

Kernspinresonanz und Wilkingexperiment

Roland Gersch, Fatma Kul, Tanja Striepling, Christian Stromenger
Betreuer: Dr. Rolf Berger

25/26.07.02

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbereitung	4
1.1	Spin und magnetisches Moment im Magnetfeld	4
1.2	Relaxation	9
1.2.1	Spin-Gitter-Relaxation	9
1.2.2	Spin-Spin-Relaxation	11
1.3	Polarisation	14
1.4	Magnetismus in Materie	14
1.5	Suszeptibilität	14
1.6	Dia- und Paramagnetismus und deren Temperaturabhängigkeit	17
1.7	Besetzungszahl der Energieniveaus	17
1.8	Spin	17
1.9	Quantenzahlen	18
1.10	Zeeman-Effekt	18
1.11	Landé-Faktor	19
1.12	Absorption	19
1.13	Spontane und induzierte Emission	19
1.14	Versuchsaufbau	20
1.14.1	Probenumgebung	20
1.14.2	Meß- und Anregungselektronik	21
1.15	Versuchsaufbau Wilkingexperiment	21
1.16	Freier Induktionszerfall	22
1.17	Spinecho	23
1.18	Inversionserholung “Inversion Recovery”	24
2	Auswertung Kernspinresonanz	24
2.1	Einstellung auf die Larmorfrequenz	24
2.2	Freier Induktionszerfall	25
2.3	Spinecho	25
2.3.1	Carr-Purcell-Sequenz	29

2.4	Inversion Recovery	30
3	Auswertung Wilkingexperiment	33
3.1	Bestimmung des gyromagnetischen Verhältnisses	33
3.2	Abhängigkeit Störamplitude-Lamorfrequenz	33
3.3	Lage der Mehrquantenresonanzen für $n = 1$ bis 5	34
3.4	$\frac{\pi}{2}$ -Kippung für $n = 1$ und $n = 2$	34
3.5	NMR-Nachweis in schwachen Magnetfeldern	35

1 Vorbereitung

1.1 Spin und magnetisches Moment im Magnetfeld

Mit dem Elektronenspin vom Betrag $\hbar/2$ ist ein magnetisches Moment vom Betrag

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

verbunden. Dieses Moment μ_B nennt man auch das *Bohrsche Magneton*. Da das magnetische Moment ein Vektor ist, der antiparallel zum Elektronenspin steht, kann man auch schreiben

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{m_e}\vec{s},$$

wobei der Faktor $\hbar/2$ jetzt im Drehimpuls \vec{s} steckt. Falls man sich mit dem Spin von Protonen beschäftigen will, muß man nur das *Bohrsche Magneton* gegen das *Kernmagneton*

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

austauschen, bzw. m_e durch m_p ersetzen

$$\vec{\mu} = \frac{e}{m_p}\vec{s}.$$

Das Minuszeichen stammt von der entgegengesetzten Ladung des Protons im Gegensatz zu Elektron.

Die Energie eines Spins im räumlich homogenen Magnetfeld \vec{B} ist gegeben durch

$$E_S = -\vec{\mu}\vec{B}$$

Mit Hilfe des *Korrespondenzprinzips* erhalten wir daraus die Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{e}{m}\vec{B}\hat{s}\varphi = E\varphi \tag{1}$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{e\hbar}{2m}(B_x\hat{\sigma}_x + B_y\hat{\sigma}_y + B_z\hat{\sigma}_z)\varphi = E\varphi,$$

wobei die $\hat{\sigma}$ die *Paulimatrizen* sind:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

somit ergibt sich aus (1) also

$$\frac{e\hbar}{2m} \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix} \varphi = E\varphi$$

Wählt man das Magnetfeld \vec{B} in z-Richtung, so ergibt sich

$$\frac{e\hbar}{2m} \begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix} \varphi = E\varphi$$

Daraus ergeben sich die beiden Eigenfunktionen

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

mit den Eigenwerten $E = \pm\mu B_z$. Die Energie eines Spins im konstanten Magnetfeld in z-Richtung ist also gerade so, wie man es nach der klassischen Theorie für die Wechselwirkung eines anti-parallelen Spins mit einem Magnetfeld erwartet.

Zeitabhängiges Magnetfeld. Ist das Magnetfeld \vec{B} nicht stationär, muß man die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung verwenden:

$$\frac{e}{m} \vec{B}(t) \hat{s} \varphi = i\hbar \frac{d\varphi}{dt} \quad (2)$$

Ein solches veränderliches Magnetfeld könnte z.B. ein zeitlich konstantes, räumlich homogenes Magnetfeld in z-Richtung sein, das in der xy-Ebene von einem Wechselfeld überlagert wird. Dieses Magnetfeld hat dann die Form

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}(t)$$

wobei gilt

$$\vec{B}_0 = (0, 0, B_z^0), \quad \vec{B}(t) = (B_x(t), B_y(t), 0)$$

Man setzt zur Lösung des Problems für die Wellenfunktion die allgemeine Form

$$\varphi(t) = c_1(t) |\uparrow\rangle + c_2(t) |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}$$

an. Einsetzen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2) liefert dann

$$\mu \begin{pmatrix} B_z^0 & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & B_z^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{pmatrix}$$

Ausmultiplizieren ergibt dann die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_0\right)c_1 + \mu(B_x - iB_y)c_2 &= i\hbar\dot{c}_1 \\ \mu(B_x + iB_y)c_1 - \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_0\right)c_2 &= i\hbar\dot{c}_2 \end{aligned} \quad (3)$$

wobei $\hbar\omega_0 = 2\mu B_z^0$ verwendet wurde. Es sei nun

$$B_x(t) = A \cos \omega t \quad \text{und} \quad B_y(t) = A \sin \omega t$$

mit

$$B_x \pm iB_y = A(\cos \omega t \pm i \sin \omega t) = A \exp(\pm i\omega t)$$

vereinfacht sich die Gleichung (3) zu

$$\begin{aligned}(\hbar\omega_0/2)c_1 + \mu A \exp(-i\omega t)c_2 &= i\hbar\dot{c}_1 \\ \mu A \exp(i\omega t)c_1 - (\hbar\omega/2)c_2 &= i\hbar\dot{c}_2\end{aligned}\quad (4)$$

um dieses DGL-System zu lösen, setzt man in einem ersten Schritt die Koeffizienten c_1 und c_2 folgendermaßen an:

$$c_1(t) = d_1(t) \exp(-i\omega_0 t/2) \quad \text{und} \quad c_2(t) = d_2(t) \exp(i\omega_0 t/2) \quad (5)$$

differenziert man nun, so ergibt sich:

$$i\hbar\dot{c}_1 = \frac{\hbar\omega_0 t}{2} d_1 \exp(-i\omega_0 t/2) + i\hbar\dot{d}_1 \exp(-i\omega_0 t/2) = \frac{\hbar\omega_0 t}{2} c_1 + i\hbar\dot{d}_1 \exp(-i\omega_0 t/2)$$

bzw.

$$i\hbar\dot{c}_2 = -\frac{\hbar\omega_0 t}{2} d_2 \exp(i\omega_0 t/2) + i\hbar\dot{d}_2 \exp(i\omega_0 t/2) = -\frac{\hbar\omega_0 t}{2} c_2 + i\hbar\dot{d}_2 \exp(i\omega_0 t/2)$$

setzt man dieses dann in (4) ein, so hebt sich der Term $\frac{\hbar\omega_0}{2}c_1$ bzw. $\frac{\hbar\omega_0}{2}c_2$ weg und es bleibt

$$\begin{aligned}\mu A \exp[-i(\omega - \omega_0)t]d_2 &= i\hbar\dot{d}_1 \\ \mu A \exp[i(\omega - \omega_0)t]d_1 &= i\hbar\dot{d}_2\end{aligned}\quad (6)$$

übrig. Diese Gleichungen werden besonders einfach, wenn man die Umlauffrequenz des Magnetfeldes ω mit der Spinfrequenz ω_0 gleichsetzt:

$$\omega = \omega_0$$

Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned}\mu A d_2 &= i\hbar\dot{d}_1 \\ \mu A d_1 &= i\hbar\dot{d}_2\end{aligned}\quad (7)$$

Um diese Gleichungen zu entkoppeln, differenziert man die erste nach der Zeit:

$$\mu A \dot{d}_2 = i\hbar\ddot{d}_1$$

und setzt das dann in die zweite ein. Man erhält so die Schwingungsgleichungen:

$$\ddot{d}_1 + \frac{\mu^2 A^2}{\hbar^2} d_1 = 0 \quad (8)$$

die allgemeine Lösung einer solchen Schwingungsgleichung ist bekanntlich

$$d_1 = a \sin(\Omega t + \Phi),$$

wobei $\Omega = \mu A/\hbar$ gesetzt wurde und die Amplitude a sowie die Phase Φ noch frei wählbar sind. Entsprechend erhält man

$$d_2 = ia \cos(\Omega t + \Phi)$$

Wählt man den Zeitnullpunkt passend so, kann man $\Phi = 0$ setzen; und die Normierungsbedingung fordert, daß $a = 1$. Durch Einsetzen in (5) erhält man

$$c_1(t) = \sin(\Omega t) \exp(-i\hbar\omega_0/2) \quad \text{bzw.} \quad c_2(t) = i \cos(\Omega t) \exp(i\omega_0 t/2)$$

Damit erhält man als gesuchte Spinwellenfunktion

$$\varphi(t) = \sin(\Omega t) \exp(-i\omega_0 t/2) |\uparrow\rangle + i \cos(\Omega t) \exp(i\omega_0 t/2) |\downarrow\rangle \quad (9)$$

Um nun daraus eine Vorhersage über das beobachtbare Verhalten des Spins zu erhalten, muß man nun Erwartungswerte ausrechnen.

Erwartungswert des Spinoperator in z-Richtung:

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_z \rangle &= \frac{\hbar}{2} \varphi^* \hat{\sigma}_z \varphi \\ &= \frac{\hbar}{2} [\sin^2(\Omega t) - \cos^2(\Omega t)] \\ &= -\frac{\hbar}{2} \cos(2\Omega t) \end{aligned} \quad (10)$$

Demnach oszilliert die z-Komponente des Spins mit der Frequenz 2Ω hin und her.

Erwartungswerte der x- und y-Komponente des Spins:

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_x \rangle &= \frac{\hbar}{2} \varphi^* \hat{\sigma}_x \varphi \\ &= \frac{\hbar}{2} [i \sin(\Omega t) \cos(\Omega t) \exp(i\omega_0 t) - i \cos(\Omega t) \sin(\Omega t) \exp(-i\omega_0 t)] \\ &= -\frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \sin(\omega_0 t) \end{aligned} \quad (11)$$

und

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_y \rangle &= \frac{\hbar}{2} \varphi^* \hat{\sigma}_y \varphi \\ &= -\frac{\hbar}{2} [\sin(\Omega t) \cos(\Omega t) \exp(i\omega_0 t) + \cos(\Omega t) \sin(\Omega t) \exp(-i\omega_0 t)] \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \cos(\omega_0 t) \end{aligned} \quad (12)$$

Die Spinbewegung in der xy-Ebene kann also als Überlagerung von zwei Bewegungen aufgefasst werden, nämlich eine rasche Umlaufbewegung der Spinkomponente mit der Frequenz ω_0 und eine Modulation mit der Frequenz 2Ω . Der Spin klappt also im Laufe der Zeit aus der +z-Richtung in die -z-Richtung um und wieder zurück und präzediert außerdem in der xy-Ebene.

Betrachtet man diesen Prozeß genauer und überlegt sich, nach welcher Zeit der Spin in "horizontaler" Richtung liegt (also $\langle \hat{s}_z \rangle = 0$), wenn zu Zeit $t = 0$ $\langle \hat{s}_z \rangle = -\hbar/2$

gilt, stellt man fest, daß dies der Fall ist, wenn der Cosinus verschwindet, also bei $2\Omega t = \pi/2$, also wenn die Zeit $T = \pi/(4\omega) = \pi\hbar/(4\mu A)$ vergangen ist. Läßt man also ein transversales Magnetfeld über diesen Zeitraum auf die Spins einwirken, so werden sie horizontal eingestellt, also um einen Winkel $\pi/2$ gedreht. Man nennt einen solchen Impuls deshalb einen $\pi/2$ - oder 90° -Impuls. Läßt man das Feld doppelt so lang einwirken, dann werden alle Spins genau umgeklappt, man spricht dann von einem π - oder 180° -Impuls.

Blochsche Gleichung. Für die oben berechneten Erwartungswerte des Spins kann man auch eine einfache "Bewegungsgleichung" angeben, die *Blochsche Gleichung*, die es erlaubt die Erwartungswerte direkt auszurechnen. Um diese Beziehung herzuleiten, leitet man zuerst den Erwartungswert für die x-Komponente des Spins nach der Zeit ab:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{s}_x \rangle = -(\hbar/2) \cdot 2\Omega \cos(2\Omega t) \sin(\omega_0 t) - (\hbar/2) \cdot \omega_0 \sin(2\Omega t) \cos(\omega_0 t) \quad (13)$$

mit $\langle \hat{s}_z \rangle = -\frac{\hbar}{2} \cos(2\Omega t)$ und $\langle \hat{s}_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \cos(\omega_0 t)$ ergibt sich dann:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{s}_x \rangle = \frac{2\mu_B A}{\hbar} \sin(\omega_0 t) \langle \hat{s}_z \rangle - \omega_0 \langle \hat{s}_y \rangle \quad (14)$$

Nun ist $A \sin(\omega_0 t)$ nichts weiter als B_y , während $\omega_0 = \frac{2\mu_B}{\hbar} B_0$ ist, damit ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{s}_x \rangle &= \frac{2\mu_B}{\hbar} [\langle \hat{s}_z \rangle B_y - B_z \langle \hat{s}_y \rangle] \\ &= \frac{e}{m} [\langle \hat{s}_z \rangle B_y - B_z \langle \hat{s}_y \rangle] \end{aligned} \quad (15)$$

Analog ergibt sich für die zeitliche Ableitung der y-Komponente des Spins die Beziehung

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{s}_y \rangle = \frac{e}{m} [B_z \langle \hat{s}_x \rangle - \langle \hat{s}_z \rangle B_x] \quad (16)$$

Für den Erwartungswert der z-Komponente des Spins ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{s}_z \rangle &= \frac{\hbar}{2} 2\Omega \sin(2\Omega t) \\ &= \hbar\Omega \sin(2\Omega t) [\sin^2(\omega_0 t) + \cos^2(\omega_0 t)] \\ &= \mu_B \sin(2\Omega t) \sin(\omega_0 t) \cdot A \sin(\omega_0 t) \\ &\quad - \mu_B (-\sin(2\Omega t) \cos(\omega_0 t)) \cdot A \cos(\omega_0 t) \\ &= \frac{e}{m} [\langle \hat{s}_y \rangle B_x - \langle \hat{s}_x \rangle B_y] \end{aligned} \quad (17)$$

Die Gleichungen (15), (16) und (17) lassen sich dann in der Bloch-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{s} \rangle = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (18)$$

zusammenfassen.

1.2 Relaxation

Die Relaxation ist eine wichtige Eigenschaft der Bilddarstellung durch ortsselektive NMR. Kerne sollen sich in einem statischen Feld $\vec{B} = B_0 \vec{z}$ befinden. Dann wird sich ein Teil der Kernspins parallel und der Rest antiparallel zum Magnetfeld B_0 einstellen. In diesen Zustand hat das Kernspinsystem kein Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung. N^+ sei die Anzahl der Spin I , die zum B_0 Feld parallel sind. N^- ist die Anzahl der Spin I , die zum B_0 Feld antiparallel sind. Im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung sind weniger Spins antiparallelen als parallel orientiert. Dieser Unterschied wird beschrieben durch den *Boltzmann-Faktor*

$$N^- = N^+ \cdot e^{-\hbar\gamma I B_0/kT}.$$

Dabei ist \hbar die Plancksche Konstante und k die Boltzmannsche Konstante. Es muss immer von der Grössenordnung 10^{16} Spins pro Kubikzentimeter Materie gben, um eine messbare makroskopische Magnetisierung M zu bilden.

Die Magnetisierung ist im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T :

$$M_x = 0; \quad M_y = 0; \quad M_z = M_0 = \chi_0 B_0 = C B_0 / T,$$

dabei $C = N\mu^2/3k_B$ die Curie-Konstante ist. Die Magnetisierung eines Spinsystems mit $I = 1/2$ ist von dem Unterschied der Besetzungszahlen $N_1 - N_2$ abhängig. $N = N_1 + N_2$ ist die Gesamtzahl der Atome. N_1 und N_2 sind gegeben durch:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu B_0/k_B T)}{\exp(\mu B_0/k_B T) + \exp(-\mu B_0/k_B T)};$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu B_0/k_B T)}{\exp(\mu B_0/k_B T) + \exp(-\mu B_0/k_B T)}.$$

Die Projektion des magnetischen Moments des oberen Zustands auf die Feldrichtung ist $-\vec{\mu}$, die des unteren Zustands $\vec{\mu}$.

$$M_z = (N_1 - N_2)\mu.$$

Die Gleichgewichtsmagnetisierung bei N Atomen pro Volumeneinheit ist

$$M_z = M_0 = (N_1 - N_2) \cdot \mu = N \cdot \mu \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N \cdot \mu \tanh x$$

mit $x \equiv \mu B_0/k_B T$.

1.2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Wenn es kein thermisches Gleichgewicht gibt, dann nehmen wir an, dass die Magnetisierungskomponente M_z sich dem Gleichgewichtswert M_0 mit einer bestimmten Rate nähert. Diese Rate ist:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}.$$

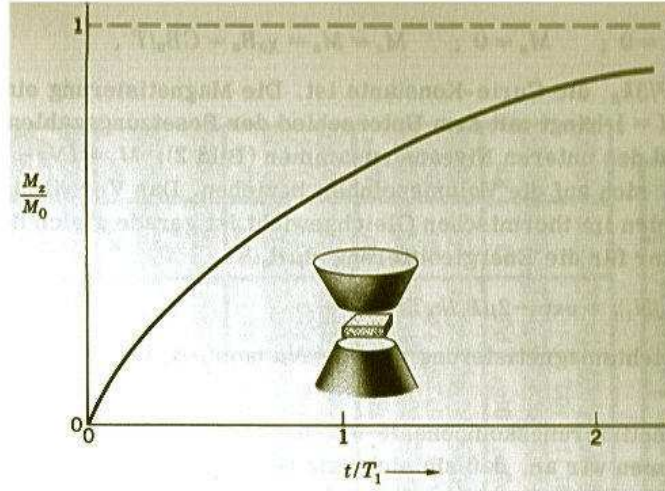


Abbildung 1: Zur Zeit $t = 0$ werde eine unmagnetisierte Probe $M_z(0) = 0$ in ein statisches Magnetfeld B_0 gebracht. Die Magnetisierung wächst dann mit der Zeit an und nähert sich dem neuen Gleichgewichtswert $M_0 = \chi_0 B_0$. dieses Experiment definiert die longitudinale Relaxationszeit T_1 . Die Abnahme der magnetischen Energiedichte ist $-\vec{M}\vec{B}$ wegen des Übergangs von einem Teil der Spin in das untere Niveau. Der asymptotische Wert $t \gg T_1$ ist $-M_0 B_0$. **die Energie fließt vom Spinsystem in die Gitterschwingungen; deshalb bezeichnet man T_1 auch als Spin-Gitter-Relaxationszeit.** Quelle:[4]

T_1 ist die **longitudinale Relaxationszeit** oder die **Spin-Gitter-Relaxationszeit**. Bei $t = 0$ gibt es keine Magnetisierung. Wenn man die Probe, die unmagnetisiert ist, in ein Magnetfeld $B_0 \vec{z}$ bringt, dann nimmt die Magnetisierung vom Anfangswert $M_z = 0$ bis zum Endwert $M_z = M_0$ stetig zu. Wenn die Magnetisierung Null ist, ist $N_1 - N_2$ gleich Null. Um die Gleichgewichtsverteilung im Feld B_0 zu erreichen, müssen einige Spins umklappen. Wenn man von $t = 0$ bis zu der Zeit t , in der $M_z = M_0$ ist, integriert, dann bekommt man

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = \frac{1}{T_1} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{M_0}{M_0 - M_z} = \frac{t}{T_1} \Rightarrow M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

Bei dem 180-Impuls haben wir andere Grenzwerte der Magnetisierung, die $-M_0$ bei $t = 0$ und M_z bei t sind. Dann ist die Lösung des Integrals

$$M_z(t) = M_0 [1 - 2\exp(-t/T_1)]. \quad (19)$$

Bei der Relaxation sind hauptsächlich drei Prozesse beteiligt. Sie sind direkte Prozesse (Emission oder Absorption eines Phonons), der Raman-Prozess (Streuung eines Phonons) und der Orbach-Prozess (Beteiligung eines dritten Zustandes). Die z-Komponente der Bewegungsgleichung ist

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.$$

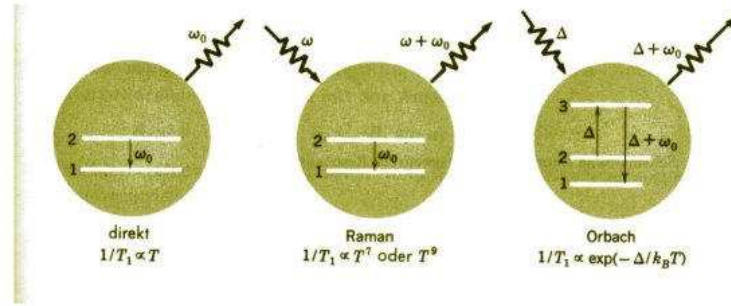


Abbildung 2: Spinrelationen für den Übergang $2 \rightarrow 1$ durch Phononenemission, Phononenstreuung und einen zweistufigen Phononenprozess. Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 ist für die verschiedenen Prozesse angegeben. Quelle: [4]

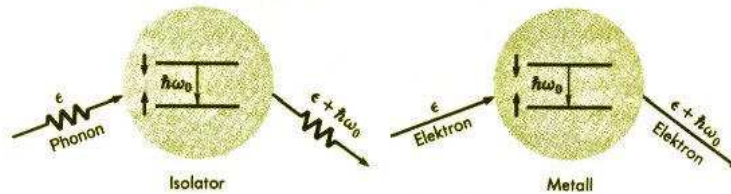


Abbildung 3: Im Isolator wird ein Phonon inelastisch am Spinsystem gestreut. Im Metall wird ein Leitungselektron inelastisch gestreut. Quelle: [4]

Neben dem statischen Magnetfeld B_0 strahlen wir auch ein hochfrequentes Magnetfeld B_1 parallel zur x -Achse ein, das senkrecht auf B_0 steht und die Resonanzbedingung erfüllt. Es bewirkt eine Drehung der Magnetisierung auf die y -Achse. Wenn B_1 kontinuierlich eingewirkt werden kann, wird die Magnetisierung zunächst bis in die Richtung der y -Achse gedreht, dann bis zur Richtung $-z$ und dann über $-y$, bis es wieder wie am Anfang in Richtung $+z$ zeigt. Schaltet man B_1 ab, wenn die Magnetisierung in der $-z$ -Richtung ankommt, so bezeichnet man den eingebrachten Hochfrequenz-Impuls als π -Puls oder 180° -Puls. Ein solcher Puls ist - mit einem folgenden 90° -Puls - geeignet zum Messen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Wenn das Spinsystem nach 180° -Puls sich selbst überlassen wird, strebt es wieder dem Boltzmann-Gleichgewicht zu.

1.2.2 Spin-Spin-Relaxation

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 hingegen beschreibt, wie lange die beitragenden x - und y -Komponenten der Magnetisierung M in Phase bleiben, obwohl die Kernspins benachbarter Atome Störfelder erzeugen. Dadurch ergeben sich richtungsabhängig kleine Variationen in der Präzessionsfrequenz, die beiden Komponenten M_x und

M_y geraten ausser Phase. Deswegen wird T_2 auch als Phasenrelaxationszeit bezeichnet.

Die transversale Magnetisierungskomponente M_x in einem statischen Magnetfeld $B_0\vec{z}$ sei anfangs nicht Null, M_y sei auch nicht Null. Dann sind die Bewegungsgleichungen für die transversale Relaxation

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2};$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}.$$

Hier ist T_2 transversale Relaxationszeit. Solange \vec{B} in \vec{z} -Richtung ist, ändern sich M_x und M_y nicht. **Die Zeit T_2 ist ein Mass dafür, wie lange die einzelnen Momente, die zur Magnetierung M_x , M_y beitragen, zueinander in Phase bleiben.** Wegen der Wirkung der verschiedenen lokalen Magnetfelder, die eine unterschiedliche Präzessionsfrequenz verursachen, auf die verschiedenen Spins erhält man im Lauf der Zeit eine statistische Phasenbeziehung zwischen den Spins, die anfangs in Phase sind. T_2 kann als Zeitspanne angesehen werden, in der die Phasebeziehung verloren geht. Die Bewegungsgleichungen sind in x -, y - und z -Richtung wegen des statischen Magnetfeldes in \vec{z} -Richtung nicht symmetrisch. Im Experiment wird in \vec{x} - oder \vec{y} -Richtung ein magnetisches Hochfrequenzfeld (HF-Feld) angelegt. Wenn man die Bloch-Gleichungen löst, erhält man unter diesen Voraussetzungen gedämpfte harmonische Oszillationen, und stellt fest, dass die freie Präzession charakterisiert ist durch $w_0 = \gamma B_0$ und $T' = T_2$. Die Halbwertsbreite der Resonanzkurve ist ungefähr $\Delta w \approx \frac{1}{T_2}$

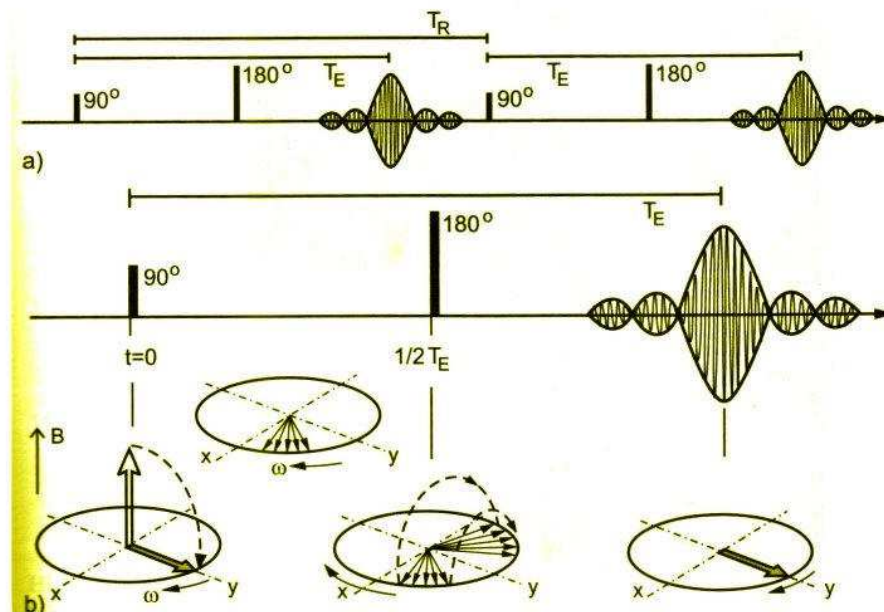


Abbildung 4: **a)** Darstellung der Spin-Echo-Sequenz. **b)** wird die Dynamik der Spinrelaxation veranschaulicht. Im statischen Magnetfeld wird die ausgerichtete Längsmagnetisierung durch einen 90° -Impuls in die Querebene gekippt. T_2^* , das die charakterische Zeit der Quermagnetisierung ist, die ausser Phase ist, ist kleiner als T_2 . wenn die Magnetisierung sich überlassen bleibt, rotiert sie mit der Larmorfrequenz ω_1 um die Achse des Magnetfeldes B_0 . Die alle zusammen die Magnetisierung bildenden Spins rotieren wegen der Ungleichheit des Magnetfeldes B_0 über das Volumen der Messprobe nicht gleich schnell in der x, y -Ebene, sondern manche ein bißchen schneller und manche ein bißchen langsamer als der Mittelwert. Die Magnetisierung M unterteilt in Fächer in x, y -Ebene, bis sie in alle Richtungen zeigt und im Mittelwert gleich Null wird. Dann kann kein Signal mehr gemessen werden. Durch Einspeisung eines 180° -Pulses wird dieser Anteil der Querkomponenten wieder in Phase gebracht. Die Zeit zwischen 90° - und 180° -Impuls heiße τ . Quelle: [1]

1.3 Polarisation

Man erhält die Polarisation als Differenz aus effektiver elektrischer Erregung \vec{D} und ursprünglicher $\epsilon_0 \vec{E}$,

$$\vec{P} := \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}.$$

1.4 Magnetismus in Materie

Wenn ein magnetisches Feld auf Materie trifft, bilden sich Ringströme entlang der Feldlinien, die die Materie durchdringen. Dadurch wird die Materie ihrerseits magnetisiert. Die Richtung der Ringströme und damit die Ausrichtung des neuentstehenden Magnetfeldes hängt von der Art der Materie ab. Hier wird zwischen dia- und paramagnetischer Materie unterschieden.

Magnetisches Moment. Das magnetische Dipolmoment \vec{p}_m ist definiert als

$$\vec{p}_m := \int_{\mathbb{R}^3} \vec{j} \times \vec{r} \cdot d^3r,$$

wobei \vec{j} der dem Dipolmoment zugeordnete Strom ist. In einfachen Spezialfällen erhält man daraus $p_m = I \cdot A$, wenn A die vom Strom I umlaufene Fläche ist.

Magnetisierung. Unter der Magnetisierung \vec{M} versteht man das magnetische Moment \vec{p}_m pro Volumen V :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \cdot \vec{p}_m$$

Alternativ definiert die Magnetisierung, analog zur Polarisation, als Differenz aus effektiver und ursprünglicher magnetischer Erregung, \vec{H} und $\frac{1}{\mu_0 \mu_r} \vec{B}$:

$$\vec{M} = \vec{H} - \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \vec{B}$$

.

1.5 Suszeptibilität

Ist bei einem Stoff die Magnetisierung \vec{M} proportional zum angelegten Feld \vec{H} , so nennt man den Proportionalitätsfaktor Suszeptibilität χ :

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

.

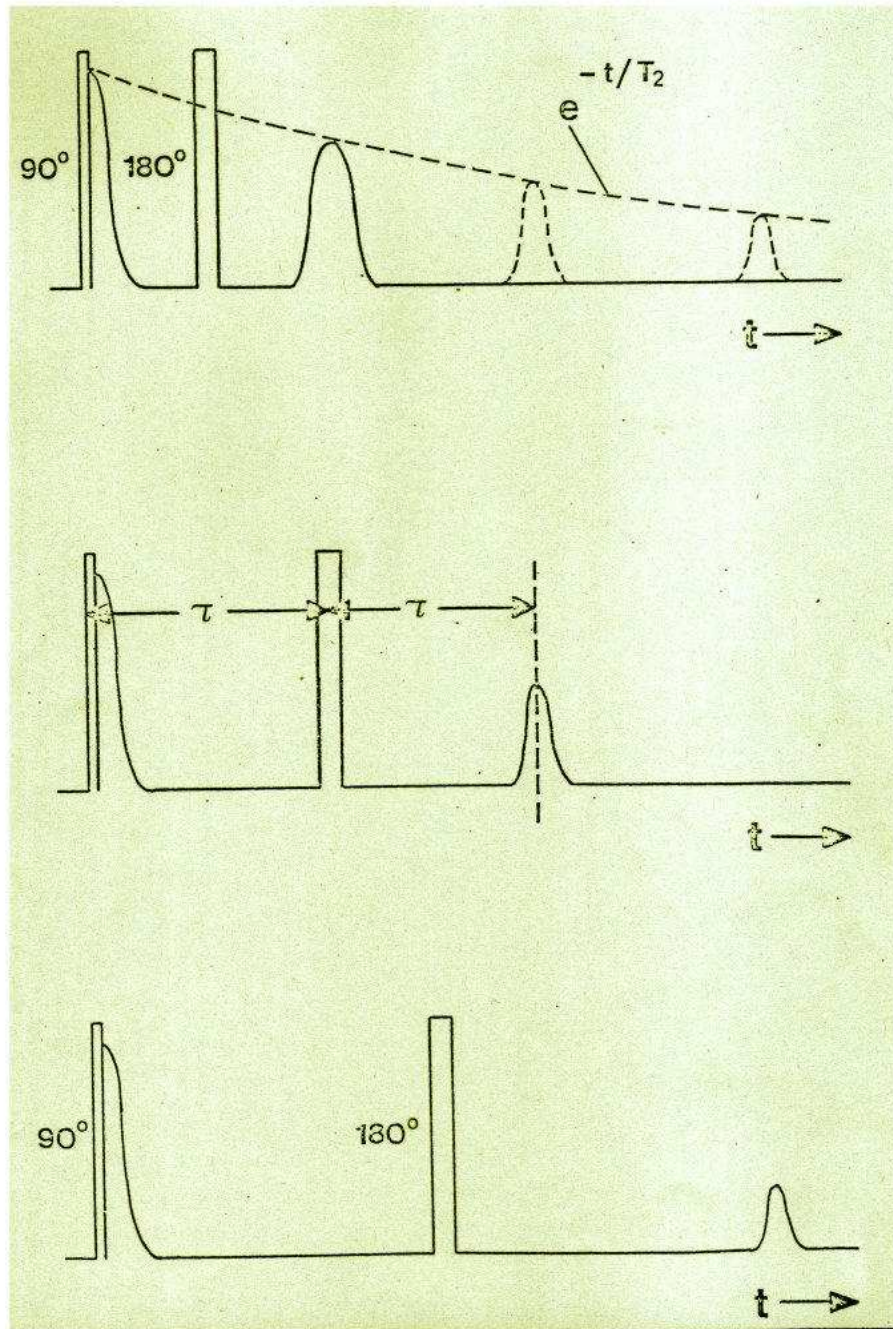


Abbildung 5: Hier gibt es die irreversible Dephasierungsprozesse verursachende Wechselwirkung zwischen Spins. Wenn die Zeit τ zwischen dem 90° -Impuls und dem 180° -Impuls größer wird, wird Spin-Echo kleiner. Diese Abnahme ist mit e^{-t/T_2} beschrieben. Die die Magnetisierung M_x, M_y in der Ebene transversal zum B_0 Feld betreffende T_2 Zeit ist transversale Relaxationszeit oder **Spin-Spin-Relaxationszeit**: In verschiedenen Geweben ist diese Wechselwirkung und damit T_2 unterschiedlich. Das unterschiedliche T_2 in der gleichenden Art kann man für die Erhöhung der Kontrastauflösung nutzen, wenn die Zeit τ zwischen den Impulsen anpasst. Quelle: [3]

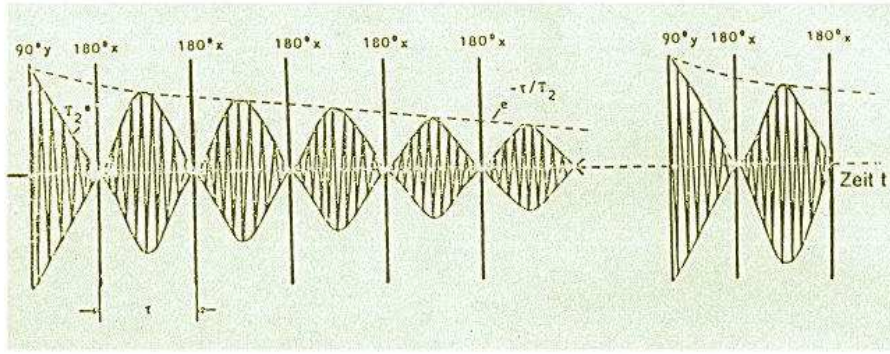


Abbildung 6: Hier wird eine andere Darstellung der Pulsfolge gezeigt. Nach einem genommenen 90° -Puls werden ganze Serie von 180° -Pulsen aufgenommen, zwischen denen es das Spin-Echo gibt. Bei Verkippung um 90° (oder um 180°) wird der anregende Puls als 90° -Puls (180° -Puls) bezeichnet. Nach Abschaltung des anregenden Pulses relaxiert das Spinsystem, d.h. die Magnetisierung kehrt wieder in den Gleichgewichtszustand des Ausgangs zurück, wobei das dadurch induzierte Signal als Echo des Spin-System gemessen werden kann. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die gesamte T_2 -Messung mit einer Pulsfolge aufgenommen wird. Quelle: [3]

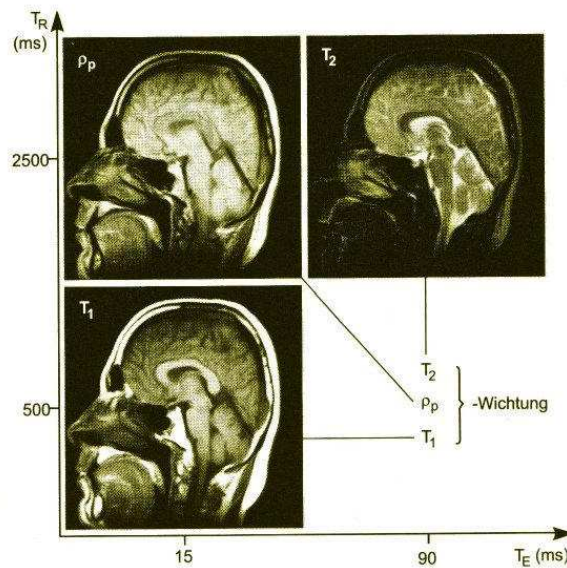


Abbildung 7: Einfluss der Echozeit T_E und der Repetitionszeit (Wiederholungszeit) T_R auf die Wichtung der Protonendichte bzw. der Relaxationszeit T_1 und T_2 und daraus resultierender Gewebekontrast. Um auffälliger Unterschied zwischen unterschiedlichen Gewebetypen zu verstärken, kann die Wichtung der Protonendichte ρ_p , der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 oder der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 erreicht werden. Generell eignen sich Aufnahmen mit T_1 -Wichtung besser zur Darstellung anatomischer Strukturen, während eine T_2 -Wichtung auf pathologische Veränderungen, z.B.: Tumorbildung sensitiv ist. Aufbauend auf der einfachen Spin-Echo-Technik wurden eine Reihe verschiedener Sequenztypen entwickelt, um schneller bzw. mit höherer räumlicher Auflösung messen zu können.

1.6 Dia- und Paramagnetismus und deren Temperaturabhängigkeit

Diamagneten. Diamagnetische Stoffe haben eine Suszeptibilität $\chi_{dia} < 0$. Das bedeutet konkret, dass ein Diamagnet in einem magnetischen Feld eine Kraft in Richtung abnehmender Feldstärke erfährt, also gegen die Feldrichtung magnetisiert wird. Daraus folgt sofort, dass Metalle stets diamagnetisch sind, denn ein sich änderndes Magnetfeld induziert Ringströme, die dann nach der Lenz'schen Regel dem Magnetfeld entgegengerichtet sein müssen. Die Ringströme entstehen so, dass das ganze Atom inklusive Elektronenhülle um die Feldlinie mit der Larmor-Frequenz $\omega = \frac{e}{m} \cdot B$ rotiert. Wenn \bar{x}^2 das mittlere Anstandsquadrat der Z Elektronen ist, so erhält man für die Suszeptibilität:

$$\chi_{dia} = \frac{M}{H} = \frac{p_m \cdot \mu_0}{B \cdot V} = \mu_0 \cdot n \cdot \frac{I \cdot A}{B} = \mu_0 \cdot n \cdot \frac{\left(\frac{Ze\omega}{2\pi}\right) \cdot (\pi\bar{x}^2)}{\frac{\omega m}{e}} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot n \cdot Z \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \bar{x}^2$$

Offenbar ist χ_{dia} temperaturunabhängig.

Paramagneten. Beim Paramagneten ist es umgekehrt, es gilt $\chi_{para} > 0$, d.h. es wird in Richtung des Feldes magnetisiert. Nach dem Gesetz von Pierre Curie gilt:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T},$$

und mit der Curie-Konstanten $C = \frac{1}{3 \cdot K_B} \cdot \mu_0 \cdot n \cdot p_m^2$ folgt dann:

$$\chi_{para} = \frac{1}{3 \cdot K_B} \cdot \mu_0 \cdot n \cdot p_m^2 \cdot \frac{1}{T}$$

1.7 Besetzungszahl der Energieniveaus

Löst man die Schrödingergleichung für einen bestimmten Hamiltonoperator, so erhält man in der Regel mehr als eine mögliche Lösung für einen festen Energie-Eigenwert E . Die Anzahl der Eigenfunktionen, die die Schrödingergleichung für diesen Eigenwert lösen, nennt man Entartungsgrad oder Besetzungszahl.

1.8 Spin

Man definiert über das Korrespondenzprinzip den Bahndrehimpulsoperator $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$. Löst man nun die Eigenwertgleichung für einen beliebigen Operator \vec{J} mit der einzig nötigen Eigenschaft, dass er dieselben Kommutatorrelationen wie \vec{L} erfüllt, so erhält man, dass ein erlaubter Eigenwert ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von \hbar sein muss. Für den Bahndrehimpuls-Operator sind nur ganzzahlige Werte zugelassen. Den entsprechenden halbwertigen Anteil ordnet man dem sog. Spinoperator \vec{S} zu. \vec{S} hat

dann die erlaubten Eigenwerte $\frac{\hbar}{2}$ und $-\frac{\hbar}{2}$. Diesen Eigenwert nennt man Spin, und es gilt $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$.

Was bis hierhin für Spin geschrieben ist, gilt für die Hülle. Wenn man den Kern auch dazunimmt, dann hat man eine Kopplung der beiden Drehimpulse, die als Gesamtdrehimpuls \vec{F} bezeichnet wird und dieser ist gleich $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. \vec{I} ist der Drehimpuls des Kerns. Der Gesamtdrehimpuls \vec{F} steht zwischen den Werten

$$|I - J| \leq F \leq I + J.$$

F hat $(2I + 1)$ oder $(2J + 1)$ Werte, je nachdem, ob $I < J$ oder $J < I$.

1.9 Quantenzahlen

Der Zustand eines Teilchens wird im Allgemeinen durch vier Quantenzahlen beschrieben. Die Hauptquantenzahl, n , gibt die Entartung des Energieniveaus an, in dem das Teilchen sitzt. Die Drehimpulsquantenzahl, l , gibt den Bahndrehimpuls des Teilchens an und kann die Werte $0, 1, 2, \dots, n$ annehmen. Die magnetische Quantenzahl, m , hat als möglichen Wertebereich $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ und gibt den Eigenwert des Casimir-Operators \vec{L}^2 an. Die vierte Quantenzahl, der Spin, kann wie oben erläutert die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen.

1.10 Zeeman-Effekt

Unter dem Zeeman-Effekt versteht man die Aufspaltung von Emissions- oder Absorptionslinien unter dem Einfluss schwacher homogener magnetischer Felder. Jede Linie wird dabei in mehrere Komponenten verschiedener Frequenz aufgespalten. Je nach Art des betrachteten Terms unterscheidet man zwischen normalem und anomalem Zeeman-Effekt.

Normaler Zeeman-Effekt. Bei Singulett-Termen und bei sämtlichen Termen des Wasserstoff-Atoms tritt der normale Zeeman-Effekt auf. Dabei wird jeder Term in eine Anzahl äquidistanter Linien aufgespalten. Die Energiedifferenz zweier Linien beträgt dabei immer

$$\Delta E = \mu_B \cdot H,$$

wobei $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{4\pi \cdot m_0 \cdot c}$ das Bohr'sche Magneton und H die magnetische Erregung ist. Den Auswahlregeln zufolge erscheinen im Linienbild nur drei Komponenten mit diesem Abstand, d.h. mit einer Frequenzdifferenz von $\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h}$. Diese Frequenzdifferenz der Linien ist genau die Larmor-Frequenz, die in Elektron ohne Spin in diesem Magnetfeld hätte.

Anomaler Zeeman-Effekt. Hat man es nicht mit einem Singulett-Term oder mit Wasserstoff zu tun, so tritt der anomale Zeeman-Effekt auf. Dabei wird jeder Term

ebenfalls in äquidistante Linien aufgeteilt. Die Energiedifferenz kann jedoch nun von Term zu Term und sogar von Ausgangs- zu Endterm verschieden sein. Die Energiedifferenz benachbarter Linien ist nun

$$\Delta E = g_J \cdot \mu_B \cdot H,$$

wobei g_J der Landé-Faktor oder auch g-Faktor des betreffenden Terms ist.

1.11 Landé-Faktor

Ein Körper, der eine Kreisbewegung um einen festen Punkt ausführt, hat einen Drehimpuls \vec{L} . Trägt der Körper eine elektrische Ladung, so stellt diese Ladung einen Strom um eine Fläche dar. Also kann man dem Körper dann ein magnetisches Moment \vec{p}_m zuordnen. Dieser Sachverhalt überträgt sich auch auf quantenmechanische Probleme, wobei für \vec{L} der Gesamtdrehimpuls \vec{J} einzusetzen ist. Nach dem Wigner-Eckart-Theorem sind \vec{J} und \vec{p}_m parallel. Den Proportionalitätsfaktor nennt man $\gamma \cdot \hbar$. Dabei ist γ das sog. gyromagnetische Verhältnis. Für das Elektron gilt beispielsweise $\gamma = \frac{e}{2 \cdot m \cdot c}$. Für Spinsysteme setzt man allgemein

$$\gamma = \frac{e}{2 \cdot m \cdot c} \cdot g.$$

g ist dann der Landé-Faktor oder auch g-Faktor. Für g gilt die Formel

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

nur für Elektronen. Für Elektronen und Protonen gilt im Allgemeinen

$$g_F = g_J \cdot \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} + g_K \cdot \frac{\mu_k}{\mu_B} \cdot \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)}.$$

1.12 Absorption

Strahlt man Photonen auf Atome, so kann es passieren, dass Photonen absorbiert werden. Man erklärt dies so: Hat ein Photon eine größere Energie als die Differenz zweier Energieniveaus ΔE , und befindet sich ein Teilchen auf dem unteren der beiden Niveaus, so wird, wenn das Photon auf das Teilchen trifft, die gesamte Energie des Photons auf das Teilchen übertragen. Das Photon verschwindet, das Teilchen wird aus dem Atomverband ausgelöst und hat als kinetische Energie genau die Differenz zwischen der ursprünglichen Energie des Photons und ΔE .

1.13 Spontane und induzierte Emission

Befindet sich ein Teilchen in einem angeregten Zustand, so kann es entweder von selbst in einen energetisch tieferen Zustand übergehen (spontan), oder es wird durch

Bestrahlung mit einem Photon dazu gebracht (induziert). In beiden Fällen wird ein Photon emittiert, dessen Energie genau der vom Teilchen übersprungenen Energiedifferenz entspricht.

1.14 Versuchsaufbau

1.14.1 Probenumgebung

Die Probe besteht aus 2 cm^3 Glycerin in einem Reagenzglas. Das Reagenzglas wird mit einer Spule umgeben, die später das Induktionssignal der drehenden Spins mißt bzw die Drehung bewirkt. Das ganze wird so von zwei Permanentmagneten umrandet, daß die Probe sich in einem möglichst homogenen Teil des Feldes befindet. Die Richtung des magnetischen Feldes ist senkrecht zur Achse der Spule um die Probe. Die beiden Magneten werden mit je einer Spule umwickelt. So wird eine Feinabstimmung des konstanten Feldes um $\pm 10\%$ ermöglicht. Siehe hierzu Abbildung 8.

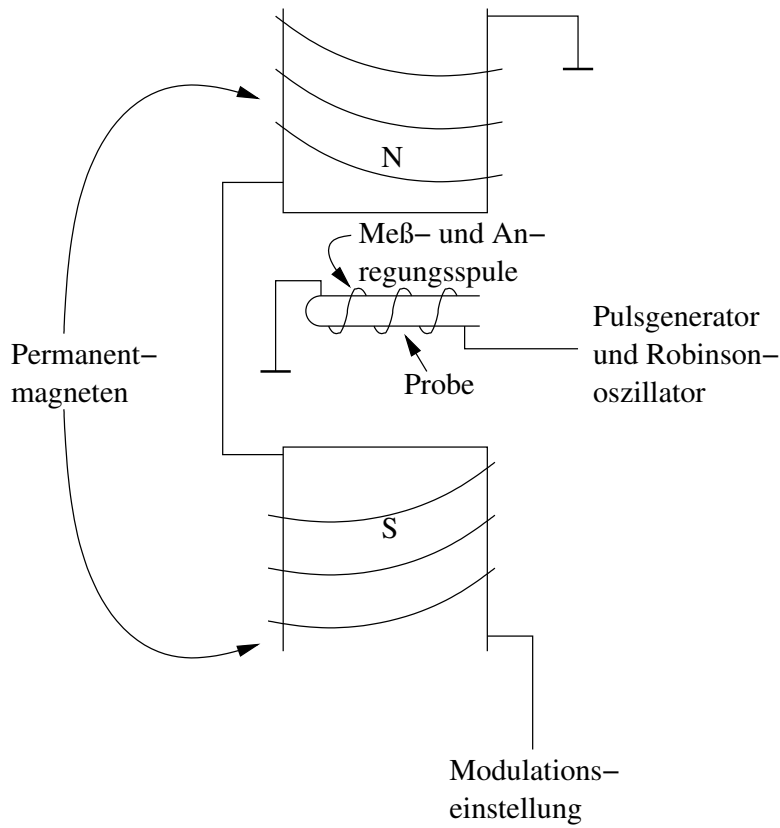


Abbildung 8: Umgebung der Glycerinprobe

1.14.2 Meß- und Anregungselektronik

Der Schwingkreis, zu dem die Spule um die Probe gehört, wird durch einen parallel geschalteten und geerdeten Kondensator vervollständigt. An diesen werden nun ein Pulsgenerator und der Robinsonoszillator angeschlossen.

Der Robinsonoszillator sorgt für eine rauscharme Verstärkung des Signals aus dem Schwingkreis. Er wird durch ein Paar schneller Dioden von den starken Signalen aus dem Pulsgenerator abgeschnitten. Das Signal aus dem Robinsonoszillator wird auf einem Oszilloskop ausgegeben und in einem Computer digitalisiert und gespeichert.

1.15 Versuchsaufbau Wilkingexperiment

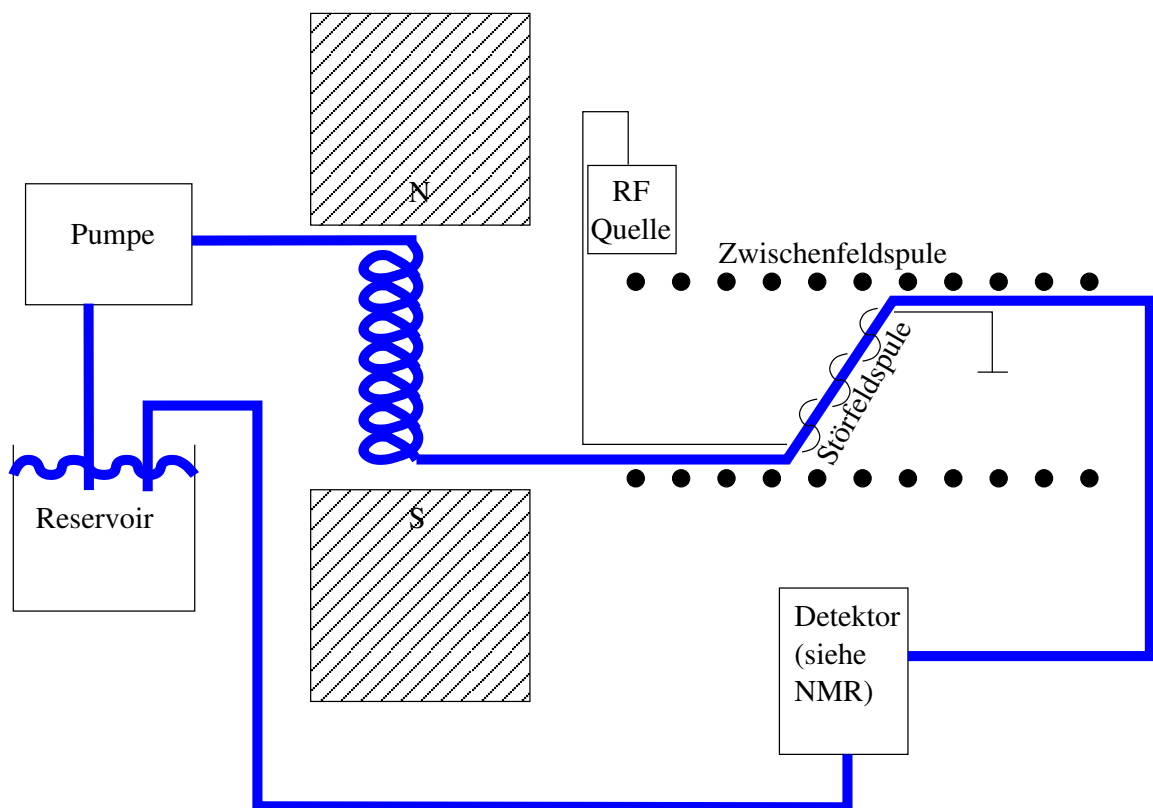


Abbildung 9: Schematischer Versuchsaufbau beim Wilkingexperiment

In Abbildung 9 ist der Versuchsaufbau des Wilkingaufbaus schematisch aufgezeichnet. Wasser wird zunächst in ein starkes statisches Magnetfeld gepumpt. Dort durchläuft es eine Spirale, um die Aufenthaltsdauer im Feld auf deutlich über die Relaxationszeit von drei Sekunden zu heben.

Danach wird das Wasser durch eine lange Spule geleitet. Das von dieser erzeugte Zwischenfeld ist sehr homogen. In der langen Spule ist eine kürzere im 45° -Winkel eingelegt, durch die das Wasser ebenfalls geleitet wird. Diese Spule erzeugt das Hochfrequenz- (eigentlich Radiofrequenz-) Feld. Der 45° -Winkel ist für die Beobachtung von Mehr-

quantenübergängen vorteilhaft. Für jedes n - wobei n die Anzahl der für den Übergang verantwortlichen Quanten darstellt - ist ein anderer Winkel ideal. 45° stellt einen Kompromiß dar.

Zuletzt wird das Wasser im Analysator "gewiggled", bevor es wieder in Richtung Magnetisierungsfeld zurück gepumpt wird.

1.16 Freier Induktionszerfall

Die Protonenspins in der Probe präzedieren um die z-Achse, die durch das Magnetfeld der Permanentmagneten vorgegeben wird. Die Präzessionsfrequenz heißt Larmorfrequenz ω_L und kann mit Hilfe der Modulationsspulen variiert werden. Die präzedierenden Spins erzeugen eine makroskopische Magnetisierung \vec{M} der Probe.

Gibt man nun auf die Meß/Anregungsspule ein Signal mit der Larmorfrequenz, so wird auf die Magnetisierung ein Drehmoment ausgeübt; das magnetische Feld der Meß/Anregungsspule steht ja senkrecht zur z-Achse. Die Magnetisierung der Probe, die ja nur durch die Ausrichtung der Spins verursacht wird, dreht sich also zur x-y-Ebene hin (siehe Abbildung 10).

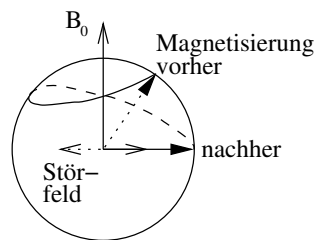


Abbildung 10: Effekt eines 90° -Pulses auf eine Magnetisierung im konstanten Magnetfeld B_0 .

Die Auswirkung des Signals ist also offensichtlich von seiner Dauer abhängig. Man kann so erreichen, daß sich die Magnetisierung vollständig in die x-y-Ebene dreht (90° -Puls) oder daß sie sich sogar umkehrt (180° -Puls, doppelt so lang wie der 90° -Puls).

Nach Ende des Signals dient die Meß/Anregungsspule nur noch als Meßspule. Der in der x-y-Ebene liegende Anteil der Magnetisierung dreht sich um die z-Achse, erzeugt also ein sich drehendes magnetisches Feld in der Spule, an der so eine Induktionsspannung abfällt. Die thermisch zurückklappenden Spins reduzieren den Betrag der Magnetisierung in der x-y-Ebene und so die Amplitude der oszillierenden Spannung entlang der Spule. Es kommt zu einem exponentiellen Abfall der Schwingung. Die Zeit, nach der 63% der ursprünglichen Magnetisierung wiederhergestellt sind, bezeichnet man als Spin-Gitter-Relaxationszeit oder longitudinale Relaxationszeit T_1 .

1.17 Spinecho

Läßt man auf einen 90° -Puls einen 180° -Puls folgen, so kommt es zum Phänomen des Spinechos. Dabei ergibt sich direkt nach dem zweiten Puls keine Wechselspannung an der Meßspule. Diese baut sich kurz darauf aber auf, erreicht ein Maximum und klingt dann wieder ab.

Dieser Effekt wird bedingt durch die schwache Feldinhomogenität der Permanentmagneten/Modulationsspulen und durch die magnetische Wechselwirkung der Spins miteinander. Da die Larmorfrequenz an den Orten höherer Feldstärke größer ist, verlieren die präzedierenden Magnetisierungen der einzelnen Regionen ihre durch den 90° -Puls aufgebaute Phasenkohärenz. Ihre Projektionen in die x-y-Ebene laufen also auseinander. Die Zeitspanne, nach der der Kohärenzverlust zu einer Verminderung der Magnetisierung um 63% geführt hat, wird als effektive Spin-Spin-Relaxationszeit oder effektive transversale Relaxationszeit T_2^* bezeichnet.

Der 180° -Impuls kehrt nun das Vorzeichen der Phasenbeziehung aller Spins zueinander um, soweit die Phasenbeziehung durch die äußere Inhomogenität des Magnetfelds verursacht wurde. Die schnelleren Spins holen den Phasenabstand zu den langsameren Spins auf. Dazu brauchen sie genausolange, wie sie vorher zum Aufbau der umgekehrten Phasendifferenz brauchten. Die Spins sind also bei $t = 2\tau$ wieder kohärent. Siehe hierzu auch Abbildung 11.

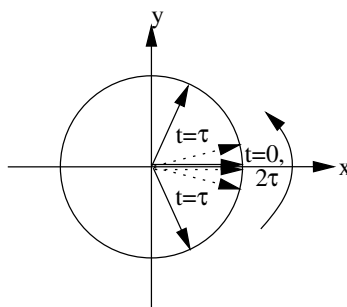


Abbildung 11: Spinecho. Der gestrichelte langsam präzedierende Spin wird von dem durchgezogenen schnellen Spin zunächst zurückgelassen. Nach einem 180° -Puls bei $t = \tau$ kehrt sich das Bild um, und bei $t = 2\tau$ hat der schnelle den langsamen wieder eingeholt. Die kohärente Situation von $t = 0$ ist wiederhergestellt. Der Einfachheit halber blieb hier die Longitudinalrelaxation/Spin-Spin-Relaxation unberücksichtigt.

Carr-Purcell-Sequenz Die Carr-Purcell-Sequenz besteht aus einem 90° -Puls, gefolgt von einer Reihe von 180° -Pulsen, die alle ein Spinecho produzieren. Jedes Spinecho hat eine kleinere Maximalamplitude als das vorhergehende. Das liegt daran, daß die verschiedenen Magnetisierungen in der Probe auch durch Spin-Spin-Wechselwirkung auseinander laufen. Dieser Prozeß ist aber irreversibel.

Die Verringerung der maximalen Echoamplitude erlaubt, die reine Transversalrelaxationszeit T_2 der Spins zu beobachten, was sonst wegen der schnelleren reversiblen Transversalrelaxation T_2^* unmöglich wäre.

1.18 Inversionserholung “Inversion Recovery”

Zunächst wird die Magnetisierung der Probe durch einen 180° -Puls umgekehrt. Man mißt keinen Induktionszerfall, da die Magnetisierung immer noch longitudinal, also senkrecht zur Meßspule ist.

Nach einem folgenden 90° -Puls erhält man nur dann keinen freien Induktionszerfall, wenn der Puls die Magnetisierung wieder longitudinalisiert hat. Sonst erhält man ein FID-Signal, dessen Anfangsamplitude proportional der longitudinalen Magnetisierung ist. So läßt sich erneut die longitudinale Relaxationszeit messen. Das Ausbleiben des FID-Signals zeigt nämlich an, daß die Magnetisierung sich zu 50% erholt hat.

2 Auswertung Kernspinresonanz

2.1 Einstellung auf die Larmorfrequenz

Änderung der Sondenposition im Feld. Durch Verschieben des Magneten aus der Mittelpunktslage wird das Signal verkürzt. Dies geschieht, da die höhere Feldinhomogenität abseits der Mitte eine kürzere effektive Transversalrelaxationszeit bewirkt. Die Larmorfrequenzen innerhalb der Probe unterscheiden sich nämlich bei höherer Feldinhomogenität stärker. Dadurch verlieren die Magnetisierungen schneller ihre Phasenbeziehung.

Änderung von Modulationsfrequenz und Amplitude. Verstärkt man die Amplitude, wird das Signal auffindbar groß. Das liegt daran, daß wir eine größere Toleranz bei der Einstellung der Hochfrequenz des Robinsonoszillators erhalten, wenn das Spinausrichtungsmagnetfeld über einen größeren Bereich variiert.

Die Modulationsfrequenz haben wir nicht geändert.

Polarisation des Glycerins. Die Zahl der Protonen, die im Glycerin zur Signal-erzeugung beitragen, läßt sich aus der Summenformel für Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$ und dem Boltzmanngesetz, $\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{2\mu_p B_0}{k_B T}\right)$ berechnen. Es ergibt sich zunächst die Masse an Glycerin in der 2cm^3 -Probe als

$$m = 2\text{cm}^3 \rho_{\text{Glycerin}} = 2\text{cm}^3 \cdot 1,265 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1.58\text{g}.$$

Die Stoffmenge n an Glycerin ergibt sich aus der molaren Masse,

$$M(\text{Glycerin}) = 3M(\text{C}) + 8M(\text{H}) + 3M(\text{O}) = 92 \frac{\text{g}}{\text{mol}},$$

und der Masse m :

$$N = m/M(\text{Glycerin}) = 0,017\text{mol}.$$

Da 8 Protonen in jedem Glycerinmolekül sind, erhalten wir

$$8 \cdot 0,017 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 4,88 \cdot 10^{23}$$

als Zahl der Protonen in der Probe. Die Boltzmannverteilung liefert nun

$$n_1 = \frac{n_1 + n_2}{1 + \exp\left(-2\frac{\mu_p B_0}{k_B T}\right)}$$

und wir erhalten

$$n_1 - n_2 = 3,03 \cdot 10^{16}.$$

Die Polarisation wird damit zu

$$P = 6,22 \cdot 10^{-8}.$$

2.2 Freier Induktionszerfall

Einhüllende des Signals. Die Einhüllende des Signals wird bestimmt durch die effektive Transversalrelaxationszeit T_2^* .

Abhängigkeit der Signalamplitude von der Länge des Pulses Ist der Puls länger oder kürzer als die Einstellung 460 am Drehregler, so verringert sich jeweils die Signalamplitude. Das liegt daran, daß der Puls die Magnetisierung über die x-y-Ebene hinaus oder nicht bis ganz auf die x-y-Ebene dreht. Die Projektion der Magnetisierung auf die x-y-Ebene, die wir ja durch die Induktionsspannung an der Spule messen, wird dann geringer.

Das Signal mit maximaler Amplitude ist in [Abbildung 12](#) geplottet.

2.3 Spinecho

Zu Frage 1: Das Hahnsche Spinechosignal ist von der Amplitude her schwächer als das 90°-180°-Spinecho-Signal.

Zu Frage 2: Bei Verschiebung der Probe aus dem Bereich der höchsten Homogenität werden die Echofolgen schärfer, die Amplitude ändert sich jedoch nicht merklich. Das liegt daran, dass die Unterschiede der Larmorfrequenzen in der Probe größer werden. Die schnell umlaufenden holen die langsam umlaufenden Magnetisierungen nun schneller ein als sonst.

In den [Abbildungen 13-15](#) sind die 90°- bzw. 180°-Pulse sowie die folgenden Spinechos dargestellt. In [Abbildung 16](#) sind alle Spinechos in einem Diagramm; die erzeugenden Pulse wurden, bis auf einen 90°-Puls, weggelassen. Der nach dem mitgezeichneten Puls beginnende freie Induktionszerfall ergibt ein erstes Maximum für die Berechnung der

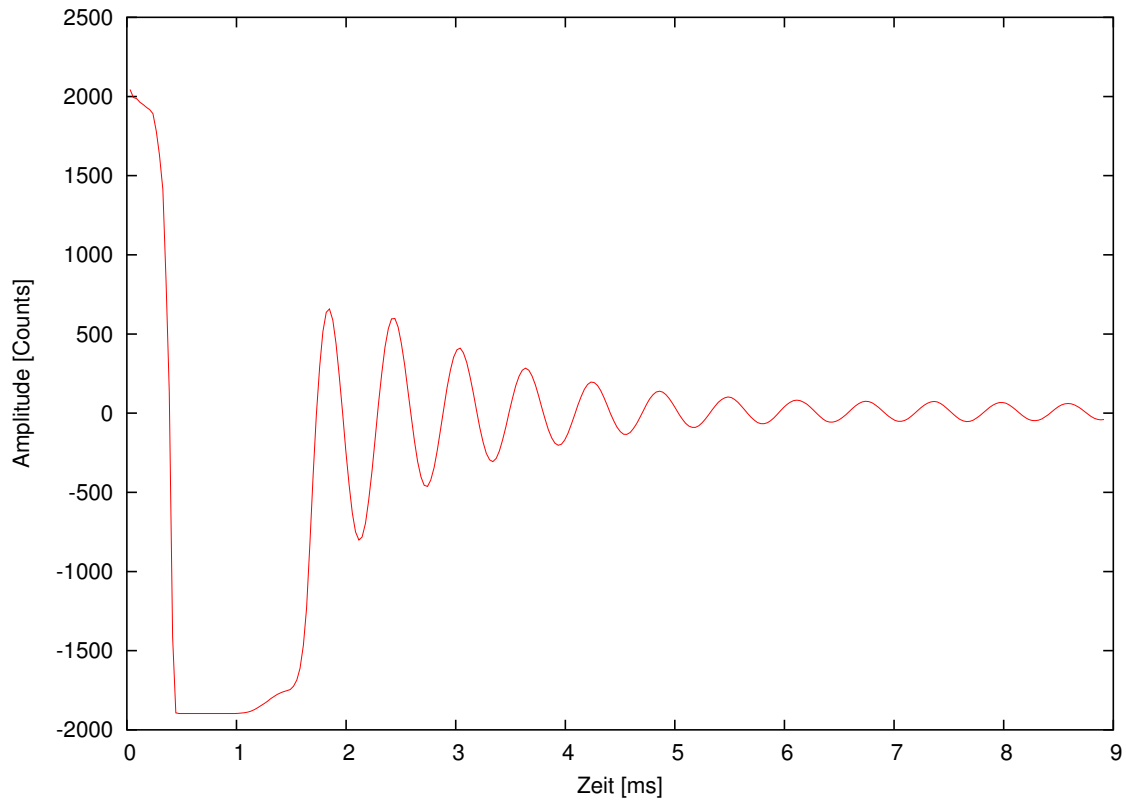


Abbildung 12: Freier Induktionszerfall

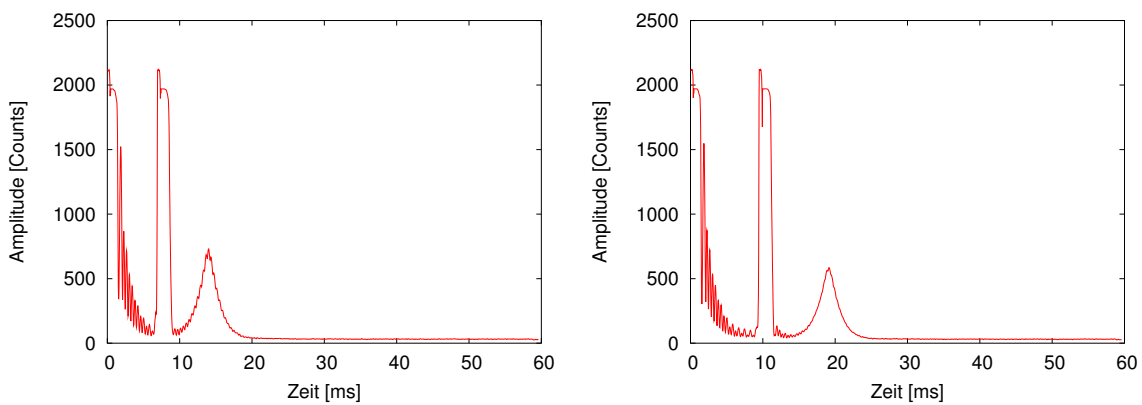


Abbildung 13: Spinecho, 1. und 2. Einstellung des Pulsabstandes

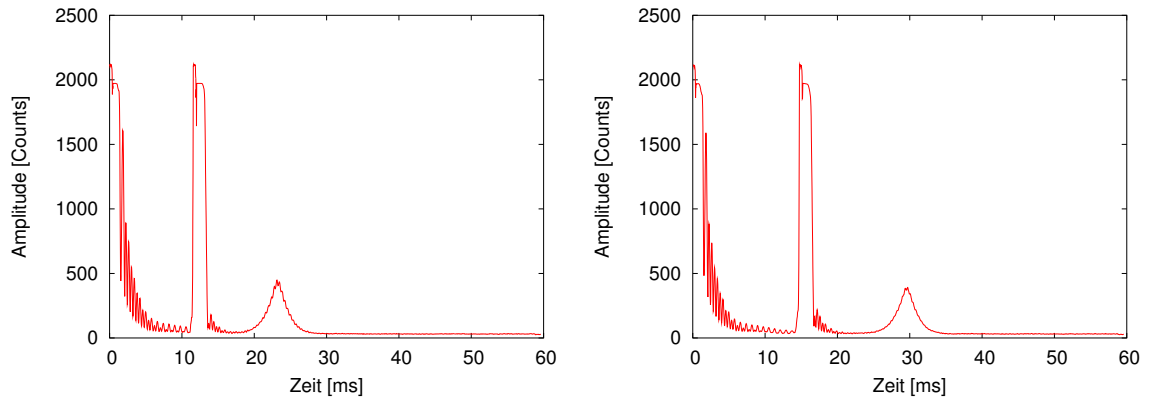


Abbildung 14: Spinecho, 3. und 4. Einstellung des Pulsabstandes

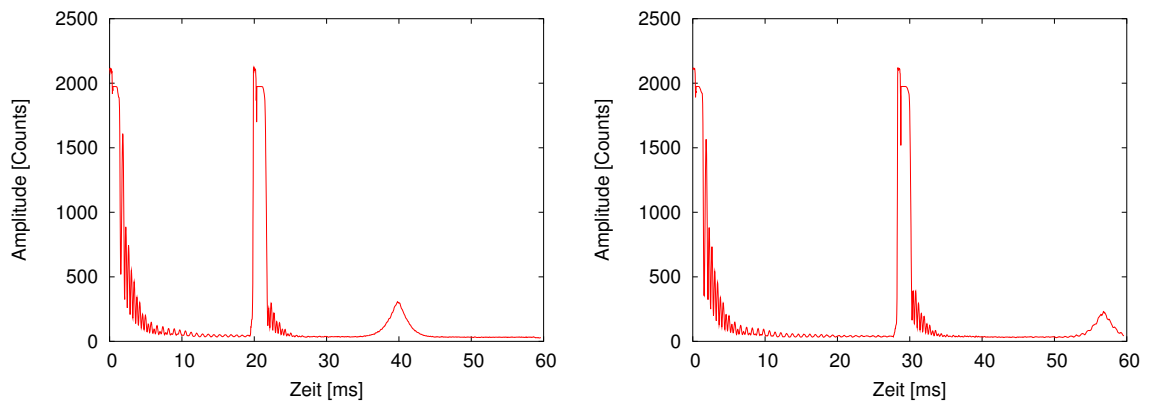


Abbildung 15: Spinecho, 5. und 6. Einstellung des Pulsabstandes

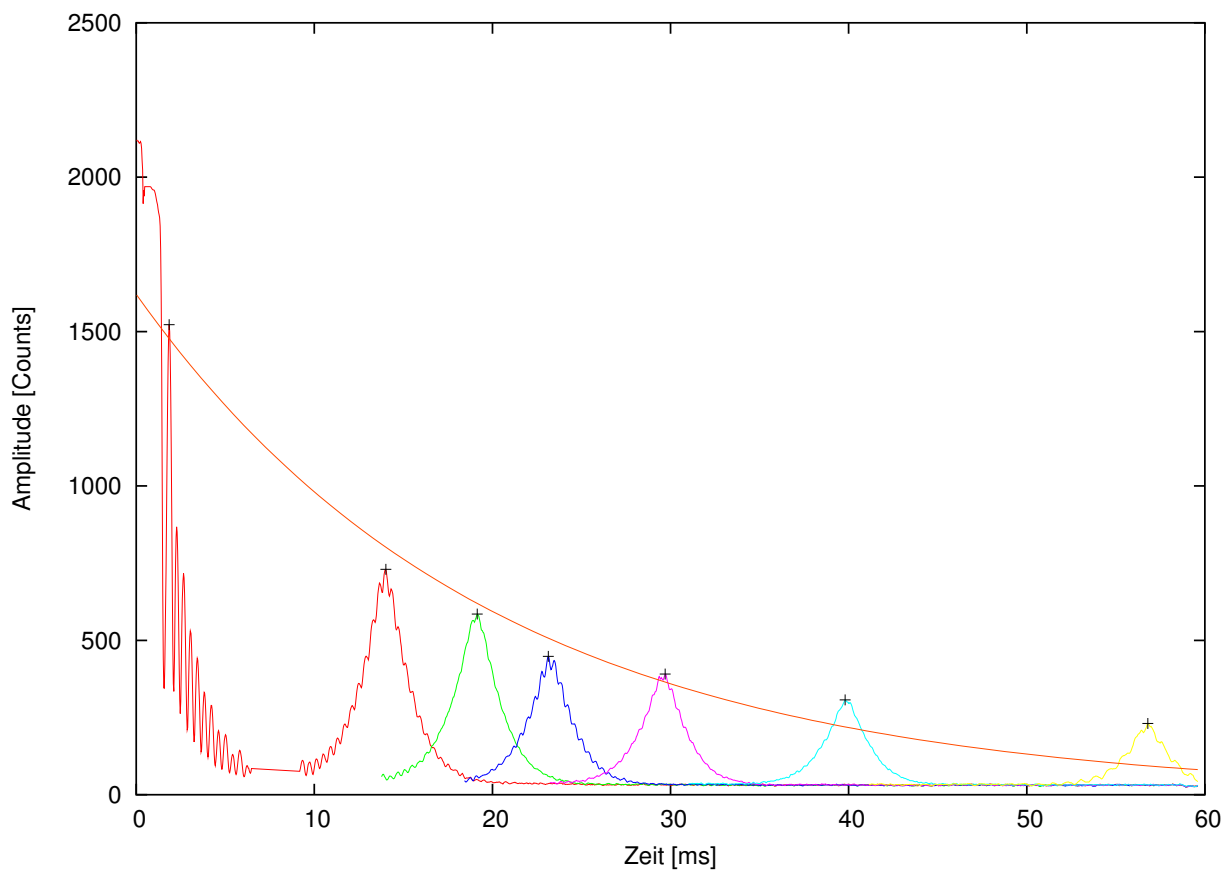


Abbildung 16: Alle sechs gemessenen Spinechos mit Einhüllender. Angenommene Echomaxima sind mit Kreuzen markiert

reinen Spin-Spin-Relaxationszeit. In Tabelle 1 sind die Maxima aufgeführt. Zu jedem Paar von Werten ist die Spin-Spin-Relaxationszeit nach der Formel

$$T_2 = \frac{t_2 - t_1}{\ln(A_1/A_2)} \quad (20)$$

berechnet. Im Durchschnitt ergibt sich $T_2 = (34 \pm 12)$ ms. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Literaturwert von 20 ms nur innerhalb des doppelten Fehlerbereichs überein (siehe z.B.[5]).

Zeit t [ms]	Amplitude A [Counts]
1.84862	1522.53
14.0138	730.208
19.1422	585.392
23.1376	448.186
29.6972	390.9
39.805	307.287
56.8005	231.059

Tabelle 1: Echomaxima

2.3.1 Carr-Purcell-Sequenz

Durch Verwendung der Carr-Purcell-Sequenz wird sich T_2 genauer bestimmen lassen. In Abbildung 17 sind die Messwerte sowie die Maxima und eine mit Hilfe des Marquardt-Levenberg-Algorithmus angepaßte Einhüllende aufgetragen. In Tabelle 2 sind die Maxima der Spinechos aus der Carr-Purcell-Sequenz erfasst. Für jedes Paar von Werten in dieser Tabelle läßt sich wieder T_2 nach (20) berechnen. Im Durchschnitt ergibt sich $T_2 = (28 \pm 3)$ ms. Diese Abweichung vom Literaturwert von mehr als 2 Halbwertsbreiten ist wahrscheinlich nicht statistisch bedingt. Eher handelte es sich bei unserer Probe nicht um reines Glycerin. Eine schwache Verdünnung mit Wasser würde die Relaxationszeit schon stark anheben.

Zeit [ms]	Amplitude [Counts]
7.2156	1243.33
13.6858	922.79
21.0206	674.831
27.5505	526.084
34.6766	411.811
41.2064	332.938
48.3624	271.619

Tabelle 2: Echomaxima in der Carr-Purcell-Sequenz

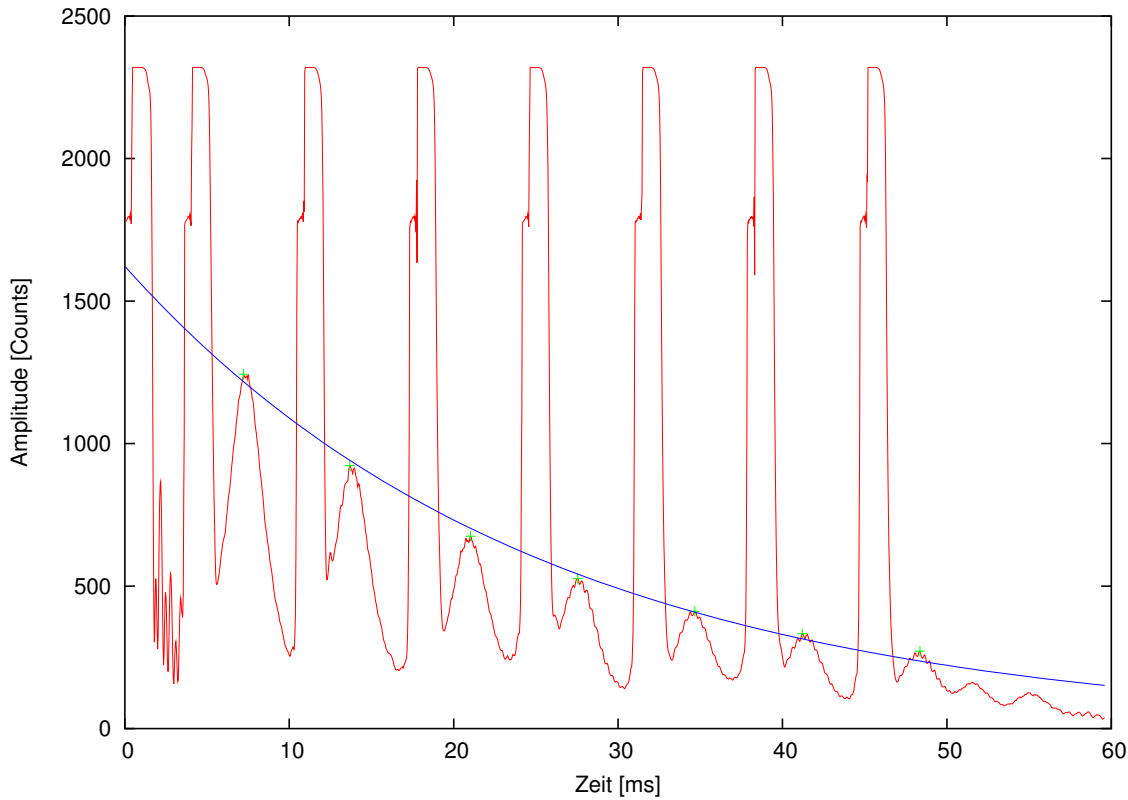


Abbildung 17: Carr-Purcell-Sequenz

2.4 Inversion Recovery

In den Abbildungen 18-21 sind die verschiedenen vorgenommenen Inversion-Recovery-Messungen gezeichnet.

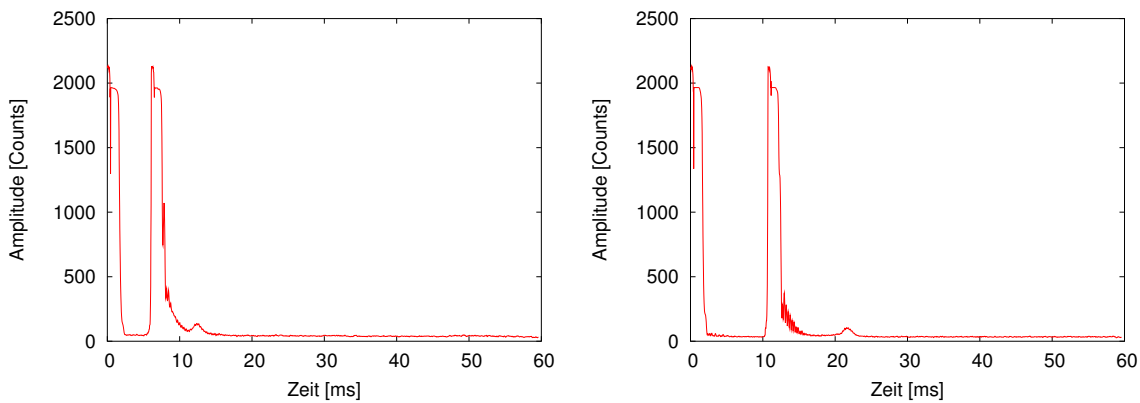


Abbildung 18: Inversion Recovery 1 und 2

Aus der Amplitude des FID-Signals nach dem 90° -Puls und dem Abstand der Signale läßt sich die longitudinale Relaxationszeit T_1 bestimmen. Dies funktioniert durch Auflösen der Formel (19) nach T_1 für den Spezialfall verschwindender Amplitude des freien Induktionszerfalls.

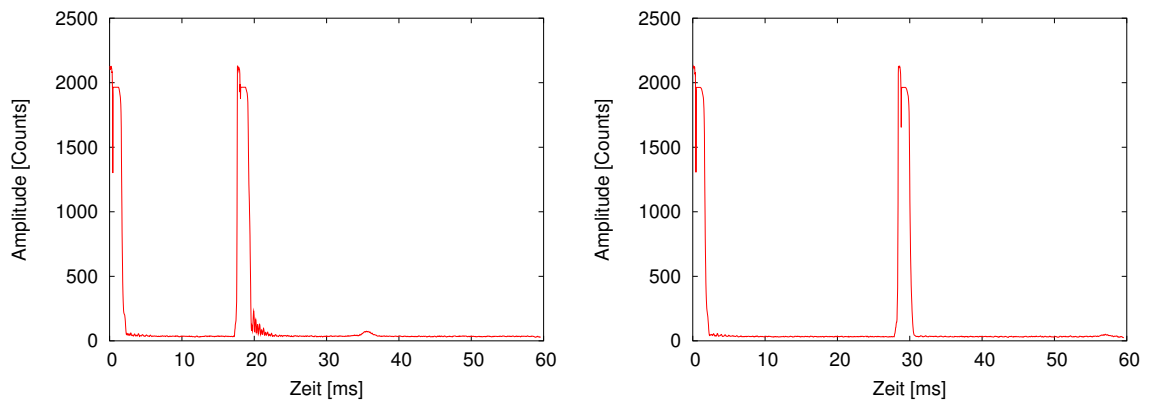


Abbildung 19: Inversion Recovery 3 und 4

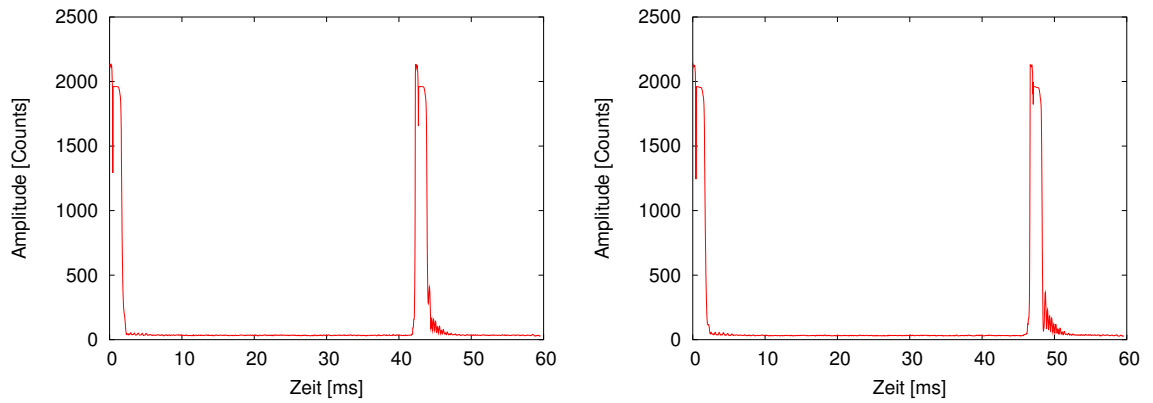


Abbildung 20: Inversion Recovery 5 und 6

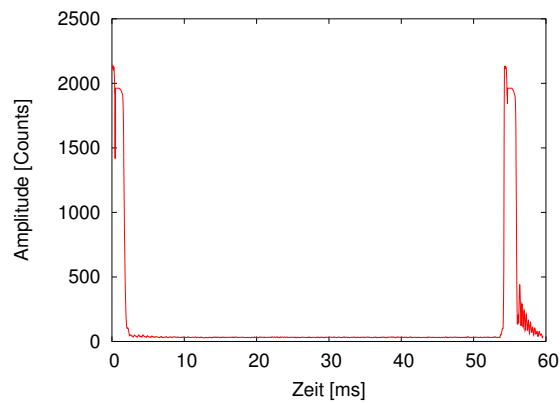


Abbildung 21: Inversion Recovery 7

Es gilt dann:

$$T_1 = \frac{-\Delta t}{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}.$$

Dabei ist Δt der Abstand der Pulse.

Der Fehler von Δt wird dominiert durch das Verschwinden des FID-Signals über ein recht breites Zeitintervall. Dieses wurde mit zwei weiteren Messungen versucht auszureizen. Alle drei Messungen mit verschwindendem FID-Signal sind in [Abbildung 22](#) dargestellt.

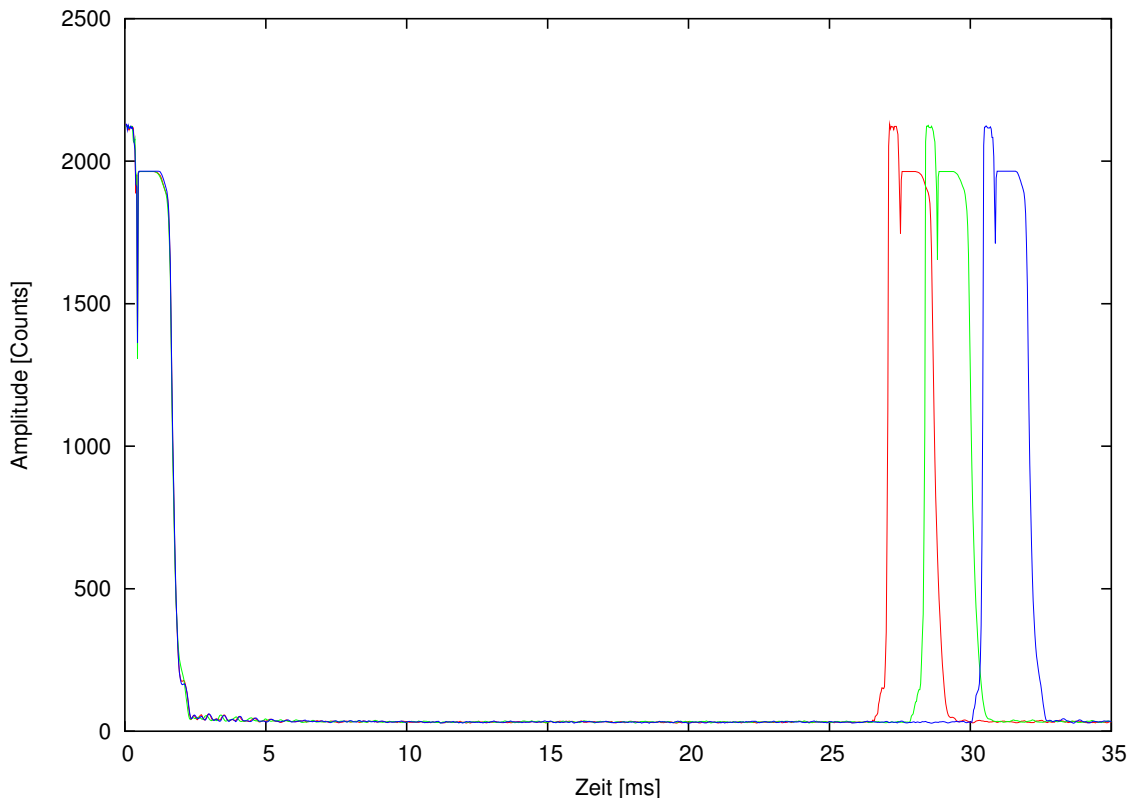


Abbildung 22: Messungen mit minimalem FID-Signal

Aus den Daten zu [Abbildung 22](#) ergibt sich ein minimales Δt von 26 ms, ein maximales von 30 ms und folglich $\Delta t = (28 \pm 2)\text{ms}(\pm 7\%)$. Es folgt $T_1 = 41 \pm 3\text{ms}$.

Schnellste Methode. Eine schnellere Methode wäre die Betrachtung der Amplitude des freien Induktionszerfalls bei aufeinanderfolgenden 90° -Pulsen. Strahlt man die Pulse so schnell ein, daß die Magnetisierung nicht wieder vollständig auf die z -Achse zurückkehren kann, so beobachtet man eine Verringerung der FID-Amplitude. Aus diesem Effekt kann man auch Rückschlüsse auf die longitudinale Relaxationszeit ziehen.

3 Auswertung Wilkingexperiment

3.1 Bestimmung des gyromagnetischen Verhältnisses

Gemessen wurde die Larmor-Frequenz, die sich bei einem fest vorgegebenen Spulenstrom einstellt. Aus diesen beiden Daten ermittelt man dann zusammen mit den Spulendaten Länge l und Windungszahl n das gyromagnetische Verhältnis γ aus $\gamma = \frac{\omega_L}{B}$ und $B = \mu_0 \cdot \frac{nI}{l}$, also

$$\gamma = \frac{l}{\mu_0 N} \cdot \frac{\omega_L}{I}.$$

Für den Fehler gilt nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta\gamma = \gamma \sqrt{\left(\frac{\Delta\omega_L}{\omega_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2}.$$

Spulendaten: $n = 320$ Windungen, $l = 40$ cm. Fehler: $\Delta I = 2$ mA, $\Delta\omega_L = 0,01$ kHz.

I [mA]	ω_L [kHz]	γ [$10^7 \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}^2}$]	$\Delta\gamma$ [$10^7 \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}^2}$]
500	21,26	40,9	0,2
450	19,05	40,7	0,2
400	17,14	41,2	0,2
350	15,05	41,3	0,2
300	12,62	40,4	0,3
250	10,88	41,8	0,3
200	8,59	41,3	0,4
150	6,50	41,7	0,6

Tabelle 3: Gyromagnetisches Verhältnis

Man erhält als Mittelwert mit Standardabweichung:

$$\gamma = (41,2 \pm 0,3) \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$$

.

Vergleich mit dem Literaturwert: $\gamma_{Lit} = 42,6 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$ (Quelle: [2]).

Die Werte liegen offenbar in der selben Größenordnung, lassen sich jedoch auch nicht durch eine vertretbare Vervielfachung des Fehlerbereiches miteinander in Einklang bringen. Da sich dies bei allen berechneten Werten so verhält, ist wohl ein systematischer Fehler zu suchen. Dieser könnte darin liegen, dass die Störampplitude noch zu groß gewesen ist und die Larmorfrequenz nach unten verschoben hat.

3.2 Abhängigkeit Störampplitude-Lamorfrequenz

Eine Reduzierung der Störampplitude führt zu einer höheren Larmor-Frequenz. Durch Änderung der Frequenz bei hoher Störampplitude kann das Signal gefunden werden.

Bei geeigneter Veränderung der Störfrequenz ändert sich der erste Peak nach dem Messpuls vom Minimum zum Maximum. Bei weiter Reduzierung der Amplitude ändert sich dieser wieder vom Maximum zum Minimum. Allerdings sinkt dann auch die maximale Auslenkung des Peaks.

3.3 Lage der Mehrquantenresonanzen für $n = 1$ bis 5

Gemessen wurde jeweils die Larmorfrequenz eines Photons bei einem Spulenstrom von $I = (500 \pm 2)$ mA. Um die Lage der Mehrquanten-Larmorfrequenz zu erhalten, muss noch mit der Zahl der Photonen, n , multipliziert werden. ω hat den Fehler $\Delta\omega = 0,01$ kHz, demnach gilt $\Delta\omega_L = n \cdot 0,01$ kHz.

n	ω [kHz]	ω_L [kHz]
1	21,26	$21,26 \pm 0,01$
2	10,67	$21,34 \pm 0,02$
3	7,07	$21,21 \pm 0,03$
4	5,32	$21,28 \pm 0,04$
5	4,06	$20,20 \pm 0,05$

Tabelle 4: Mehrquantenresonanzen

Damit erhält man als Mittelwert 21,058 kHz, mit der Standardabweichung 0,0332 kHz, also

$$\omega_L = (21,06 \pm 0,03)\text{kHz}.$$

Offenbar der Wert für $n = 5$ deutlich heraus. Vermutlich liegt dies daran, dass die Praktikumsgruppe aufgrund aktueller Terminunstimmigkeiten am Versuchstag die Zeit des Assistenten nicht noch weiter strapazieren wollte und daher nicht mit allergrößter Geduld und Vorsicht zu Werke ging..

Lässt man den fünften Wert außer acht, so erhält man den Mittelwert

$$\omega_L = (21,27 \pm 0,03)\text{kHz}.$$

3.4 $\frac{\pi}{2}$ -Kippung für $n = 1$ und $n = 2$

Hier soll für $n = 1$ und $n = 2$ die für eine $\frac{\pi}{2}$ -Kippung nötige Störampplitude gegen die Zwischenfeldstärke aufgetragen werden. Die Zwischenfeldstärke kann über die bekannte Zwischenstromstärke I_Z ermittelt werden, die Störfeldstärke ist durch die Störspannung U_S und die Kenntnis des Ohm'schen Widerstandes gegeben.

Der relative Fehler von U_S wurde konstant mit 3% angesetzt.

Nun erhält man wie oben B_Z und B_S über

$$B_Z = \frac{\mu_0 n_Z}{l_Z} \cdot I_Z$$

I_Z [mA]	ΔI_Z [mA]	U_S [mV]	ΔU_S [mV]
500	2	10	0,3
450	2	11	0,3
400	2	20	0,6
350	2	22	0,7
300	2	38	1,1
250	2	19	0,6
200	2	10	0,3
150	2	9	0,3

Tabelle 5: n=1: U_S gegen I_Z

I_Z [mA]	ΔI_Z [mA]	U_S [mV]	ΔU_S [mV]
500	2	380	11
450	2	360	11
400	2	230	7
350	2	400	12
300	2	440	13
250	2	410	12
200	2	320	10
150	2	260	8

Tabelle 6: n=2: U_S gegen I_Z

und

$$B_S = \frac{\mu_0 n_S}{l_S R} \cdot U_S.$$

Für die Fehler gilt natürlich entsprechend

$$\Delta B_Z = \frac{\mu_0 n_Z}{l_Z} \cdot \Delta I_Z$$

und

$$\Delta B_S = \frac{\mu_0 n_S}{l_S R} \cdot \Delta U_S.$$

Spulendaten:

Zwischenspule: $n_Z = 320$ Windungen, $l_Z = 40$ cm

Störspule: $n_S = 550$ Windungen, $L_S = 28$ mm, $R = 100 \Omega$

3.5 NMR-Nachweis in schwachen Magnetfeldern

Die Wilking-Methode der schwachen Magnetfelder ist vorteilhaft zur Ermöglichung von Mehrquantenübergängen, da hier die Störampplitude gering genug ist, um das Resonanzsignal dieser Phänomene nicht zu stark zu beeinflussen. Die Resonanzbedingung läßt sich allgemein als $n\omega = \gamma B$ schreiben. Da ein vorgegebener Drehwinkel bei festem n eine umso größere Einstrahlung erfordert je größer B ist, die Übergangswahrscheinlichkeit also bei wachsender Feldstärke abnimmt, ist es sinnvoll, ein schwaches

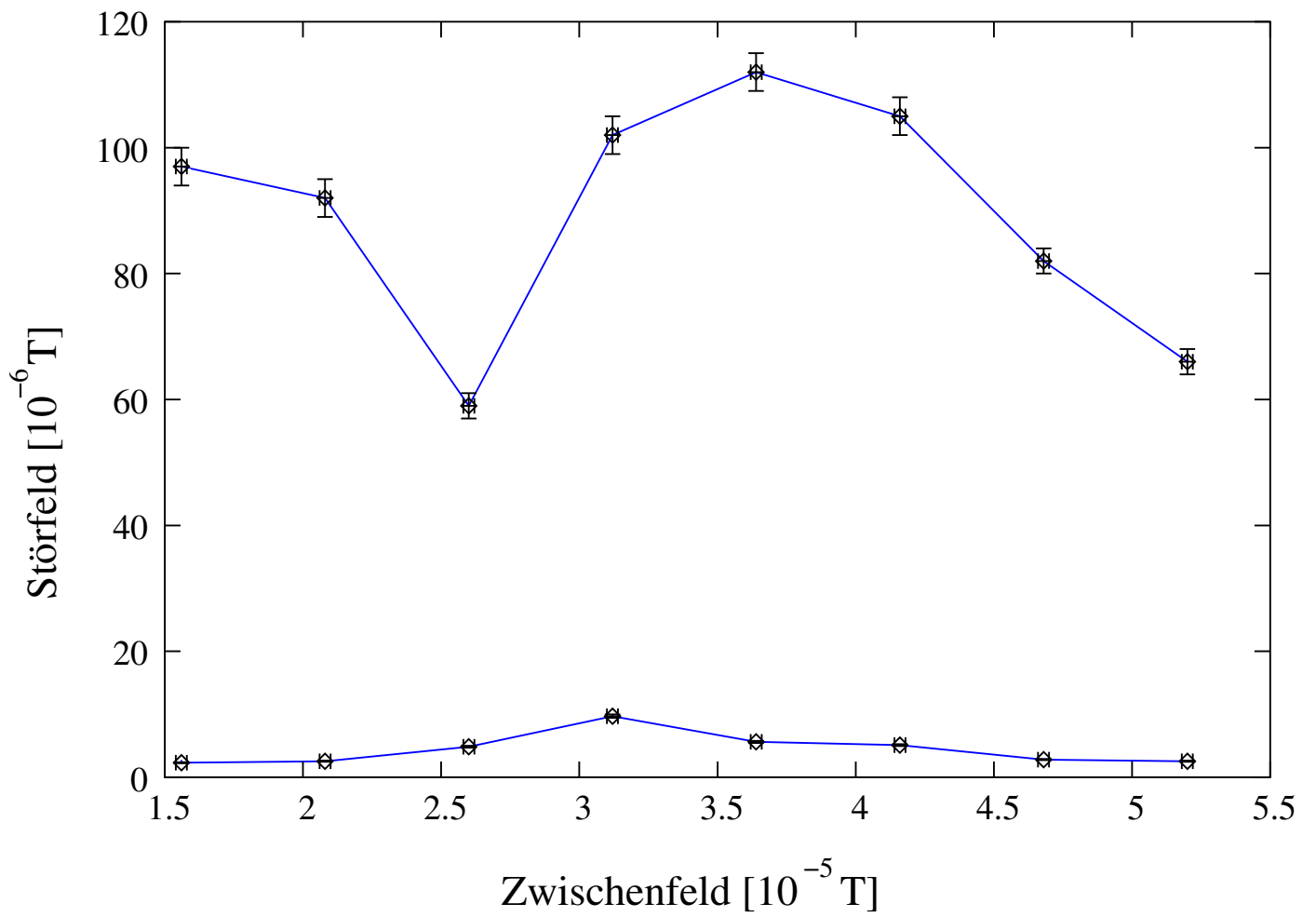


Abbildung 23: Abhängigkeit der Störamplitude von der Zwischenfeldstärke

B_Z [10^{-5} T]	ΔB_Z [10^{-5} T]	B_S [10^{-6} T]	ΔB_S [10^{-6} T]
5,20	0,02	2,6	0,1
4,68	0,02	2,8	0,1
4,16	0,02	5,1	0,2
3,64	0,02	5,6	0,2
3,12	0,02	9,7	0,3
2,60	0,02	4,9	0,1
2,08	0,02	2,6	0,1
1,56	0,02	2,3	0,1

Tabelle 7: $n=1$: B_S gegen B_Z

B_Z [10^{-5} T]	ΔB_Z [10^{-5} T]	B_S [10^{-6} T]	ΔB_S [10^{-6} T]
5,20	0,02	66	2
4,68	0,02	82	3
4,16	0,02	105	3
3,64	0,02	112	3
3,12	0,02	102	3
2,60	0,02	59	2
2,08	0,02	92	3
1,56	0,02	97	3

Tabelle 8: $n=2$: B_S gegen B_Z

Magnetfeld zu verwenden. Da die Amplitude des Resonanzsignals jedoch proportional zum Quadrat der magnetischen Feldstärke ist, wird das empfangene Signal bei Verwendung der selben Apparatur wie im NMR-Versuch im Rauschen untergehen. Daher ist es nötig, die Felder zu trennen.

Bei Eintritt in das Zwischenfeld ist das Wasser noch magnetisiert und es gibt keinen Relaxationsprozess außer des thermischen, der ohnehin vorhanden ist. Im Zwischenfeld herrscht dann zusätzlich noch das Störfeld, so dass am Ausgang des Zwischenfeldes Spin-Spin-, Spin-Gitter- und die Relaxation durch den Verlust der Magnetisierung auftreten. Letzteres tritt auf, da die Feldstärke des Zwischenfeldes zu schwach ist, um die Magnetisierung aufrecht zu erhalten.

Heben sich die von den Spulen erzeugten Magnetfelder und das Erdmagnetfeld im Raum zwischen den Spulen auf, so gibt es im Raum keine ausgezeichnete Richtung und folglich auch keine Magnetisierung der Spins mehr. Bei dieser Einstellung verschwindet das Resonanzsignal, wenn das Feld der Zwischenspule nicht anwesend ist.

Literatur

- [1] Wiedemann Bethge, Walter. *Kernphysik*. Springer Verlag, unbekannt.
- [2] General Electric. *NMR - A perspective on imaging*. General Electric, unbekannt.
- [3] K. H. Hauser. *Moderne nmr-methoden in biologie und medizin*.
- [4] C. H. Kittel. *Festkörperphysik*.
- [5] Unbekannt. <http://www.physics.ubc.ca/~phys409/nmr.pdf>. Technical report, University of British Columbia, unbekannt.