

Kernspinresonanz

Praktikum M
I. Physikalisches Institut
Universität zu Köln

15. Mai 2014

Zusammenfassung

Die Technik der Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) findet vielfältige Anwendung im Bereich der Physik, Chemie und Medizin, z.B. bei der Bestimmung von Molekülstrukturen, der Untersuchung von Wechselwirkungen in Festkörpern und Flüssigkeiten sowie in der medizinischen Diagnostik mittels NMR-Tomographie. Üblicherweise werden getrennte experimentelle Aufbauten verwendet, um Absorptionssignale und Spin Echos zu studieren. Dieser Versuch besteht aus einem vielseitigen NMR-Aufbau, mit dem sowohl Resonanzübergänge, als auch freier Induktionszerfall (FID) und Spin Echos untersucht werden können. In einem schwachen permanenten Magnetfeld von ungefähr 500 Gauss werden Kernspinresonanzsignale einer Glycerinprobe beobachtet. Indem man die Schwebung zwischen Spindetektor und der Larmorfrequenz des Spinsystems nach Anregung mit kurzen Hochfrequenzpulsen beobachtet, können der freie Induktionszerfall und Spin Echos detektiert werden.

1 Vorbereitung

Das Verständnis folgender Begriffe und Zusammenhänge ist wichtig für die Durchführung des Experimentes:

- Kern-Zeemaneffekt
 - Energieaufspaltung im Magnetfeld, magnetische Quantenzahl
 - Magnetisches Moment, Spin, Landé Faktor
 - Dia-/Paramagnetismus und ihre Temperaturabhängigkeit
 - Magnetisierung, Suszeptibilität
 - Polarisation
 - Besetzung von Energiezuständen
 - Absorption, spontane und induzierte Emission
 - Übergangswahrscheinlichkeiten, Auswahlregeln für Dipolübergänge
- Relaxationsprozesse
 - Spin-Gitter Relaxation
 - Spin-Spin Relaxation
- Spin und magnetisches Moment
 - Spin und magnetisches Moment im Magnetfeld
 - Auswirkung einer zeitlich periodischen Störung durch Hochfrequenzeinstrahlung
 - Bewegung der Magnetisierung
 - Bloch'sche Gleichungen

Literatur:

- The Feynman Lectures on Physics II, 34-1 bis 35-12
- The Feynman Lectures on Physics III, 7-10
- Schumacher, *Introduction to Magnetic Resonance* (Download auf der Webseite)
- Klein, *Nuclear Magnetic Resonance: Free-induction decay and spin echoes in a 0.05 T magnetic field* (Download auf der Webseite)

2 Das Messverfahren

2.1 Proton Resonanzsignal

Die Glycerinprobe ist von einer Kupferspule umgeben und befindet sich zwischen den Polen eines schwachen Permanentmagneten. Durch Modulation des Magnetfeldes und durch Abstimmen des Regelkondensators auf die Larmorfrequenz der Protonen im permanenten Magnetfeld kann ein oszillierendes Signal beobachtet werden. Dieses Signal beginnt mit einer starken Absorption, gefolgt von einer gedämpften Oszillation, deren Frequenz ansteigt, wenn die Larmorfrequenz entweder erhöht oder erniedrigt wird. Die Frequenz ω_0 des Spindetektors wird dabei konstant gehalten, während die Larmorfrequenz ω_L , d.h. die Zeemanaufspaltung der Energiezustände, durch ein schwach moduliertes Magnetfeld zeitlich periodisch variiert wird. Die Modulationsfrequenz des Magnetfeldes liegt bei 15 bis 30 Hz. Die magnetische Feldstärke des NMR-Magneten ändert sich durch die periodische Modulation wie folgt:

$$B(t) = B_0 + B_{\text{mod}} \sin(\omega_{\text{mod}} t)$$

Resonanz wird bei $\omega_0 = \gamma \cdot B(t)$ erreicht, d.h. für die Magnetfeldstärke, bei der die Larmorfrequenz mit der Frequenz des Spindetektors übereinstimmt. Für diesen Fall ändert sich die magnetische Suszeptibilität der Probensubstanz:

$$\chi = \chi' + i\chi'' .$$

Mit χ'' ändert sich die Dämpfung der Schwingkreisspule und mit χ' ihre Induktivität. Im Resonanzdurchgang wird sich daher aufgrund der Dämpfung die Schwingkreisamplitude ändern. Gleichzeitig ändert sich die Schwingkreisfrequenz, allerdings nur geringfügig. Am Ausgang des Spindetektors erscheint ein hochfrequentes Signal, dessen Amplitude sich im Resonanzdurchgang ändert. Die Frequenz des Spindetektors wird dabei möglichst genau auf die Larmorfrequenz im Feld B_0 eingestellt.

2.2 Freier Induktionszerfall (FID)

Der freie Induktionszerfall (FID) ist die einfachste Form eines NMR-Signals. Zur Beobachtung des freien Induktionszerfalls wird die Magnetisierung um 90° gegen das Magnetfeld B_0 gekippt, indem man einen 90° -Puls mit der Larmorfrequenz einstrahlt, die im vorigen Experiment ermittelt wurde. Nach diesem Puls präzediert die Magnetisierung in der Spule des Spindetektors. Diese Bewegung zerfällt mit der transversalen Relaxationszeit T_2 . Durch die Präzession wird in der Spule eine Spannung mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$ induziert, die sich mit der Spannung des Spindetektors überlagert, der ebenfalls mit der Larmorfrequenz und mit nahezu konstanter Amplitude schwingt. Wird der Spindetektor auf eine Frequenz eingestellt, die nur leicht (2 – 4 kHz) von der Übergangsfrequenz im permanenten Magnetfeld abweicht, so erhält man ein Schwebungssignal, das leicht beobachtet werden kann.

2.3 Spin Echo

Spin Echos werden beobachtet, wenn nach dem ersten Hochfrequenzpuls mit einer Zeitverzögerung von ΔT ein zweiter Hochfrequenzimpuls eingestrahlt wird, der alle Magnetisierungsbeiträge kippt. Das Spin Echo erscheint nach diesem zweiten Puls. Die ersten Spin Echo

Signale wurden von Hahn beobachtet, der eine Sequenz von zwei 90° Pulsen verwendete. Das maximale Spin Echo Signal erreicht man mit einer 90° - 180° Sequenz. Folgt nach dem ersten 90° Puls eine Sequenz von mehreren 180° Pulsen (dies nennt man Carr-Purcell Sequenz), dann erscheint eine Serie von Spin Echos. Die Amplitude der Echos nimmt mit $\exp(-t/T_2)$ ab, wobei T_2 die transversale Relaxationszeit des Spinsystems ist.

In allen Spin Echo Experimenten muss die Dauer des ersten Pulses so gewählt werden, dass die Magnetisierung um 90° gekippt wird, um ein maximales FID Signal zu erhalten. Der zweite Puls wird so eingestellt, dass das FID Signal verschwindet, d.h. für eine Verkippung von 180° .

2.4 Inversionserholung

Durch Einstrahlen eines 180° Pulses wird die Magnetisierung invertiert und erholt sich mit einer Rate proportional zu $[1 - 2\exp(-t/T_1)]$. Ein zweiter 90° Puls löst den freien Induktionszerfall aus. Das FID Signal beginnt mit einer Amplitude, die proportional zur (teilweise erholten) Magnetisierung bei der Zeitverzögerung ΔT zwischen den beiden Pulsen ist. Demnach lässt sich die longitudinale Relaxationszeit T_1 messen, indem man die Zeitverzögerung zwischen dem invertierenden 180° Puls und dem 90° FID Puls variiert.

3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem Magneten, einem Sondenkopf und einem Spindetektor. Zusätzlich gibt es Geräte zur Modulation des Magnetfeldes, einen Hochfrequenzgenerator, einen Pulsgenerator und einen Oszillographen. Abbildung 1 zeigt ein Blockdiagramm des NMR-Aufbaus.

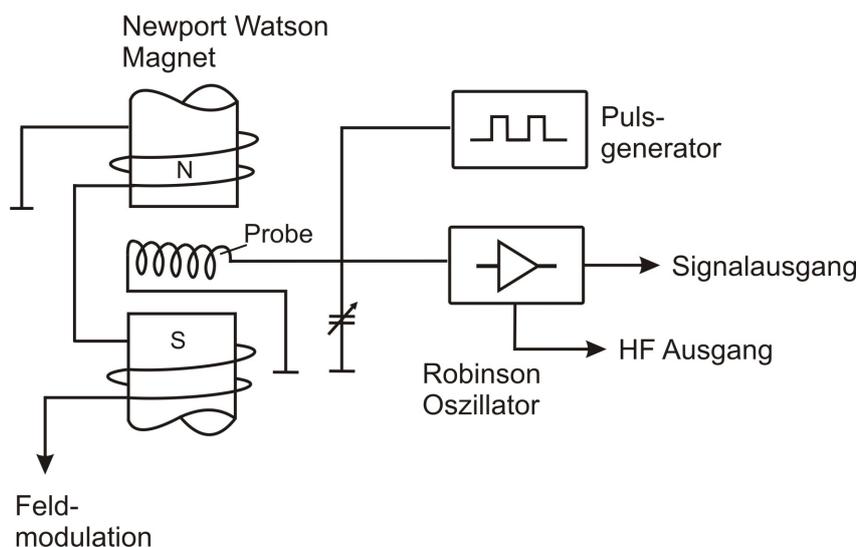


Abbildung 1: Blockdiagramm des NMR-Aufbaus (aus: Klein, Am. J. Phys. 58 (1990))

3.1 NMR Magnet

Der in diesem Aufbau verwendete NMR Magnet ist ein sogenannter Newport-Watson Magnet und besteht aus zwei gleich orientierten Permanentmagneten, die zwischen rechteckigen Polschuhplatten angebracht sind. Magneten dieser Bauform bieten bei hinreichender Homogenität (nur kleine Abweichungen von etwa 0,1%) ein relativ großes Experimentiervolumen (etwa 2 cm^3) zwischen den Polschuhen. Die Feldstärke des permanenten Magnetfeldes beträgt ungefähr 500 Gauss. Auf die Permanentmagnete sind Spulen zur Modulation aufgewickelt und erlauben eine Feldmodulation von ± 5 Gauss bei einer maximal zulässigen Modulationsspannung von 1,5 V.

Achtung! Der Magnet ist äußerst empfindlich gegen Stöße und gegen Berührung mit ferromagnetischen Materialien.

Die Modulation des Magnetfeldes wird über einen Funktionsgenerator gesteuert (siehe Abb. 2), der auf eine Modulationsfrequenz von 15 – 30 Hz eingestellt wird.

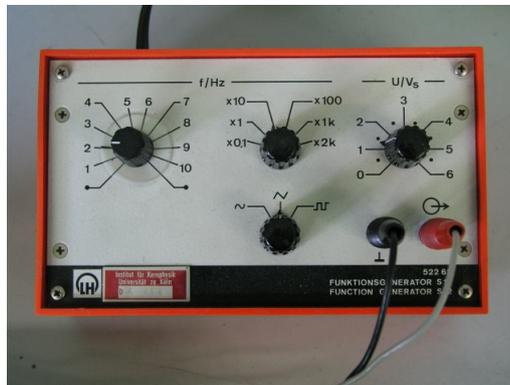


Abbildung 2: Übersicht über die Bedienelemente des Funktionsgenerators, mit dem die Modulation des Feldes des NMR-Magneten gesteuert wird.

3.2 Sondenkopf

Zwischen den beiden Polschuhen des NMR-Magneten befindet sich der Sondenkopf, der aus einer Kupferspule und einem Kondensator besteht (siehe Abb. 3). Diese bilden den Schwingkreis des Spindetektors. Ein Drehkondensator im Gehäuse des Spindetektors ist parallel zum Schwingkreis geschaltet und erlaubt eine Feinabstimmung der Frequenz. Im Inneren des Sondenkopfes, umgeben von der Spule, befindet sich die 2 cm^3 Probe Glycerin.



Abbildung 3: Sondenkopf bestehend aus einem Röhrchen gefüllt mit Glycerin, das von einer Spule und einem Kondensator umgeben ist. Spule und Kondensator bilden einen Schwingkreis.

3.3 Spindetektor/Robinson Oszillator

Der aus Spule und Kondensator bestehende Schwingkreis des Sondenkopfes ist mit einem rauscharmen Rückkopplungsverstärker, genannt Robinson Oszillator, verbunden, der das Herzstück des Spindetektors bildet (siehe Abb. 4). Die Rückkopplung geschieht derart, dass der Schwingkreis mit kleiner Amplitude (typischerweise 500 mV) schwingt. Beim Resonanzdurchgang ändert sich die Bedämpfung des Schwingkreises, wodurch sich auch die Amplitude der Schwingung geringfügig ändert (typischerweise im Bereich von 50 μV). Am Ausgang des Spindetektors erscheint ein Hochfrequenzsignal, das mit dem Resonanzsignal amplitudenmoduliert ist. Zum Nachweis der Resonanz wird das HF-Signal gleichgerichtet und mit einem RC-Glied schwach integriert. Dies entspricht einer Amplitudendemodulation, bei der man als Mittelwert die Einhüllende des HF-Signals erhält. Diese niederfrequente Einhüllende wird mit einem Koppelkondensator von der Gleichstromkomponente befreit und mit dem Oszillographen beobachtet bzw. mit einem im PC eingebauten Analog-Digital-Konverter (ADC) aufgenommen. Abbildung 5 zeigt einen Überblick über die Bedienungselemente des Spindetektors.

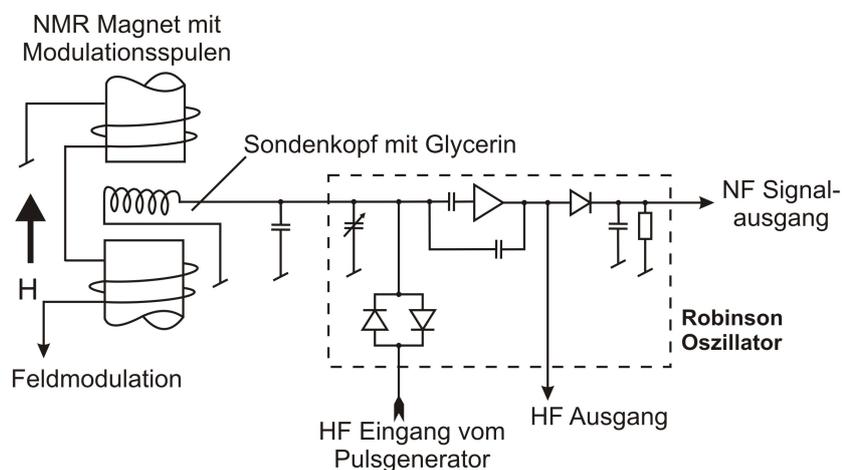


Abbildung 4: Blockdiagramm des Spindetektors (Robinson-Oszillator)

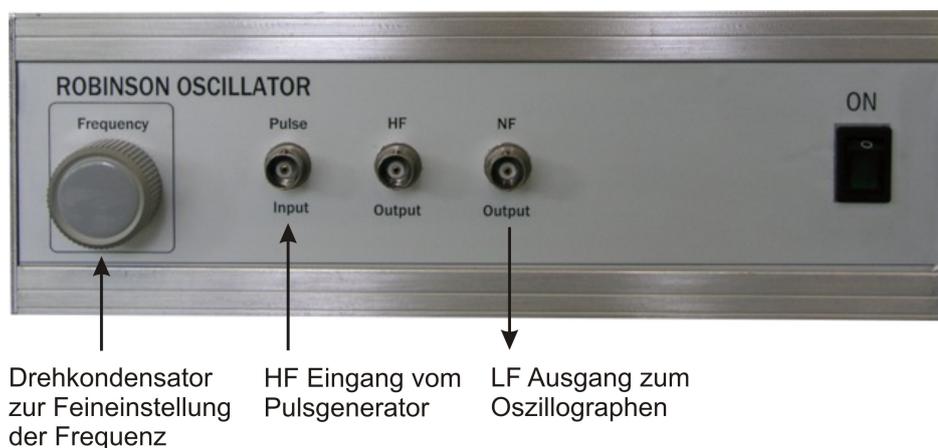


Abbildung 5: Übersicht über die Bedienungselemente des Spindetektors.

3.4 HF-Generator und Pulsgenerator

Um den freien Induktionszerfall und Spin Echos zu beobachten, werden Hochfrequenzimpulse benötigt, die von einem Funktionsgenerator (siehe Abb. 6) erzeugt werden. Der Triggerausgang des Pulsers wird zur Synchronisation des Oszillographen verwendet. Die Triggerung des Oszillographen erfolgt jeweils mit dem ersten Puls einer Pulsgruppe. Die folgenden Pulssequenzen können am Pulsgenerator eingestellt werden (siehe Abb. 7):

- Carr-Purcell Sequenz (CPS) erzeugt einen Puls der Dauer T_1 gefolgt von einer Sequenz von bis zu neun Pulsen der Zeitdauer T_2 . Die Anzahl der T_2 -Pulse kann durch einen Drehknopf an der Rückseite des Gerätes eingestellt werden.
- Dauerstrichbetrieb (Continuous Wave, CW) erzeugt ein kontinuierliches Signal (wird benötigt, um die Frequenz des HF-Generators einzustellen)
- Einzelpuls (\square) erzeugt einen einzelnen Puls (wird in diesem Versuch nicht benötigt)
- Doppelpuls ($\square\square$) erzeugt eine Sequenz aus zwei Pulsen (benötigt, um Spin Echos zu beobachten). T_1 und T_2 bestimmen die Länge des ersten und des zweiten Pulses; mit ΔT wird die Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen festgelegt.

Da der Ausgangswiderstand des HF-Generators, der mit dem Pulsgenerator verbunden ist, den Schwingkreis des Spindetektors zu stark bedämpfen würde, muss der Pulser während der Pulspausen, in denen das Signal beobachtet werden soll, vom Schwingkreis abgekoppelt werden. Man erreicht dies mit einem Schalter aus zwei paarweise gegeneinander geschalteten Dioden (siehe Abb. 5). Um den niederohmigen Generatorausgang mit dem hochohmigen ($R > 1 \text{ k}\Omega$) Schwingkreis des Spindetektors zu verbinden, wird ein Anpassungsnetzwerk verwendet. In den Pulspausen liegt an den Dioden nur die Schwingkreispannung von 500 mV an und die Dioden sperren. Während des HF-Pulses liegt eine Spannung von bis zu $30 V_{SS}$ an und jeweils eine der Dioden wird von der entsprechenden Halbwelle des HF-Signals durchgesteuert und verbindet damit den HF-Generator mit dem Schwingkreis. Um zu verhindern, dass während der HF-Pulse der am Schwingkreis angeschlossene empfindliche Verstärker voll in die Sättigung getrieben wird, befinden sich am Eingang dieser Verstärker zwei weitere Dioden, die die Eingangsspannung auf etwa 400 mV_{SS} begrenzen. Trotz dieser Begrenzung liegt die Totzeit des Spindetektors im Bereich von einigen Millisekunden.



Abbildung 6: Übersicht über die Bedienungselemente des HF-Generators.

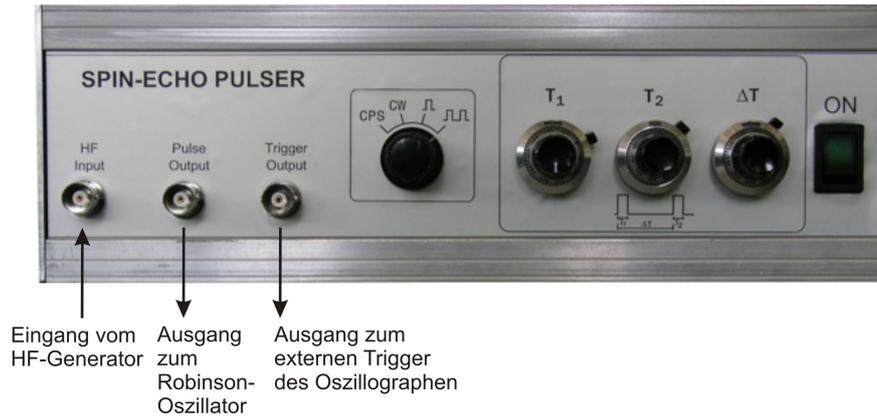


Abbildung 7: Übersicht über die Bedienungselemente des Pulsgenerators.

4 Einstellungen für die Durchführung der Messungen

4.1 Proton Resonanzsignal und Bestimmung der Larmorfrequenz

Positionieren Sie den Sondenkopf so genau wie möglich in der Mitte des Magnetfeldes. Hierzu kann der Magnet auf der Tischplatte relativ zur Sonde verschoben werden. Eine Justierung der Höhe ist nicht erforderlich. Wählen Sie eine Modulationsfrequenz für das Magnetfeld von ungefähr 20 Hz und eine Modulationsamplitude von 1 V. Stellen Sie die Empfindlichkeit des Oszillographen so ein, dass das Rauschen des Spindetektors sichtbar wird. Variieren Sie nun die Frequenz des Spindetektors, bis Sie das Resonanzsignal finden (*wiggle*-Signal). Nun können Sie die Position des Magneten feinjustieren, so dass das Resonanzsignal maximal wird. Passen Sie die Frequenz so an, dass Sie drei äquidistante Oszillationen (*wiggles*) sehen. Um die Auflösung zu erhöhen, können Sie ebenfalls die Modulationsamplitude des Magnetfeldes auf 500 mV verringern. Bei optimaler Anpassung des Resonanzsignals schwingt der Robinson Oszillator nun mit der Larmorfrequenz und sollte für die folgende Messung des freien Induktionszerfalls nicht verändert werden. Die Modulation des Magnetfeldes kann ausgeschaltet werden.

4.2 Freier Induktionszerfall

Im vorigen Abschnitt wurde der Robinson Oszillator auf die Larmorfrequenz eingestellt. Nun wollen wir diese Frequenz auf den HF-Generator übertragen. Wählen Sie dazu am Pulsgenerator die Funktion CW und öffnen Sie die Verbindung zum Spindetektor. Auch ohne eine direkte Verbindung zwischen Pulsgenerator und dem Pulseingang des Spindetektors koppelt bereits so viel des HF-Signals über, dass am NF-Ausgang des Spindetektors ein Schwebungssignal gemessen werden kann. Justiert man nun die Frequenz des HF-Generators auf Schwebungsnul, dann schwingt dieser mit der Larmorfrequenz. Wählen Sie die Pulsdauer T_1 , so dass die Magnetisierung um 90° gekippt wird und beobachten Sie den FID.

4.3 Spin Echo

Wird 5 – 10 ms nach dem 90° Puls ein doppelt so langer Puls in das Spinsystem eingestrahlt, dann erscheint im gleichen zeitlichen Abstand nach dem zweiten Puls ein Spin Echo. Um

das Spin Echo zu beobachten, stellen Sie den Spin-Echo Pulser auf Doppelpulsbetrieb. Optimieren Sie das Spin Echo Signal, indem Sie Pulsdauer und Frequenz iterativ anpassen, bis die Amplitude des Echosignals maximal wird. Aufgrund der Spin-Spin Relaxation nimmt die Echoamplitude mit längerer Verzögerungszeit ΔT ab.

Verwenden Sie nun die Carr-Purcell Sequenz um die transversale Relaxationszeit zu messen.

4.4 Inversionserholung

Im Unterschied zu den Spin Echo Experimenten wird zur Beobachtung der Inversionserholung die Pulsfolge $180^\circ - 90^\circ$ verwendet. Wählen Sie am Pulsgenerator die Doppelpulsfolge und stellen Sie die Pulsdauern entsprechend ein. Mit dem ersten 180° Puls wird die Magnetisierung um den Winkel π gekippt. Nach dem zweiten 90° Puls wird das FID Signal beobachtet. Die Anfangsamplitude des freien Induktionszerfalls ist proportional zur Magnetisierung nach der Zeitverzögerung ΔT zwischen den beiden Pulsen, und ist damit ein Maß für die longitudinale Relaxationszeit T_1 .

5 Aufgabenstellung

- **Proton Resonanzsignal**

- Beobachten und erklären Sie die Änderung der Signalform bei:
 - * Änderung der Sondenposition im Magnetfeld
 - * Änderung der Modulationsfrequenz und -amplitude des Magnetfeldes

- Berechnen Sie die Polarisation P des Protonenspinsystems im Magnetfeld von 500 Gauss bei 20°C. Wie groß ist die Zahl der Protonen $n_1 - n_2$, die in 2 cm³ Glycerin zur Signalzeugung beitragen?

$$P = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

- **FID**

- Beobachten Sie den freien Induktionszerfall. Welche Größen bestimmen die Einhüllende des Signals?

- **Spin Echo und Inversionserholung**

- Bestimmen Sie die transversale Relaxationszeit der Glycerinprobe. Messen Sie dazu mindestens sechs Doppelpulsfolgen und zwei Carr-Purcell Sequenzen mit unterschiedlichen Zeitverzögerungen.
- Bestimmen Sie die longitudinale Relaxationzeit mit acht oder neun Messungen für unterschiedliche Zeitverzögerungen.
- Welche ist die schnellste Methode zur Bestimmung von T_1 ?