# NMR-Spectroscopy – Womit beschäftigen wir uns?

Englisch: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Also: Wir nutzen die Wechselwirkung zwischen Kernspin und einem magnetischen Feld aus, um Spektroskopie zu betreiben.

Wofür kann man das einsetzen?

1. Untersuche die chemische Zusammensetzung oder die molekulare Struktur einer Probe. Diese Methode ist nichtdestruktiv, kann also gut für organische Substanzen eingesetzt werden!
2. Als Bildgebendes Verfahren: Magnetresonanztomografie (MRT; Englisch Magnetic Resonance Imaging, MRI) -> Da nichtdestruktiv auch für Lebewesen einsetzbar, „gesunde“ Alternative zur Computertomografie, die mit Röntgenstrahlen arbeitet.

# Theoretische Grundlagen

Betrachte eine Probe von Atomen in einem homogenen Magnetfeld B\_0: Wenn die Atomkerne einen Kernspin ungleich null haben, haben sie auch ein magnetisches Moment mü.

Aus der Summe aller Atomkerne erhalten wir dann eine Magnetisierung M, die wir messen können.

Ohne äußere Einflüsse ist das System in einem Zustand minimaler Energie, der ist genau dann gegeben, wenn die Dipole parallel zu den magnetischen Feldlinien ausgerichtet sind.

Der Grundzustand des Systems ist also dadurch gegeben, dass die Komponente der Magnetisierung senkrecht zu den Feldlinien verschwindet.

Daraus folgt, dass angeregte Zustände eine nichtverschwindende Komponente M\_senkrecht haben. Wenn dies gegeben ist, übt die magnetische Kraft ein Drehmoment auf die Dipole aus, sodass die senkrechte Komponente der Magnetisierung um die Feldlinien präzediert. Die Präzessionsfrequenz ist durch die Larmorfrequenz gegeben.

Die Larmorfrequenz ist die Größe, die wir später messen werden, und aus der wir die Informationen über unser System extrahieren können.

Wie können wir einen angeregten Zustand erzeugen?

Zusätzlich zu dem homogenen Magnetfeld in z-Richtung legen wir ein Magnetfeld B1 senkrecht dazu an (in x-Richtung). Oszilliert dieses Feld zeitlich, so können wir die Magnetisierung auf der YZ-Ebene drehen.

Wie weit wir die Magnetisierung drehen, lässt sich dadurch bestimmen, wie lange das oszillierende Feld B1 eingeschaltet bleibt. Schalten wir also das Feld für eine Dauert delta\_T ein, so drehen wir die Magnetisierung um einen Winkel alpha, der durch diese Gleichung gegeben ist.

Stellen wir die Zeit delta\_T gerade so ein, dass der Winkel 90° beträgt, überführen wir die Grundzustandsmagnetisierung in eine vollständig senkrechte Magnetisierung (90°-Puls). Analog dazu können wir eine antiparallele Magnetisierung durch einen 180°-Puls erzeugen.

# Setup and Measurement Principle

Wie sieht das Gerät aus, mit dem wir unsere Probe in dieser Weise manipulieren können?

In der Mitte befindet sich die Probe (mit sample tube bezeichnet). Die Probe ist von dem statischen Magnetfeld B0 durchsetzt, das von zwei Permanentmagneten gebildet wird. In unserem Gerät beträgt die Feldstärke etwa 0.5T. Das oszillierende Magnetfeld wird von einer Spule erzeugt (türkis).

Wie extrahieren wir nun das von den Atomkernen generierte Signal?

Die Präzessionsbewegung der Magnetisierung mit der Larmorfrequenz induziert einen Strom in einer Pickup-Spule (rot), der ebenfalls mit der Larmorfrequenz moduliert ist. Verschiedenartige Kerne haben ein anderes gyromagnetisches Verhältnis Gamma, und daher auch eine unterschiedliche Larmorfrequenz. Fouriertransformation des Signals von der Pickup-Spule liefert damit Aufschluss über die Frequenzverteilung innerhalb der Probe.

In unserem Versuchsaufbau sind die Blaue und Rote Spule durch eine einzige Spule realisiert. Das erfordert, dass auf elektronischem Wege die Erregungs- und die induzierten Frequenzen voneinander getrennt werden müssen. Dies ändert aber an dem Messprinzip nichts.

# Part I: Relaxation Times – Theory of Relaxation

Immer dann, wenn wir einen Grundzustand mit minimaler Energie als auch angeregte Zustände haben, muss es einen Mechanismus geben, über den die angeregten Zustände in den Grundzustand zerfallen können. Eine Beschreibung dieses Mechanismus liefern die *Bloch-Gleichungen*, die die zeitliche Entwicklung der zwei Komponenten der Magnetisierung erklären.

Es fällt auf, dass beide Fälle einen exponentiellen Zerfall beschreiben. Jedoch zerfallen beide Komponenten mit jeweils unterschiedlichen Zerfallskonstanten T1 und T2.

T2 wird bezeichnet als die Spin-Gitter-Relaxationszeit. Die senkrechte Komponente der Magnetisierung entwickelt sich durch die Interaktion von einem magnetischen Moment mit dem Gitter, dass von allen magnetischen Dipolen als Ganzes erzeugt wird.

T1 wird bezeichnet als die Spin-Spin-Relaxationszeit. Die parallele Komponente der Magnetisierung entwickelt sich durch die Interaktion der einzelnen magnetischen Momente untereinander.

Im ersten Teil des Versuchs sollen diese beiden Prozesse durch Messung der Relaxationszeiten untersucht werden.

# T2-Measurement: Spin Echo

Die Spin-Gitter Relaxationszeit T2 wird durch ein Verfahren bestimmt, das sich Spin-Echo nennt. Diese Methode ist ziemlich nützlich und findet in verschiedensten Bereichen der Physik Anwendung, z.B. auch als Photonen-Echo.

Zunächst wird auf die Probe ein 90°-Puls gegeben, mit dem wir eine senkrechte Magnetisierung erzeugen. Die Magnetisierung fängt nun mit der Präzessionsbewegung an, und nach einer kurzen Entwicklungszeit tau haben zwei unterschiedliche Atomkerne a und b eine Phasendifferenz aufgebaut. An dieser Stelle wird nun ein 180°-Puls auf die Probe gegeben, wodurch sich die Verhältnisse gerade umkehren: Wo vorher a vor b war, ist nun b mit derselben Phasendifferenz vor a. Nach der Zeit 2 tau sind alle Atome wieder in Phase, und wir erhalten eine messbare Magnetisierung.

Rechts sieht man, wie solch ein induziertes Signal aussieht. Zunächst sind alle Atome in Phase, wodurch wir ein hohes Signal messen. Mit zunehmender Zeit baut sich eine Phasendifferenz auf, und das Signal nimmt ab (Dephasierung). Am Minimum geben wir den 180°-Puls auf die Probe, wonach sich das Signal wiederaufbaut, und nach 2 tau ein Maximum hat. Anhand der Form der Einhüllenden ist gut ersichtlich, warum die Methode Spin-Echo heißt.

Variieren wir die Zeit tau, können wir über die Höhe des Maximums verschiedene Punkte des exponentiellen Zerfallsgesetzes aufnehmen.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass für lange Messzeiten, d.h. große Werte von Tau, eine zunehmende Dephasierung der Atome auftritt, zum Beispiel durch Inhomogenitäten des Magnetfeldes. Dadurch nimmt die Höhe der Resonanz zusätzlich zu dem eigentlichen exponentiellen Zerfall ab, was eine zu kleine Zeitkonstante liefert.

# T2-Measurement: Spin Echo

Für die Messungen der Relaxationszeiten haben wir jeweils zwei verschiedene Proben verwendet. Bei Probe 1 handelte es sich um Gadolinium-Atome, die im Verhältnis 1:500 mit Wasser verdünnt wurden. Probe 3 sind ebenfalls Gadolinium-Atome, aber mit verändertem Mischungsverhältnis 1:600.

Im linken Bild sieht man die aufgenommenen Datenpunkte für die Probe 1. Der exponentielle Fit passt nur mäßig zu den aufgenommenen Datenpunkten, was aber weniger an einer falschen Theorie liegt, sondern eher daran, dass wir uns erst noch an die Bedienung der Messsoftware gewöhnen mussten.

Im rechten Bild ist die darauffolgende Messung für die Probe 3 zu sehen, wo auch der exponentielle Fit schon deutlich besser zu den Datenpunkten passt.

# T2-Measurement: Carr-Purcell Sequence

Um das Problem mit der Dephasierung in der Spin-Echo Methode zu minimieren, bedient man sich einer sogenannten Carr-Purcell Sequenz. Dabei wird das Prinzip der Spin-Echo Methode in der Art erweitert, dass nicht mehr für jeden Datenpunkt der Exponentialkurve eine neue Messung gemacht wird, sondern die Pulssequenz mehrfach wiederholt wird.

Im Schema der vorherigen Folien sieht das dann wie folgt aus: Das Bild links unten gleicht wieder dem Startpunkt, wonach sich die Atome wieder evolvieren. Nach einer Zeit 3 tau geben wir wieder ein 180°-Puls, um die Phasenunterschiede umzukehren, wonach das System nach der Zeit 4 tau wieder in einem resonanten Zustand ist.

Das geht dann beliebig so weiter. Allgemein geben wir also immer nach ungeraden Vielfachen von Tau ein 180°-Puls auf das System, und nach geraden Vielfachen von Tau können wir einen Datenpunkt aufnehmen.

Hier sind die Messungen für beide Proben zu sehen, die sehr gut mit der Theorie übereinstimmen. Nachher können wir dann die ermittelten Zeiten beider Methoden miteinander vergleichen.

# T1-Measurement: Spin-Echo

Was jetzt noch fehlt, ist die Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit T1. Wenn wir uns erinnern, ist T1 die Zeitkonstante für die Entwicklung der parallelen Magnetisierungskomponente.

Hier können wir uns wieder der Spin-Echo Methode bedienen. Hier fangen wir aber nicht mit einem 90°-Puls an, sondern erzeugen mit einem 180°-Puls eine antiparallele Magnetisierung, und schauen uns an, wie diese in den Grundzustand zerfällt. Der restliche Teil der vorherigen Sequenz bleibt dabei gleich.

Hier sind wieder die Diagramme beider Messungen zu sehen, welche gut mit der Theorie verträglich sind. In diesem Fall sind die Kurven gespiegelt. Dies liegt daran, dass

# Relaxation Times: Evaluation

Abschließend sind hier die aus den Fitfunktionen extrahierten Messwerte für die Zerfallskonstanten T1 und T2 aufgetragen.