

7 Instrumentelle Aspekte

7.1 Spektrometer

Literatur: einen einfachen Einstieg in die experimentellen Aspekte der NMR bietet E. Fukushima and S.B.W. Roeder, 'Experimental Pulse NMR', Addison-Wesley, London (1981). Das Buch ist nicht mehr ganz neu, stellt aber immer noch eine gute und nützliche Referenz dar.

7.1.1 Messprinzip

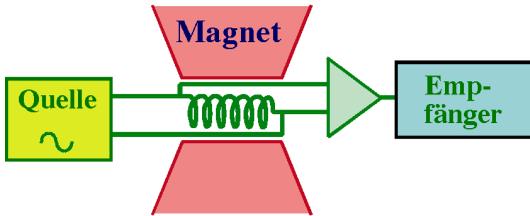


Abbildung 7.1: Die wichtigsten Komponenten eines NMR Spektrometers: Magnetfeld, Quelle für Radiofrequenz, Spule und Empfänger.

Ein NMR Experiment beinhaltet als wesentliche Teile unter anderem ein starkes Magnetfeld, welches die Spinzustände aufspaltet. Wie bereits diskutiert, wird ein zweites Magnetfeld, das mit einer Radiofrequenz oszilliert, über eine Spule senkrecht zum statischen Magnetfeld angelegt. Die Wechselfeldspannung, welche dieses Feld erzeugt, wird von einem Radiofrequenz-Synthesizer erzeugt. In den meisten Fällen wird das vom Synthesizer erzeugte Signal nicht direkt auf die Probe gebracht, sondern zunächst von Schaltern, Verstärkern, Phasenschiebern etc. aufbereitet. Die Steuerung dieser Komponenten kann sehr zeitkritisch sein. Sie wird deshalb von einem Pulsgenerator gesteuert, welcher die einzelnen Komponenten in der richtigen Reihenfolge schaltet. Dieser schaltet logische Signale ein oder aus. Da er in diesen Geräten nicht nur ein Bit schaltet, sondern eine ganze

Serie von Bits, wird er auch als Wortgenerator bezeichnet.

Der Pulsgenerator selber wird von einem Computer programmiert. Die in der Probe angeregte Magnetisierung kann über eine Änderung der Spannung über der Spule nachgewiesen werden. Es ist deshalb nötig, diese Spannung zu messen, um daraus das Spektrum zu erhalten. Dieses kann entweder direkt über ein Messgerät wie ein Oszilloskop aufgezeigt werden; heute wird das Signal allerdings meistens digitalisiert und wiederum vom Computer weiterverarbeitet.

Nach dieser Kurzübersicht werden im Folgenden die einzelnen Komponenten etwas detaillierter diskutiert.

7.1.2 Magnet

Um resonant Radiofrequenz absorbieren zu können muß die Probe zunächst in ein starkes statisches Magnetfeld gebracht werden. Es werden Feldstärken von mehreren Tesla benötigt. Bis zu etwa 2 T kann man dafür einen Elektromagneten verwenden.

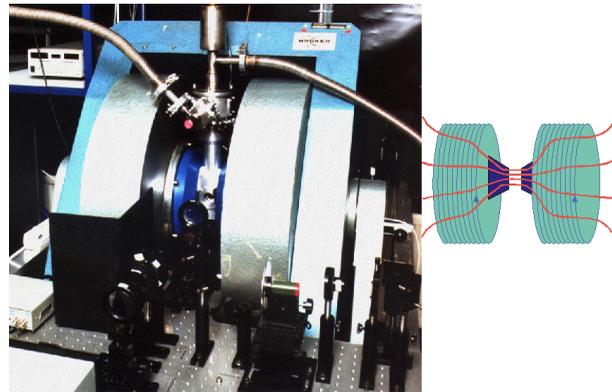


Abbildung 7.2: Elektromagnet.

Diese bestehen aus einer stromdurchflossenen Spule, in die ein Eisenkern eingelagert ist. Das Magnet-

feld der Spule erzeugt im Eisen eine Magnetisierung, welche das äußere Feld verstärkt. Die Probe wird dann in den Luftspalt zwischen den beiden Polschuh gebracht, wo das Feld am stärksten ist. Mit diesen Magneten kann die Feldstärke relativ leicht variiert werden, indem man den Strom verändert. Dieses Prinzip funktioniert natürlich nur bis die Sättigungsfeldstärke des Eisens erreicht ist. Man erreicht damit Feldstärken von maximal etwa 2 T.

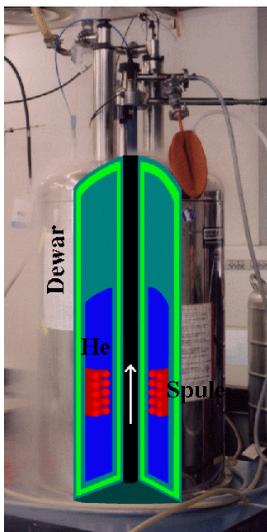


Abbildung 7.3: Supraleitender Magnet.

Wesentlich stärkere Felder, bis zu etwa 20 T, erreicht man mit supraleitenden Magneten, also Spulen aus supraleitendem Draht, durch die ein konstanter Strom fließt. Diese müssen dafür auf die Temperatur von flüssigem Helium gekühlt werden.

In der NMR werden diese Magneten typischerweise einmal "geladen" und anschließend bei konstanter Feldstärke betrieben. In der ESR, wo man immer die Möglichkeit braucht, die Feldstärke zu variieren, benutzt man daher immer noch mehrheitlich Eisenmagneten. Da auch hier eine Tendenz besteht, immer höhere Feldstärken zu verwenden, werden aber auch hier vermehrt supraleitende Magneten eingesetzt, welche aber nie von der äußeren Stromversorgung abgekoppelt werden, so dass der Strom variiert werden kann.

7.1.3 RF Spule

Die resonante Anregung erfolgt mit Hilfe eines magnetischen Wechselfeldes, dessen Frequenz in der Nähe der Larmorfrequenz liegt.

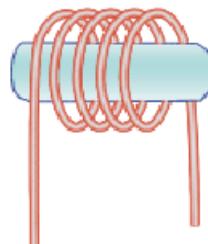


Abbildung 7.4: Spule für die Anregung der Probe.

Um dieses Wechselfeld zu erzeugen, verwendet man eine stromdurchflossene Spule. Um ein möglichst starkes Wechselfeld zu erzeugen, werden hohe Ströme benötigt. Das Magnetfeld in einer langen dünnen Spule kann berechnet werden als

$$B = \frac{\mu_0 N I}{l},$$

wobei N die Anzahl Windungen, I den Strom, und l die Länge der Spule darstellt.

Wir verwenden als Beispiel eine Spule mit 10 Windungen im Abstand von 1 mm. Dann wird die Feldstärke

$$B = \frac{\mu_0 10 I}{10^{-2} \text{m}} = 4\pi 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \frac{10 I}{10^{-2} \text{m}} \approx 10^{-3} \frac{\text{T}}{\text{A}}.$$

Der Strom wird begrenzt durch die zur Verfügung stehende Leistung. Es wäre somit günstig, eine niedrige Impedanz zu verwenden, um mit gegebener Leistung hohe Ströme erreichen zu können.

Da es sich um Wechselfspannungen im MHz Bereich handelt, muß jeweils auch die Ausbreitung der Welle in der Übertragungsleitung berücksichtigt werden. Man kann deshalb nicht beliebig tiefe Impedanzen verwenden, welche dazu führen würden, dass die Leistung in den Verstärker zurück reflektiert würde. Die Standardimpedanz, welche von allen kommerziell erhältlichen Leistungsverstärkern benötigt wird, beträgt 50 Ω .

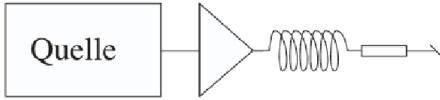


Abbildung 7.5: Verstärker, Spule und Lastwiderstand.

Die höchsten in der NMR verwendeten Leistungen für RF Verstärker liegen bei etwa 1 kW. Somit erzeugen sie einen Strom von

$$I = \frac{P}{V} = \frac{\sqrt{P}}{R} \approx 4.5 \text{ A.}$$

Damit erreicht man offenbar einige mT, d.h. einige zehn Gauß RF Feldstärke.

7.1.4 Schwingkreis

Die benötigte RF Leistung steigt mit dem Quadrat der Feldstärke. Da Radiofrequenzverstärker im kW Bereich teuer sind und die elektrische Leistung die Geräte zerstören kann, ist man bemüht, die eingestrahelte Leistung möglichst effektiv zu nutzen. Die naheliegendste Idee ist sicher die, den Strom, der durch die Spule geflossen ist, nochmals durchzuschicken, statt in einem Lastwiderstand in (störende) Wärme umzuwandeln. Dies kann erreicht werden, indem man die Spule mit einem Kondensator zu einem Schwingkreis kombiniert.

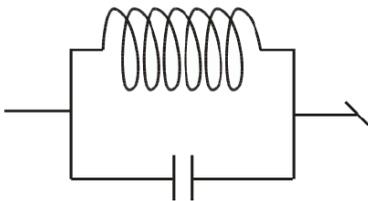


Abbildung 7.6: Resonanter Schwingkreis.

In einem solchen Schwingkreis wird die Energie bekanntlich zwischen der Spule und dem Kondensator ausgetauscht. Durch geeignete Wahl der Spule und des Kondensators kann man erreichen, dass der Schwingkreis gerade bei der Radiofrequenz resonant ist, bei der man das System anregen möchte.

Die Eigenfrequenz eines solchen Schwingkreises ist gegeben durch die Lösung der Differenzialgleichung

$$L \frac{dI}{dt} + \frac{Q}{C} = 0,$$

welche der Kirchhoff'schen Regel entspricht. Wir setzen $I = dQ/dt = I_0 e^{i\omega t}$ und erhalten

$$i\omega L + \frac{1}{i\omega C} = 0.$$

Die Resonanzfrequenz ist somit

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}.$$

Eine etwas genauere Beschreibung erhält man, wenn man auch die Dämpfung berücksichtigt, welche durch den endlichen Widerstand der Drähte bestimmt wird. Dadurch werden die Bewegungsgleichungen um einen Dämpfungsterm korrigiert und die Resonanz erhält eine endliche Breite. Diese hat zwei wichtige Einflüsse:

- Je höher die Güte des Schwingkreises, d.h. je niedriger die Dämpfung, desto höher ist die Empfindlichkeit. Man kann sich dies plausibel machen, indem man berücksichtigt, dass die Energie dann länger im Schwingkreis gespeichert bleibt und somit genauer gemessen werden kann.
- Eine niedrige Dämpfung bedeutet auch, dass der Schwingkreis langsamer reagiert. Dadurch werden die Flanken von Anregungspulsen verzerrt und die Zeit wird länger, bis die Energie des Anregungspulses aus dem Schwingkreis abgeklungen ist. Während dieser Zeit überdeckt der abklingende Anregungspuls das Signal und sättigt den Vorverstärker. Man spricht deshalb von der "Totzeit".

7.1.5 Tuning und Matching

Bei der Resonanzfrequenz wird die Impedanz des in Abb. 7.6 dargestellten Schwingkreises unendlich. Die bedeutet, dass die Leistung, die der Verstärker

augibt, daran reflektiert wird und in den Verstärker zurück fließt, statt ein RF Feld in der Spule anzuregen - offensichtlich nicht die optimale Lösung. Alternativ könnte man einen Serienschwingkreis verwenden, bei dem die Spule mit einem Kondensator in Reihe geschaltet wird. In diesem Fall verschwindet die Impedanz auf der Resonanz, $Z_{ser} = 0$. Auch dann wird die gesamte eingestrahlte RF-Leistung reflektiert. Damit die erzeugte Leistung des RF Verstärkers optimal verwendet wird, muss der Schwingkreis die gleiche Impedanz besitzen wie die Ausgangsimpedanz des Verstärkers. Dies sind normalerweise 50Ω .

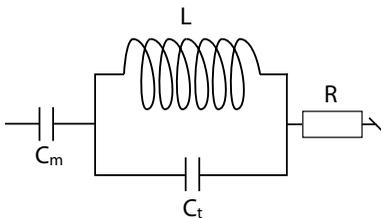


Abbildung 7.7: Resonanter Schwingkreis.

Um eine Impedanz mit einem Realteil von 50Ω und einem Imaginärteil von 0Ω zu erzeugen, benötigt man zwei unabhängig anpassbare Elemente. Dies sind meist zwei Kondensatoren. Abb. 7.7 zeigt eine mögliche Lösung. Die Kapazität der Kondensatoren kann eingestellt werden, um die Resonanzbedingung zu erfüllen.

7.1.6 Detektion

Die Spule hat eine Doppelfunktion: Zum einen erzeugt man damit das Radiofrequenzfeld, welches die Spins anregt, zum andern dient es auch als Messsonde: Wenn die Spins resonant angeregt werden, absorbieren sie einen Teil des Radiofrequenzfeldes. Wie bereits kurz diskutiert, erzeugen die präzedierenden Spins in der Spule eine Spannung

$$V(t) = \frac{d\Phi}{dt}.$$

Der Fluss Φ ist gegeben als das Produkt des B -Feldes $\mu_0 M_x$ mal der Fläche A der Spule:

$$\Phi = \mu_0 M_x A$$

$$= \omega_0 \mu_0 A [M_{y\infty} \cos(\omega_0 t) + M_{x\infty} \sin(\omega_0 t)].$$

Die gemessene Spannung liegt noch um den Gütefaktor Q des Schwingkreises über der direkt induzierten Spannung.

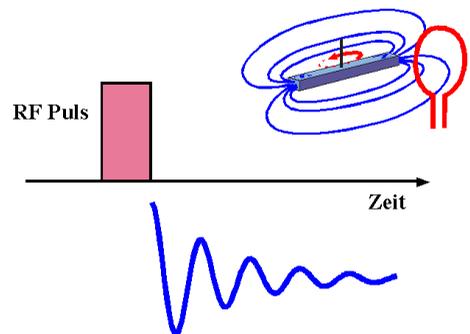


Abbildung 7.8: Ein Radiofrequenz-Puls erzeugt transversale Magnetisierung, diese induziert in der Spule ein Signal.

Im Experiment wird zunächst mit einem RF Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt. Diese erzeugt ein Signal

$$V(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi) e^{-t/T_2}.$$

Die Magnetisierung der Probe im thermischen Gleichgewicht beträgt

$$M = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0}{3k_B T}.$$

wobei N die Teilchendichte beschreibt. Für Protonen (Wasser) sind die Parameter $N = 2,6 \cdot 10^{23} / (18 \cdot 10^{-6} \text{m}^3) = 6 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ und $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$. Für einem Feld $B_0 = 10 \text{T}$ ergibt dies eine Magnetisierung

$$M = \frac{6 \cdot 10^{28} \cdot 7,3 \cdot 10^{-52}}{1,6 \cdot 10^{-21} \text{J T}^{-1} \text{m}^{-3}} = 0,028 \frac{\text{A}}{\text{m}}.$$

Bei einer Spule mit Durchmesser $2r=8 \text{ mm}$ und $n=10$ Windungen erwartet man einen Fluss

$$\begin{aligned} \Phi &= \mu_0 M n \pi r^2 \\ &= 10 \cdot \pi \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2 \text{m}^2 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \\ &\quad \cdot 0,028 \text{Am}^{-1} \\ &= 1,8 \cdot 10^{-11} \text{Vs}. \end{aligned}$$

Ein B_0 -Feld von 10 T entspricht einer Larmorfrequenz $\omega_0 = 1,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Damit erwarten wir ein maximales Signal von

$$\omega_0 \Phi = 1,7 \cdot 10^9 \cdot 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ V} = 30 \text{ mV}.$$

Im Vergleich dazu beträgt das thermische Rauschen:

$$\begin{aligned} u^2 &= 4k_B T R \Delta\nu = 1,6 \cdot 10^{-20} \cdot 50 \cdot 10^3 \text{ V}^2 \\ &= 8 \cdot 10^{-16} \text{ V}^2, \end{aligned}$$

d.h. bei $R = 50 \Omega$, $T = 298 \text{ K}$ und $\Delta\nu = 1 \text{ kHz}$ ist die thermische Rauschspannung $V_{th} = 28 \text{ nV}$. Über die gesamt Bandbreite von z.B. 500 MHz ist das thermische Rauschen entsprechend größer um den Faktor $\sqrt{500000} \approx 707$ und erreicht damit einen Wert von $\approx 20 \mu\text{V}$.

7.1.7 Analoge Signalverarbeitung

Das Signal am Schwingkreis ist relativ schwach und muss noch verstärkt werden. Dafür verwendet man einen Vorverstärker. Da während des RF Pulses Spannungen im kV Bereich an der Probe anliegen muss der Vorverstärker davor geschützt werden. Man verwendet dafür eine Entkopplungsanordnung. Sie basiert auf dem nichtlinearen Verhalten von Dioden: bei der hohen Spannung die der Verstärker erzeugt wirken sie wie ein Kurzschluss. Bei der niedrigen Spannung des Signals hingegen wirken sie wie ein offener Schalter.

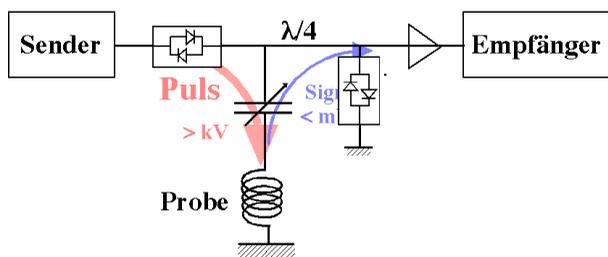


Abbildung 7.9: Dioden werden zum Umschalten zwischen Sende- und Empfangsbetrieb verwendet.

In der üblichen Entkopplungsschaltung werden an zwei Stellen gekreuzte Dioden eingesetzt. Zwischen

dem Sender und der Probe wird ein Satz gekreuzter Dioden eingesetzt. Bei hohen Leistungen, d.h. während des Pulses, werden sie vollständig leitend. Die Dioden werden "gekreuzt" eingesetzt um beide Polaritäten der Spannung durchzulassen. Nach sollte ein idealer Sender kein Signal mehr erzeugen; ein realer Sender erzeugt jedoch immer noch ein Rauschsignal, welches groß genug sein kann, um das Signal zu überdecken. Ist es jedoch kleiner als die Sperrspannung der Dioden so kann es durch die gekreuzt angeordneten Dioden unterdrückt werden; der Sender ist damit nach dem Puls weitgehend von der Probe abgekoppelt.

Der zweite Satz von gekreuzten Dioden ist gegen Erde geschaltet. Wiederum werden sie vom Sender während des Pulses vollständig durchgeschaltet. An dieser Stelle "sieht" der Sender somit einen Kurzschluss auf Erde. Die Stelle ist jedoch um eine Viertel Wellenlänge von der Probe entfernt; dieses $\lambda/4$ Kabel erzeugt eine Impedanztransformation: an der Stelle des Schwingkreises "sieht" der Sender eine offene Stelle, also keine Verbindung zur Erde. Somit beeinflussen diese Dioden das Verhalten während des Pulses nicht. Die Signale sind wiederum sehr viel kleiner als die Dioden-Sperrspannung. Sie werden damit von den gekreuzten Dioden nicht beeinflusst; das Signal wird somit vollständig auf den Vorverstärker und den Empfänger geleitet.

7.1.8 Demodulation

Das FID Signal wird nie direkt bei der Larmorfrequenz demoduliert. Statt dessen mischt man das Signal nach der Verstärkung mit der Spektrometerfrequenz. Ein Mischer ist ein nichtlineares elektronisches Bauteil, welches die beiden Inputsignale miteinander multipliziert. In diesem Fall wird das Signal des FIDs, $\cos(\omega_L t)$, mit dem Referenzsignal des Spektrometers, $\cos(\omega_{rf} t)$, multipliziert. Das Produkt ist

$$\begin{aligned} &\cos(\omega_L t) \cos(\omega_{rf} t) \\ &= \frac{1}{2} [\cos((\omega_L - \omega_{rf})t) + \cos((\omega_L + \omega_{rf})t)]. \end{aligned}$$

Man erzeugt somit zwei Frequenzkomponenten bei der Summe und Differenz der beiden Eingangsfre-

quenzen.

Die interessante Komponente ist die niederfrequente Komponente. Man eliminiert die hochfrequente mit Hilfe eines Tiefpassfilters. Damit wird gleichzeitig das Rauschen verringert, indem die Bandbreite eingeschränkt wird. Die Bandbreite muss so gewählt werden, dass die gewünschten Signalkomponenten nicht verzerrt werden.

In der Magnetischen Resonanz möchte man außerdem zwischen positiven und negativen Frequenzen unterscheiden. Der Grund ist die Mischung mit dem Trägersignal, welche Frequenzen unterhalb der Referenzfrequenz auf Frequenzen unterhalb von Null abbildet. Um positive und negative Frequenzen unterscheiden zu können, kann man "Quadraturdetektion" verwenden: man mischt das Signal nicht nur mit dem Referenzsignal $\cos(\omega_r t)$, sondern auch mit der dazu um $\pi/2$ in der Phase verschobenen Signal $\sin(\omega_r t)$. Damit erhält man einen Signalbeitrag

$$\begin{aligned} & \cos(\omega_L t) \sin(\omega_{rf} t) \\ = & \frac{1}{2} [-\sin((\omega_L - \omega_{rf})t) + \sin((\omega_L + \omega_{rf})t)]. \end{aligned}$$

Nach Elimination der Summenfrequenz werden die beiden Signalkomponenten einzeln digitalisiert und zu einem komplexen Datensatz

$$\begin{aligned} s(t) &= \cos((\omega_L - \omega_{rf})t) - i \sin((\omega_L - \omega_{rf})t) \\ &= e^{i(\omega_L - \omega_{rf})t} \end{aligned}$$

zusammengesetzt. Diese komplexen Datenwerte sind nicht identisch für die beiden Fälle

$$\omega_L > \omega_{rf} \quad \Leftrightarrow \quad \omega_L < \omega_{rf},$$

welche positiven oder negativen Frequenzen des demodulierten Signals entsprechen.

7.1.9 Digitalisierung

Das abgemischte und gefilterte Signal wird anschließend digitalisiert. Die Abtastfrequenz für die Digitalisierung muss so gewählt werden, dass alle Frequenzkomponenten unterschieden werden können.

Gemäß dem Abtasttheorem von Nyquist muss die Abtastfrequenz dafür doppelt so hoch sein wie die höchste relevante Frequenzkomponente. Bei einer Abtastfrequenz f werden nur Frequenzen von $\nu \leq f$ korrekt wiedergegeben. Höhere Frequenzen werden "heruntergefaltet". Z.B. kann ein Signal mit der Frequenz $2f$ nicht von einem DC Signal unterschieden werden.

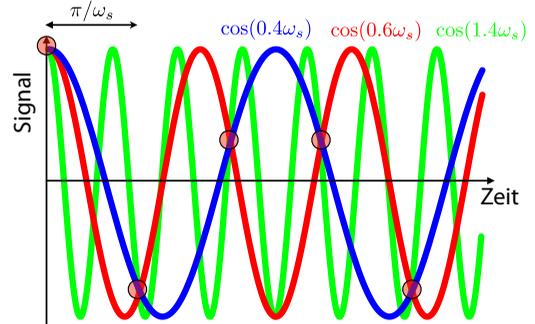


Abbildung 7.10: Drei cos-Funktionen, welche trotz unterschiedlicher Frequenzen identisch digitalisiert werden.

Als Beispiel zeigt Abb. 7.10 drei cos-Funktionen mit unterschiedlichen Frequenzen, welche durch die Digitalisierung auf die gleichen Datenpunkte abgebildet werden.

Ein weiterer Punkt, der beachtet werden muss, besteht darin, wie lange die Daten aufgenommen werden sollten. Bricht man zu früh ab, so wird die Resonanzlinie verbreitert. Nimmt man zu lange Daten auf, so ist dort nur noch Rauschen vorhanden, kein Signal mehr, und dadurch wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis verschlechtert.

7.1.10 Digitale Verarbeitung

Bei der Verarbeitung der Daten ist der wichtigste Schritt die Fouriertransformation. Zusätzlich werden eine Reihe von weiteren Funktionen benötigt, wie z.B. eine Phasenkorrektur, um reine Absorptions- und Dispersions-Datensätze zu erhalten.

Wichtig sind darüber hinaus digitale Filterfunktionen, welche einem z.B. erlauben, das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern.

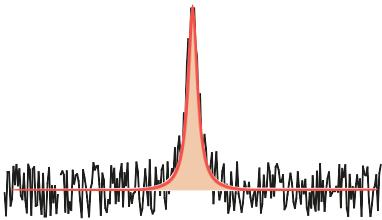


Abbildung 7.11: Rauschunterdrückung durch digitale Filterung.