Ausarbeitung zum F-Praktikum 3.10: Magnetische Kernspinresonanz

von Markus Rosenstihl
Email: rosenst@prp.physik.tu-darmstadt.de
Versuchspartner: Markus Merkel
Betreuer: Marco Scheuermann

1 Ziel des Versuchs

In diesem Versuch wollen wir die Difusionskonstante D von BaF_2 durch Kernspinresonanzmessungen bestimmen.

2 Grundlagen

Parallel zum Kernspin $\vec{J}$ liegt das magnetische Moment $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$, wobei der gyromagnetische Faktor γ abhängig vom Atomkern ist. Während das magnetische Moment klassisch beliebige Werte annehmen kann, erlaubt die quantenmechanische Betrachtung nur gequantelte Werte für $\left|\vec{J}\right|$. Wird der Kern in ein Magnetfeld $\vec{B} = B\vec{e_z}$ gebracht so beträgt die potentielle Energie im Magnetfeld:

$$E_n = -\left(\vec{\mu}\vec{B}\right)_n = -\gamma J_n B = -\gamma n\hbar B \tag{1}$$

mit n=-J,-J+1,...,J. Dieser Effekt der Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld nennt man Zeeman-Effekt. Ohne Magnetfeld sind die einzelnen Spins der Kerne statistisch gleich-verteilt, die makroskopische Magnetisierung M ist null. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes kann man für die Besetzungszahlen eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung finden:

$$\langle N\rangle_n = e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \tag{2}$$

Die quantenmechanische Berechnung der Magnetisierung ergibt

$$M \sim B_J \left(\frac{E_J}{k_B T} \right) \tag{3}$$

wobei B_J die Brillouin-Funktion darstellt. Für den Grenzfall kleiner Magnetfelder und hoher Temperaturen kann die Brillouin-Funktion durch $\frac{1}{T}$ angenähert werden kann. Diese Näherung ist auch als Curie-Gesetz bekannt.

$$M \sim \frac{1}{T} \tag{4}$$

2.1 Magnetisierung

Die Magnetisierung $\vec{M}$ ist bei unserer Probe ist vom äusseren Feld abhängig:

$$\vec{M} = (\mu - 1) H_0 \tag{5}$$

Da unsere Probe paramagnetisch ist, ist die Permeabilität positiv und ungefähr eins. Die Permeabilität ist Temperaturabhängig und folgt dem Curie-Gesetz.

2.2 Präzession im Mangetfeld

Ein Atomkern in einem externen Magnetfeld $\vec{B_0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$ erhält ein Drehmoment

$$\dot{\vec{J}} = \vec{J} \times \vec{B_0} \tag{6}$$

Die Lösung dieser DGL ist ein Spin der mit der sog. Larmor-Frequenz $\omega_L = -\gamma B_0$ um die z-Richtung präzessiert Um nun eine einfachere Beschreibung zu finden wird das Laborsystem in ein mit $\omega \approx \omega_L$ rotierendes System transformiert. Zusätzlich wird nun ein um die x-y-Ebene zirkular polarisiertes Feld B_1 eingestrahlt, das gesamte Feld ist

$$\vec{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \sin(\omega t) \\ B_1 \cos(\omega t) \\ B_0 \end{pmatrix} \tag{7}$$

Bei Resonanz ($\omega = \omega_L$) präzessiert der Spin im rotierenden Koordinatensystem um ein konstantes Magnetfeld in y-Richtung mit $\omega_1 = -\gamma \cdot B_1$.

2.3 Pulse

Die Magnetisierung der Probe zum Zeitpunkt $t = 0$ mit eingeschaltetem Feld $\vec{B}_1$ sei $\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_0 \sin(\omega_1 t) \\ 0 \\ M_0 \cos(\omega_1 t) \end{pmatrix}$[1]. Die Magnetisierung dreht sich mit der Zeit um den Winkel $\alpha = \omega_1 t$ um die y-Achse. Nach $t = \frac{\pi}{2\omega_1}$ ist M auf der x-Achse, nach $t = \frac{\pi}{\omega_1}$ ist M in -z-Richtung, man spricht von $\frac{\pi}{2}$-Puls (90°-Puls) und π-Puls (180°-Puls). Durch Kombination der Pulse kann man die Magnetisierung beliebig drehen.

2.4 Pulsfolgen

Durch geschickte Pulsfolgen kann man mehrere Eigenschaften des Systems untersuchen. Zwei wichtige Eigenschaften sind die Spin-Gitter-Relaxation (Quer-Relaxation) und die Spin-Spin-Relaxation (Transversal-Relaxation).

2.4.1 FID - Free Induction Decay

Wird durch einen 90°-Puls die Magnetisierung auf die x-Achse geklappt, so rotieren die Spins in der xy-Ebene mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen, da nicht alle das gleiche Feld erfahren z.B. durch die Feldinhomogenität. Im rotierenden System fächern die Spins dann auf, man nennt dies dephasieren. Dies ist ein *reversibler* Effekt[2]. Die x- und y-Komponenten tragen nicht zur Magnetisierungsenergie bei, die Energie wird demnach nicht an das Gitter sondern durch Spin-Spin-Wechselwirkung an andere Spins übertragen. Dieser Effekt ist *irreversibel*. Die Amplituden der x- und y-Magnetisierung zerfallen exponentiell mit der *Spin-Spin-Relaxationszeit* T_2^* welche zwei Anteile besitzt:

$$\frac{1}{T_2^*} = \underbrace{\frac{1}{T_2}}_{irreversibel} + \underbrace{\gamma \Delta B_0}_{reversibel} \tag{8}$$

Durch das Umklappen rotiert die Magnetisierung um die z-Achse und kann dadurch detektiert werden.

[1] siehe Anleitungsblatt 1.1.1

[2] siehe FID

2.4.2 Stimuliertes Spin-Echo

Das Stimulierte Spin-Echo verwendet eine Pulsfolge mit 90°-Pulsen. Es entspricht einem Hahn-Echo Experiment bei dem der 180°-Puls in zwei Pulse mit Abstand t_m aufgeteilt wurde. Der Vorteil liegt darin dass man durch den zweiten Puls die momentane Dephasierung der Spins speichern kann. Sie dephasieren nicht mehr sondern geben Energie mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 an das Gitter ab, da sie nach dem zweiten 90°Puls in negative z-Richtung zeigen. Da bei Festkörper in der Regel $T_1 >> T_2$ ist, kann man die Zeit zwischen den beiden letzten Pulsen relativ lange wählen. Der letzte Puls klappt die Spins wieder in die xy-Ebene womit die Abnahme der Magnetisierung gemessen werden kann. Das Echo erhält man wie beim Hahn-Echo nach 2τ, jedoch zusätzlich der Wartezeit zwischen t_m.

$$t = t_m + 2\tau \tag{9}$$

2.4.3 Hahn-Echo

Wenn man nach dem 90°-Puls (Magnetisierung in x-Richtung nach einer Zeit τ einen 180°-Puls einstrahlen, so ändert sich nicht die Richtung der Spinpräzession, jedoch wird jeder Spin um 180°geklappt. Als Folge rephasieren die Spins und geben nach 2τ ein Echo. Dies ist die Begründung für den reversiblen Charakter dieses Effektes. Wenn man die Echoamplitude in Abhängigkeit der Zeit τ misst, kann man T_2 bestimmen. Der Hintergrund ist, T_2 gibt an wie schnell die Magnetisierung abnimmt. Nach einer kurzen Zeit sind nur wenige Spins dephasiert, als Folge erhält man einen relativ scharfen Peak mit einer grossen Amplitude. Mit zunehmender Zeit τ wird der Peak breiter und die Amplitude nimmt ab. Die Fläche unter dem Peak bleibt gleich, sie gibt an wieviele Spins umgeklappt wurden.

2.4.4 Inversion Recovery

Durch einen 180°-Puls wird die Magnetisierung in negativer z-Richtung gekippt. Die Magnetisierung strebt nun wieder zum vorherigen Gleichgewicht mit der Zeitkonstanten T_1, welche Spin-Gitter-Relaxationszeit gennant wird. Strahlt man nun nach einer Zeit τ einen 90°-Impuls ein, so kann man den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung verfolgen und T_1 bestimmen. Mit dem 90°-Impuls klappt man das System in die messbare x-Achse.

$$M(t) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \tag{10}$$

2.4.5 Saturation Recovery

Um T_1 zu bestimmen erhält die Probe eine Folge vieler 90°Pulse verschiedener Abstände. Dadurch wird die Magnetisierung der Probe vollständig zerstört. Durch mehrere 90°-Pulse zu verschiedenen Zeiten wird die Magnetisierung, die wieder zur Sättigung strebt, gemessen. Durch den Kurvenverlauf kann man auf T_1 schliessen:

$$M(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) \tag{11}$$

3 Feldgradienten-NMR

In unserem Versuch erzeugt ein Anti-Helmholtzspulenpaar einen in z-Richtung magnetischen Feldgradienten. Umeinen möglichst konstanten Feldgradient haben suchten wir uns im ausliegenden Graphen Feldvermessung die Höhe bei der g= $43\frac{Tesla}{m}$[3] ist. Aufgrund dieses Feldgradienten ändert sich die Larmor-Frequenz mit der Position der Probe. Diffundieren nun Atome (genauer: Spins) so erfahren sie je nach Lage ein anderes Magnetfeld. Wenn nun ein Spin während der Wartezeit τ diffundiert, so kann er nach dem zweiten Impuls nicht komplett rephasieren, das bedeutet es gibt ein abgeschwächtes Hahn-Echo:

$$S_{Hahn}(\tau) = S_0 e^{-\frac{2}{3}Dg^2\gamma^2\tau^3 - 2\frac{\tau}{T_2}} \tag{12}$$

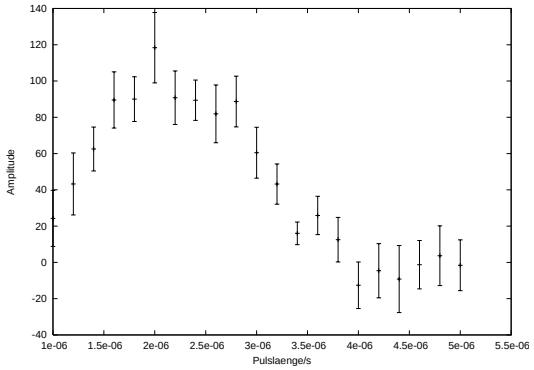
wobei D der Diffusionskonstanten entspricht, welche wir hier für BaF_2 bestimmen wollen. Für das stimulierte Echo ergibt sich eine ganz ähnliche Formel, zusäztlich ist noch wichtig dass durch den zweiten Puls T_1 ebenfalls eine Rolle spielt[4], und das während der Wartezeit t_m ebenfalls Diffusionsprozesse möglich sind.

$$\begin{aligned} S(\tau) &= S_0 e^{-\frac{2}{3}Dg^2\gamma^2\tau^3 - 2\frac{\tau}{T_2}} \cdot e^{-Dg^2\gamma^2\tau^2 \cdot t_m} \cdot e^{-\frac{t_m}{T_1}} && (13) \\ &= S_0 e^{-Dg^2\gamma^2\tau^2\left(\frac{2}{3}\tau + t_m\right) - \frac{2\tau}{T_2} - \frac{t_m}{T_1}} && (14) \end{aligned}$$

4 Auswertung

[3] konstanter Gradient

[4] Spin-Gitter-Relaxation während t_m



Um ein gutes Signal zu bekommen wurde die Höhe der Probe (BaF_2 mit 0.05% LaF_3)[5] im Magneten so lange variiert bis das empfangene Signal am stärksten war. Nach dieser Einstellung geht es darum zu bestimmen wie lange unsere Pulse sein müssen. Dazu wurde die Signalamplitude in Abhängigkeit der Pulslänge vermessen. Das Maximum dieser Kurve entspricht dem $\pi/2$-Puls. Unsere Pulse haben somit eine Pulslänge von 4μs respektive 2μs. Da man bei Spin-Echo Experimenten die Magnetisierung zerstört, muss man sicherstellen, dass beim nächsten Experiment die Magnetisierung wieder gesättigt ist, wobei als Faustregel gilt:

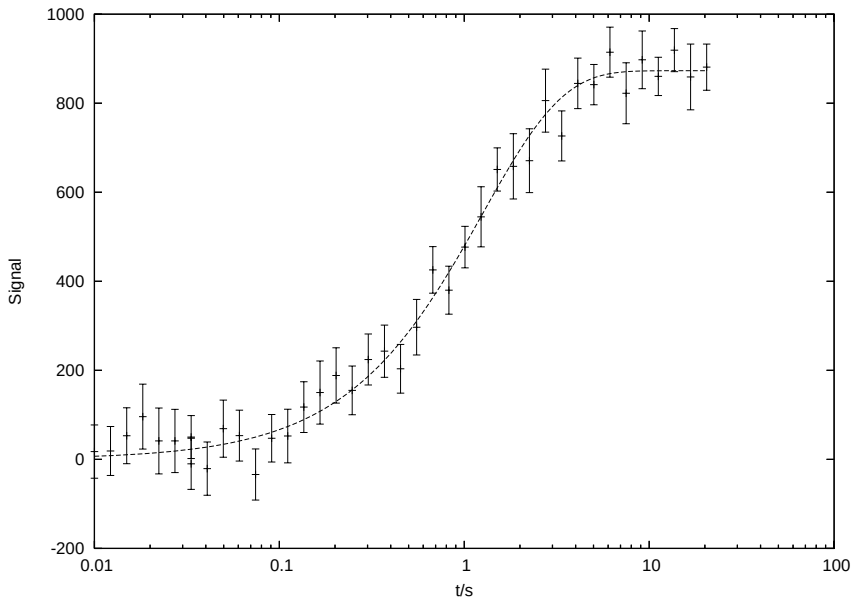


Abbildung 1: T_1**-Messung**

[5]Die Fluorkerne werden zur Messung verwendet: $\gamma = 2.516 \cdot 10^2 \frac{MHz}{T}$

$$t = 5 \cdot T_1 \tag{15}$$

wofür wiederum zunächst T_1 abgeschätzt werden muss. Dies wurde mit einem Saturation Recovery Experiment bestimmt, wir erhielten einen Wert von 1.26 ± 0.06s für die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1). Bei der Bestimmung von T_2 durch Stimulierte-Echo Experimente ergaben sich Werte die sich stark unterscheiden und zudem noch einen grossen Fehler besitzen.

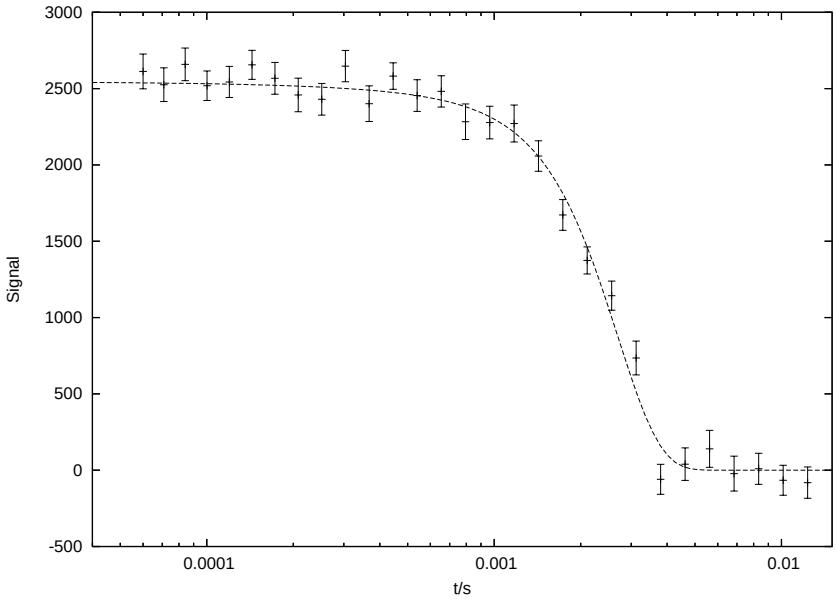


Abbildung 2: **Hahn-Echo**

$$\begin{aligned} T_2(Hahn) &= 0.037 \pm 0.022\text{ms} \\ T_2(20\text{ms}) &= 0.015 \pm 0.030\text{ms} \\ T_2(60\text{ms}) &= 0.034 \pm 0.447\text{ms} \end{aligned}$$

Um den Fehler zu verringern könnte man die Werte an beide Messungen gleichzeitig anfitten, was mir leider nicht möglich war.

Da wir nun hauptsächlich an der Diffusionskonstante interessiert sind, können wir die Messwerte des stimulierten Echos durch die Werte des Hahn-

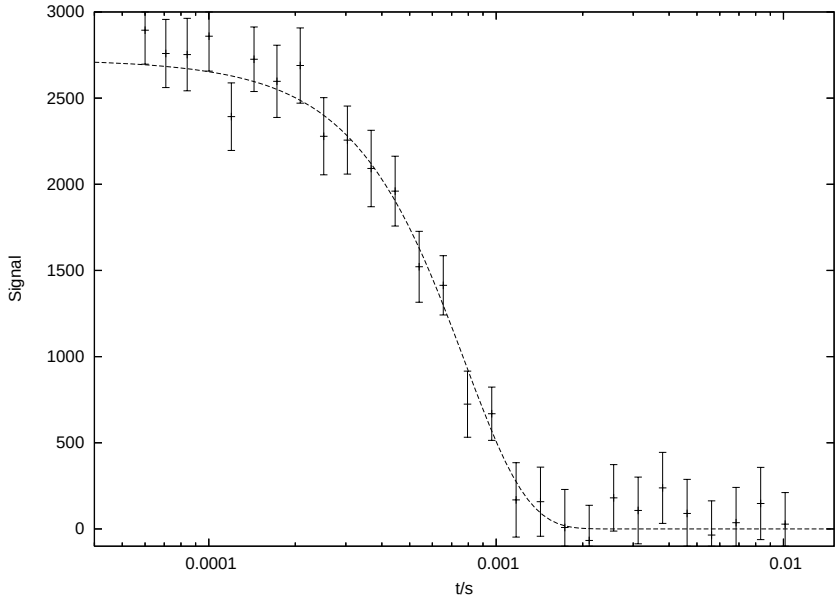


Abbildung 3: **Stimuliertes-Echo Experiment mit** $t_m = 20$**ms**

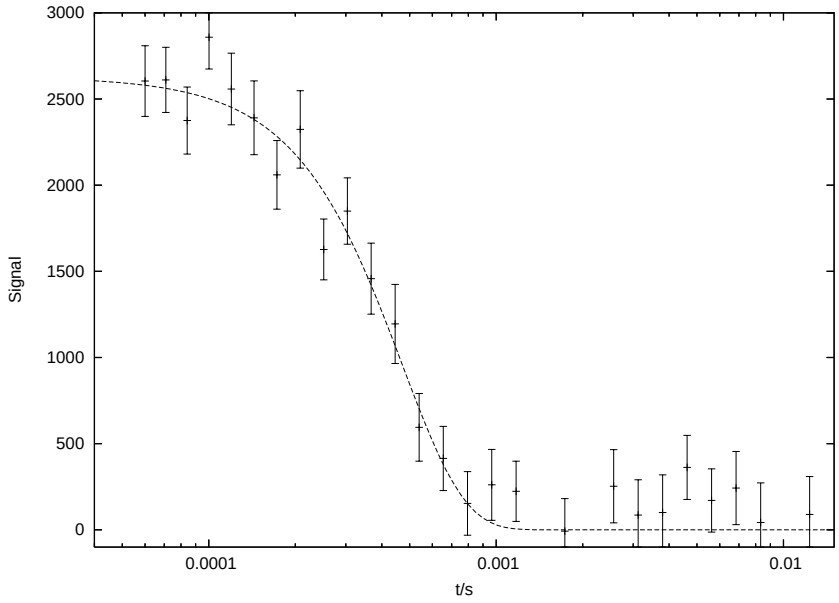


Abbildung 4: **Stimuliertes-Echo Experiment mit** $t_m = 60$**ms**

Echos teilen, wodurch sich T_2 aus der Formel eliminieren lässt. Die Fehler werden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet[6].

$$\begin{aligned} S(\tau) &= S_{Hahn}(\tau) \cdot e^{-Dg^2\gamma^2\tau^2 \cdot t_m} \cdot e^{-\frac{t_m}{T_1}} \\ \frac{S(\tau)}{S_{Hahn}(\tau)} &= e^{-Dg^2\gamma^2\tau^2 \cdot t_m} \cdot e^{-\frac{t_m}{T_1}} \end{aligned}$$

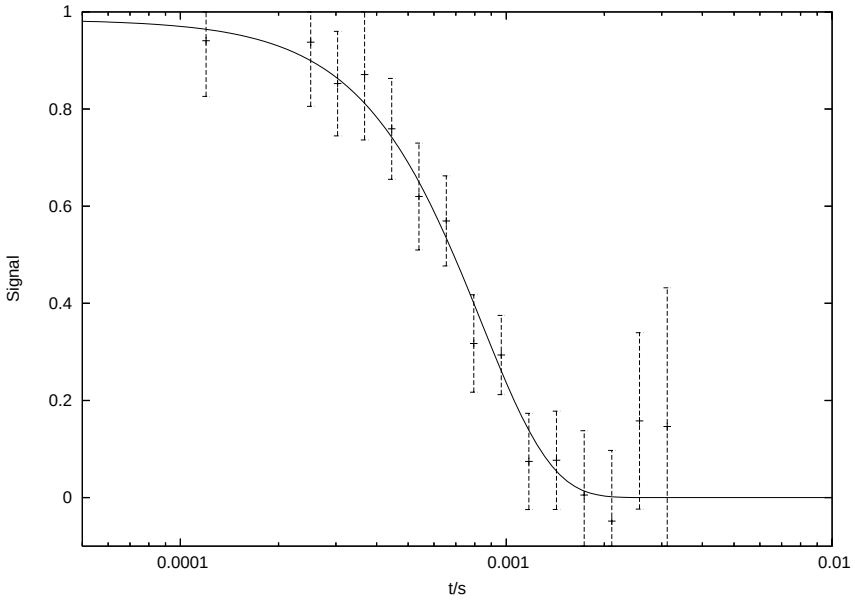


Abbildung 5: T_2 **eliminiert durch** $S_{Stim}(\tau = 20\mathbf{ms})$

Für die Werte der Diffusionskonstante D erhält man:

$$\begin{aligned} D_{20ms} &= 6.089 \pm 0.799 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s} \\ D_{60ms} &= 5.509 \pm 0.732 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s} \\ D_{Hahn} &= 6.033 \pm 0.790 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s} \end{aligned}$$

[6] $\Delta S = \frac{\Delta S_{Stim}}{S_{Hahn}} + \frac{S_{Stim}}{S^2_{Hahn}} \Delta S_{Hahn}$

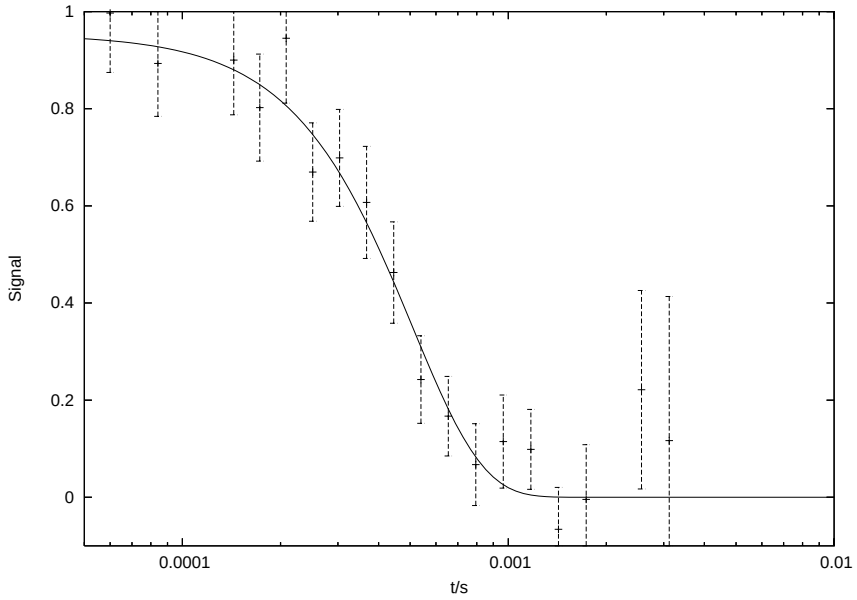


Abbildung 6: T_2 **eliminiert durch** $S_{Stim}(\tau = 60\mathbf{ms})$

Zum Vergleich noch die Werte die man erhält wenn man die Diffusionskonstante direkt mit den Stimulierten Echos bestimmt:

$$D_{20ms} = 6.407 \pm 1.378 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$$
$$D_{60ms} = 6.258 \pm 2.193 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$$

Man sieht dass der Fehler wesentlich grösser ist.

5 Spule

Mit der Spule werden einerseits die Spins angeregt, als auch die Magnetisierung der Probe gemessen. Da der Anregungspuls eine sehr hohe Lestung hat die den Signalverstärker des Empfängers zerstören würde, sind gekreuzte Dioden zwischengeschaltet. Diese Dioden wirken bei hohen Spannungen wie ein Kurzschluss, niederen Spannungen werden hingegen durchgelassen.

6 Demodulator

Das FID Signal wird nicht direkt gemessen, sondern wird nach der Verstärkung mit dem Referenzsignal gemischt. Das Produkt enthält einen hochfrequenten sowie einen niederfrequenten Anteil. Dabei wird der hochfrequente Teil durch einen Tiefpassfilter herausgefiltert:

$$\cos(\omega_L t)\cos(\omega_{rf} t) = \frac{1}{2}\left[\cos((\omega_L - \omega_{rf})t) + \cos((\omega_L + \omega_{rf})t)\right] \qquad (16)$$

In unserem Versuch war die Frequenz des Referenzsignales 75MHz. Der niederfrequente Anteil des Signals nach dem Mischen wird dann durch eine ADC-Karte digitalisiert und aufgenommen.