# 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 charakterisiert, 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 hochfrequente 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 eine andere 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 das hochfrequente Anregungssignal von dem induzierten Signal getrennt werden muss. 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 externen Magnetfeld.

T1 wird bezeichnet als die Spin-Spin-Relaxationszeit. Die parallele Komponente der Magnetisierung entwickelt sich durch die Interaktion der einzelnen magnetischen Momente untereinander, da die Interaktionsenergie zweier magnetischer Dipole von ihrer relativen Orientierung abhängt, und eine antiparallele Konfiguration energetisch am günstigsten ist.

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 aufgrund von Feldinhomogenitäten 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 molekulare Diffusion, in der Atome vor dem 180°-Puls an einen anderen Ort wandern können. Dadurch kommt es nur zu einer teilweisen Kohärenz, und es 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:

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.

In diesem Fall können wir uns nicht der Spin-Echo Methode wie vorher bedienen, da die antiparallele Magnetisierung kein Signal erzeugt. Wenn wir aber zur Zeit t einen 90°-Puls auf die Probe geben, transformieren wir die longitudinale Magnetisierung in eine transversale Magnetisierung, die ein Signal erzeugt, dessen Höhe proportional zur longitudinalen Magnetisierung zu dieser Zeit t ist. Die Zerfallskurve kann also wieder durch variieren der Zeit t gemessen werden.

Hier sind wieder die Diagramme beider Messungen zu sehen, welche gut mit der Theorie verträglich sind. In diesem Fall sind die Kurven aufgrund des veränderten Zerfallsgesetzes steigend.

# Relaxation Times: Evaluation

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

Zunächst fällt auf, dass die Werte für Probe 3 allesamt größer sind.

Für die T2-Messungen sind die Messwerte der Carr-Purcell Methode größer. Da diese die Fehler durch Diffusionsprozesse korrigiert, ist zu erwarten, dass diese Ergebnisse näher an den wahren Werten liegen.

Aus der genauen Theorie der Relaxationsvorgänge geht jedoch hervor, dass die Spin-Spin-Interaktion größer als die Spin-Gitter-Interaktion sein sollte, was jedoch nur im Vergleich der beiden Spin-Echo verfahren gegeben ist.

Genaue Referenzwerte für diese Proben sind leider nicht vorhanden, dennoch gibt es aber einige Dinge, die systematische Fehler verringern können:

Zunächst sind die gemessenen Frequenzen während des Versuchs stark gedriftet, deren Ursprung wir in Temperaturerhöhungen vermuten. Dadurch mussten wir die Frequenzen öfters durch eine Schraube korrigieren, was nicht immer sofort aufgefallen ist, und auch nur unzureichend genau möglich war. Durch eine bessere thermische Isolation wäre dieser Effekt verminderbar.

Zusätzlich mussten die Pulse vorher als 90°- bzw. 180°-Pulse kalibriert werden, indem das induzierte Signal angeschaut wurde. Für einen 90°-Puls sollte der Anfang des Pulses möglichst groß, für den 180°-Puls möglichst klein sein, Aber vor allem im letzteren Fall ist das Signal nicht auf Null abgefallen. Hierdurch ist die Projektion der Magnetisierung und das Umkehren der Phasen in der Spin-Echo-Methode mit einem großen Fehler behaftet. Hierfür sollte eine digitale Einstellmöglichkeit (anstatt der groben, mechanischen Schrauben) oder vielleicht sogar eine elektronische Autokalibration verwendet werden.