^{(-Dg^2\gamma^2\tau^2(t_m + \frac{2}{3}\tau) - \frac{2\tau}{T_2} - \frac{t_m}{T_1})} \quad (3)$$

$$\left| \begin{array}{l} M_0 = (1214 \pm 9) \text{ a.u.} \\ T_1 = T_2 = (2,69 \pm 0,01) \text{ s} \end{array} \right| \quad \left| g = (-9,33 \pm 0,08) \frac{T}{m} \right|$$

Der Wert für den Feldgradienten zeigt, dass das Streufeld, wie vermutet, um ein vielfaches inhomogener, als das Kernfeld des Magneten ist.

4.2 Probe: Tetradekan

Als nächstes soll eine Verbindung mit vielen H-Atomen untersucht werden. Ziel ist es den Diffusionskoeffizienten von Tetradekan im zuvor vermessenen Gradientenfeld zu bestimmen. Dazu mussten einige zuvor bereits durchgeführte Versuchsschritte wiederholt werden, um beispielsweise die Relaxationszeiten zu bestimmen.

4.2.1 Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit von Tetradekan

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit des Tetradekans zu bestimmen, wurde wieder ein Inversion-Recovery-Experiment durchgeführt. Grafik 6 zeigt die Messpunkte des Inversion-Recovery-Experiments. An die Messdaten wurde wieder eine Ausgleichsfunktion der Form

$M(t) = M_0 \cdot (1 - b \cdot e^{-\frac{t}{T_1}})$ gefittet.

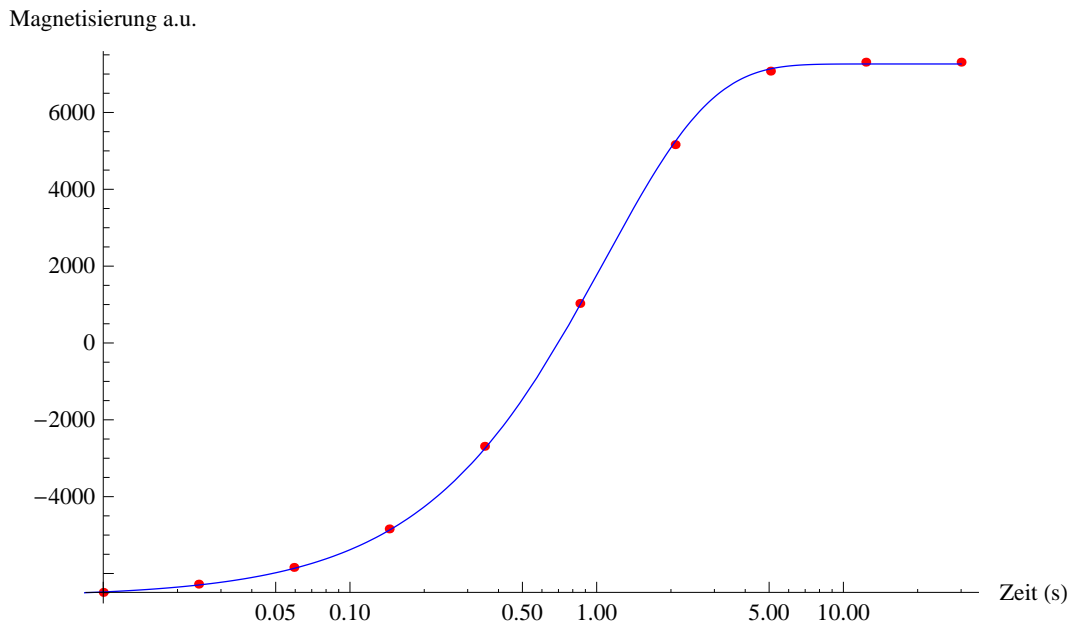


Abbildung 6: Datenpunkte des Inversion-Recovery-Experiments an Tetradekan mit logarithmischer Skala und Ausgleichskurve. Die Unsicherheiten sind so klein, dass sie nicht zu erkennen sind.

Die Ausgleichsrechnung ergab folgende Kurvenparameter:

$$| M_0 = (7262,32 \pm 31,59) \text{ A/m} \quad | \quad b = (1,91 \pm 0,006) \quad | \quad T_1 = (1,08 \pm 0,01) \text{ s} \quad |$$

Damit ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit von Tetradekan deutlich kleiner, als die von Wasser. Tetradekan besteht aus einer Molekülkette (Grafik 8) und besitzt eine andere Dynamik als Wasser.

4.2.2 Studium des Diffusionskoeffizienten von Tetradekan

Um den Diffusionskoeffizienten von Tetradekan bei $(18 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ zu bestimmen, werden die in den vorherigen Experimenten gesammelten Werte genutzt. Außerdem wurde im Streufeld ein stimulierte Echo-Experiment durchgeführt, und über eine Ausgleichsrechnung M_0 und D in Gleichung 3 berechnet.

$$| M_0 = (1185 \pm 3) \text{ a.u.} \quad | \quad D = (4,8 \pm 0,03) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad |$$

Der Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten von Tetradekan ist laut Quelle [3] bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$0,52 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1} > D_{Lit} > 0,418 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Magnetisierung a.u.

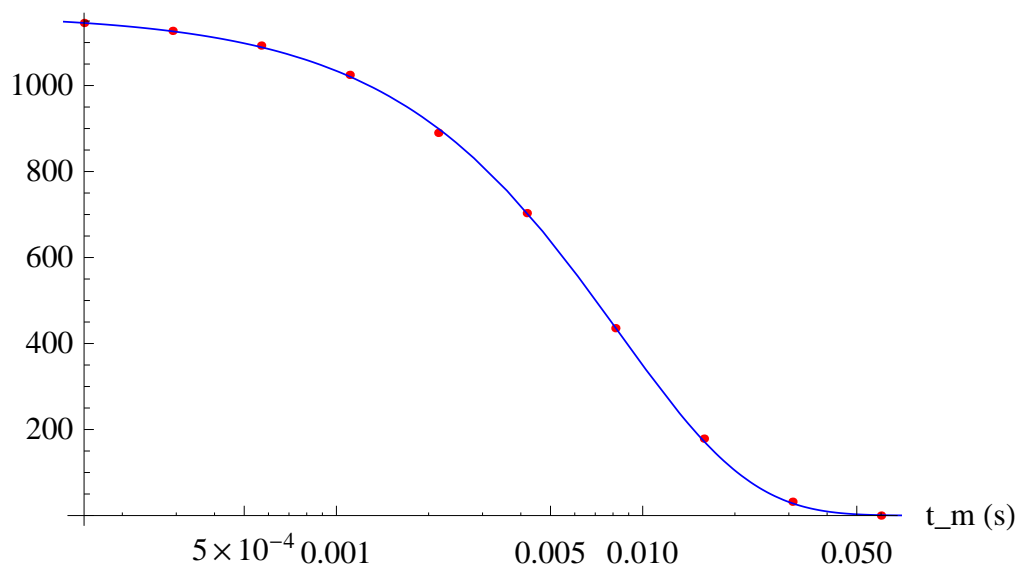


Abbildung 7: Plot des stimulierten Echos im Streufeld mit Tetradekan. Der Plot zeigt, dass die errechneten Parameter der Ausgleichskurve durchaus sinnvoll sind

5 Fazit

Der Versuch hat gezeigt, dass die gepulste Magnetresonanz grundsätzlich eine sehr genaue Messmethode zur Stoffanalyse ist, da Messunsicherheiten oftmals vernachlässigt werden können. Die in Quelle [3] angegebenen Literaturwerte für den Diffusionskoeffizient von Tetradekan stimmen sehr gut mit der Messung überein.

6 Quellen

- [1] Versuchsanleitung: Magnetische Kernspinresonanz zum Studium der molekularen Dynamik, TU Darmstadt
- [2] <http://www.chemiepedia.de> / 20.01.2012
- [3] Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements; M. Holz, S. Heil, A. Sacco; 3. Juli 2000

7 Anhang

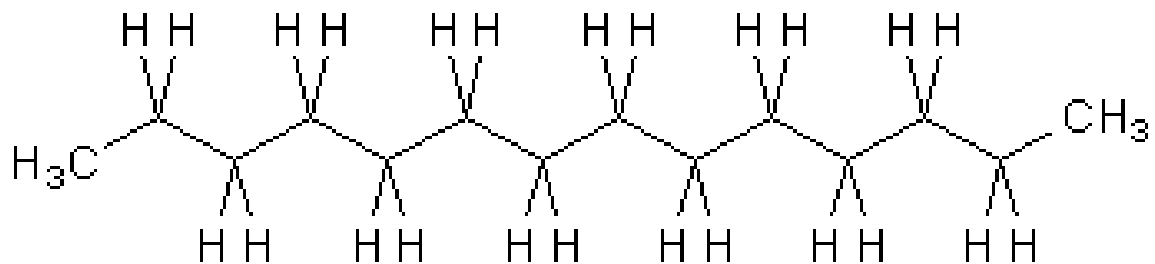


Abbildung 8: Aufbau von Tetradekan / Quelle [2]