

A9 : Gepulste Kernspinresonanz

1. Übersicht zum Thema und Zusammenfassung der Ziele

Kernspinresonanz wird in großem Umfang für Stoffuntersuchungen in Physik und Chemie eingesetzt. Das Spektrum der Anwendungen reicht von der Untersuchung diamagnetischer oder magnetisch geordneter Festkörper bis zur Strukturuntersuchung von Molekülen/Proteinen in flüssiger Lösung.

Der Versuch soll die wesentlichen Methoden einfacher kohärenter Experimente in der gepulsten Kernspinresonanz vermitteln (Pulsfolgen, Spinechos). Dabei soll ein Verständnis der Spindynamik erarbeitet werden. Insbesondere wird die Abhängigkeit longitudinaler und transversaler Relaxationszeiten der Wasserstoffkerne in flüssigem Wasser von der Konzentration paramagnetischer Salze untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

Die meisten Atomkerne besitzen auch im Grundzustand einen Kernspin $I \neq 0$ (Ausnahme: gg-Kerne). Mit diesem **Kernspin*** ist ein **magnetisches Moment*** $\vec{\mu}_I$ verknüpft [1] :

$$\vec{m}_I = g_K \mu_K \vec{I} = \gamma_I \hbar \vec{I} \quad (1)$$

Hierbei ist g_K der Kern-g-Faktor, $\mu_K = 5.05079 \cdot 10^{-27}$ J/T ist das Kernmagneton und γ_I ist das **gyromagnetische Verhältnis** des betrachteten Korns ($\gamma_I = 2.67522 \cdot 10^8$ rad/(s·T) für Protonen). In einem äußeren Magnetfeld B_0 führt die **Richtungsquantisierung*** der Kernspins zu diskreten Energieniveaus [1] :

$$E = E_0 - g_K \mu_K B_0 M_I \quad (2)$$

Hierbei läuft die magnetische Kernspinquantenzahl M_I von $-I, -I+1 \dots$ bis $\dots +I$.

Die Energieniveaus werden in einer makroskopischen Probe nach einer **Boltzmann-Verteilung*** besetzt. Im thermischen Gleichgewicht ergibt sich eine makroskopische Magnetisierung M_0 , die, auf die Volumeneinheit bezogen, durch folgende Beziehung gegeben ist [1]:

$$\vec{M}_0 = \frac{N g_K^2 \mu_K^2 I(I+1)}{3kT} \vec{B}_0 \quad (3)$$

N ist hierbei die Anzahl der Kernspins pro Volumeneinheit, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur.

Analog zur Elektronenspinresonanz (Versuch A8) lassen sich mit einem senkrecht zu B_0 polarisiertem magnetischem Wechselfeld $B_1(t)$ Übergänge zwischen den Energieniveaus Gl. (2) mit der Auswahlregel $\Delta M_I = \pm 1$ induzieren.

* Diese Themenkreise müssen zu Versuchsbeginn beherrscht werden, die übrigen im **Fettdruck** sollten Sie bei der Nachbesprechung diskutieren können!

Dabei muss die **Resonanzbedingung***

$$h\nu = g_K \mu_K B_0 = \gamma_I \hbar B_0 \quad (4)$$

erfüllt sein. Es lässt sich zeigen, dass sich der Erwartungswert des magnetischen Moments μ_I im statischen Feld B_0 entsprechend der klassischen Bewegungsgleichung verhält [1]. Die **Bewegungsgleichung der makroskopischen Magnetisierung** M ist gegeben durch [2]:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma_I \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (5)$$

Falls M und B_0 nicht kollinear sind, präzediert die Magnetisierung um B_0 mit der **Larmor-Frequenz*** [2]:

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma_I \vec{B}_0 \quad (6)$$

Liegt zusätzlich ein magnetisches Wechselfeld $B_1(t)$ an, so wird B_0 in Gl. (5) durch die Vektorsumme von B_0 und $B_1(t)$ ersetzt [2]. Für ein senkrecht zu B_0 polarisiertes Wechselfeld $B_1(t)$ mit der Winkelfrequenz ω lässt sich in einem mit der Larmor-Frequenz ω_0 **rotierenden Koordinatensystem** eine einfache Beschreibung finden. Im Resonanzfall $\omega = \gamma_I B_0$ ergibt sich [2]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \vec{M} \right)_{\text{rot}} = \gamma_I \vec{M} \times \vec{B}_1 \quad (7)$$

Die Magnetisierung M präzediert um das im rotierenden Koordinatensystem ortsfeste B_1 mit der Winkelgeschwindigkeit [2]:

$$\vec{\omega}_1 = \frac{d\vec{\alpha}}{dt} = -\gamma_I \vec{B}_1 \quad (8)$$

Bei einem gepulsten Wechselfeld $B_1(t)$ bestimmt also das Produkt aus Pulsdauer und Feldstärke B_1 den Winkel α , um den die Magnetisierung M aus ihrer ursprünglichen Richtung ausgelenkt wird. Die Pulse werden nach diesem Winkel α (z.B. **90°- oder 180°-Puls**) benannt [2]. Nach Abschalten des Wechselfeldes präzediert M entsprechend Gl. (5) um B_0 und erzeugt dadurch in einer Messspule das Kernspinresonanzsignal. Ein 90°-Puls erzeugt die maximale Signalamplitude, die auf Grund verschiedener Relaxationsprozesse mit der Zeit abklingt (**Free induction decay, FID**) [2].

Das Verhalten der Magnetisierung M unter dem Einfluss von B_1 und von Relaxationsprozessen wird durch die **Blochschen Gleichungen** beschrieben [1, 2]. Bei den Relaxationsprozessen unterscheidet man **Spin-Spin-Relaxation** und **Spin-Gitter-Relaxation**. Erstere bewirkt ein Dephasieren der transversalen Magnetisierungskomponenten (senkrecht zu B_0). Im rotierenden Koordinatensystem lässt sich ansetzen:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (9)$$

wobei T_2 die **transversale Relaxationszeit** ist. Die beobachtete makroskopische transversale Magnetisierung nimmt also exponentiell ab.

Eine vorhandene **Inhomogenität ΔB des statischen Magnetfeldes B_0** führt bei einer makroskopischen Probe ebenfalls zu einem Dephasieren der transversalen Magnetisierungskomponenten. Ein magnetisches Moment in einem Lokalfeld $B_0 + \Delta B$ rotiert im mit ω_0 rotierenden Koordinatensystem mit der Frequenz $\Delta\omega = \gamma_I \Delta B$. Das FID-Signal von der Gesamtprobe erhält man durch eine Integration über alle magnetischen Momente:

$$S(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} h(\Delta\omega) \cos(\Delta\omega t) d\Delta\omega \quad (10)$$

Dabei ist $h(\Delta\omega)$ die Verteilungsfunktion der Larmor-Frequenzen, die z.B. durch die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes hervorgerufen wird. Das FID-Zeitsignal ist damit die Fouriertransformierte der Magnetfeldverteilung. Für eine gaußförmige Verteilungsfunktion

$$h(\Delta\omega) \propto \exp\left\{-\frac{\ln(2)\Delta\omega^2}{\Delta\omega_{1/2}^2}\right\} \quad (11)$$

führt dies zu einer Zeitkonstanten für den FID-Signalabfall auf den 1/e-Wert von:

$$T_2^* = \frac{\ln(2)}{\gamma_I \Delta B_{1/2}} \quad (12)$$

T_2^* ist im Versuch sogar wesentlich kürzer als die tatsächliche Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . Der inhomogenitätsbedingte Prozess ist jedoch reversibel und kann durch ein **Spin-Echo-Experiment** ($90^\circ, \tau, 180^\circ, \tau$, Echo) eliminiert werden [2]. Aus der Abhängigkeit der Echoamplitude von τ lässt sich dann die tatsächliche Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 entnehmen. Eine zeitsparende Methode, die **Carr-Purcell-Folge** erzeugt eine ganze Folge von Echos in einer Sequenz [2].

Die **Spin-Gitter-Relaxation** bewirkt unter Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und dem umgebenden Medium den Wiederaufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung parallel zu B_0 (z-Richtung) mit der **longitudinalen Relaxationszeit T_1** :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (13)$$

Diese lässt sich mit einer $180^\circ, \tau, 90^\circ$ -Pulsfolge messen (**Inversion recovery**).

Da der Wiederaufbau der longitudinalen Magnetisierung M_0 durch Spin-Gitter-Relaxation zwangsläufig auch zum Verschwinden der transversalen Magnetisierung beiträgt, gilt [2]:

$$T_2 \leq T_1 \quad (14)$$

Beide **Relaxationsprozesse**, longitudinale und transversale, werden durch **zeitabhängige magnetische Störfelder** induziert, sind also keine spontanen Prozesse [1, 2]. Paramagnetische Ionen in der Probenlösung (im Versuch Cu^{2+}) führen wegen des großen magnetischen Moments des ungepaarten Elektrons zu besonders großen lokalen Störfeldern, was die Kernspinrelaxationszeiten T_1 und T_2 drastisch verkürzt [1, Kapitel 13.4].

3. Funktionsweise der benutzten Geräte

Im Versuch wird ein kommerzielles Pulsspektrometer der Firma Bruker (Minispec p 20) benutzt. Die Gebrauchsanleitung ist im Praktikumsordner [3]. Bitte machen Sie sich mit den **wesentlichen Bestandteilen eines solchen Pulsspektrometers [2] und der phasenempfindlichen Gleichrichtung vertraut***.

Die Kernspinresonanzsignale werden auf einem Oszilloskop in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Signalamplituden lassen sich mit einem eingebauten digitalen Voltmeter messen.

Das Blockschaltbild eines NMR-Pulsspektrometers ist in [2] zu finden. Das im Versuch benutzte Gerät ist in der Bedienungsanleitung beschrieben [3, insbesondere Kapitel 3 und 5].

4. Hinweise zur Versuchsdurchführung

Als Proben stehen drei CuSO_4 -Lösungen in H_2O folgenden Konzentrationen zur Verfügung: Probe 1: 0.05 molar; Probe 2: 0.1 molar; Probe 3: 0.2 molar.

Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 werden für die Proben 1 bis 3 durch halblogarithmische Darstellung der Signalamplituden über der Zeit ermittelt. Dazu muss der Nullpunkt der y-Achse (bzw. der asymptotische Endwert) genau bestimmt werden.

5. Fragen zum Verständnis des Versuchs

Welchen Einfluss haben fehljustierte Pulse auf die Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 ?

Welchen Einfluss hat die in der Lösung vorhandene Diffusion der Kernspins auf die Relaxationszeiten T_1 und T_2 ?

Was für ein Zusammenhang zwischen Relaxationszeiten und der Konzentration an Kupfersulfationen wird qualitativ erwartet ?

6. Aufgaben

- a) Suchen Sie die genaue Resonanzfeldstärke für Protonenresonanz mit Hilfe eines FID-Signals auf (Probe 1, phasenempfindlicher Nachweis). Justieren Sie danach die 90°- und 180°-Pulse. Beachten Sie den Einfluss der Repetitionsrate [4, insbesondere Kapitel 3 und 5].
- b) Bestimmen Sie unter der Annahme $T_2^* \ll T_2$ die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes B_0 mit Hilfe des FID-Signals mit zwei verschiedenen Proben.
- c) Bestimmen Sie T_2 nach der 90°, τ , 180°-Methode (Spin-Echo) und mit der Carr-Purcell-Folge für die Proben 1 - 3.
- d) Bestimmen Sie T_1 nach der 180°, τ , 90°-Methode für die Proben 1 - 3.
- e) Tragen Sie die gemessenen funktionalen Abhängigkeiten von T_1 und T_2 von der Konzentration von CuSO_4 in einem geeigneten Diagramm auf und bestimmen Sie die zugehörigen Proportionalitätsfaktoren.

7. Literatur

- [1] A. Carrington und A. D. McLachlan " Introduction to Magnetic Resonance", Harper & Row, New York (1969), insbesondere Kapitel 1 und 11.
- [2] T. C. Farrar and E. D. Becker "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York (1971), insbesondere Kapitel 1 und 3.
- [3] Manual für das Pulsspektrometer "Minispec p 20" der Firma Bruker, insbesondere Kapitel 1, 3 und 5.

weiterführende Literatur:

- C.P. Slichter "Principles of Magnetic Resonance", Springer Verlag , NY (1969), insbesondere Kapitel 1 und 2.
- A. Abragam " The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford Press (1961)
- D. Shaw "Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy", Elsevier (1976)

Literatur über modernen Anwendungen der NMR in der Proteinstrukturaufklärung

- F. Lottspeich (Hrsg.), Bioanalytik, Spektrum Akademischer Verlag (1998)

und der medizinischen Diagnostik (MRI)

- M. Reiser, W. Semmler, Magnetresonanztomographie, Springer Verlag (1997)