

# 1 Einleitung

In diesem Versuch machen wir uns mit den Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie vertraut. Dabei bestimmen wir zuerst die Spin-Spin- und die Spin-Lattice-Relaxationszeiten, und nutzen dabei sowohl die Spin-Echo-Methode, sowie die Carr-Purcell-Methode. Anschließend bestimmen wir den Chemical Shift von verschiedenen Proben, um diese zu Identifizieren. Zum Schluss nutzen wir noch ortsabhängige Gradientenfelder, um eindimensionale und zweidimensionale Bilder durch NMR aufzuzeichnen. Dabei untersuchen wir unter anderem die Ausbreitung von Öl in Wasser, und erstellen Bilder von Objekten wie Sellerie oder Nüssen.

## Grundprinzip der Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie funktioniert nach dem Prinzip, dass magnetische Dipole mit dem Dipolmoment  $\mu = \hbar\gamma\mathbf{S}$  mit einem externen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  mit der Energie  $E = -\mu\mathbf{B}_0$  wechselwirken. In einer makroskopischen Probe kann das magnetische Moment durch die Magnetisierung  $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i$  beschrieben werden. Die Grundzustandsmagnetisierung  $\mathbf{M}_0$  beschreibt die Magnetisierung ohne Anregung der Probe, welche immer parallel zum Feld  $\mathbf{B}_0$  ausgerichtet ist.

Die Magnetisierung allgemein kann in Komponenten parallel und senkrecht zum Feld  $\mathbf{B}_0$  aufgespalten werden, gemäß  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\parallel} + \mathbf{M}_{\perp}$ . Wenn sich die Magnetisierung in einem angeregten Zustand  $\mathbf{M}$  befindet, der nicht parallel zum Magnetfeld ist, wirkt ein Drehmoment auf die Magnetisierung. Dazu trägt nur die senkrechte Komponente bei, sodass die senkrechte Komponente mit der Larmor-Frequenz  $\omega_L$  um das Feld  $\mathbf{B}_0$  präzessiert.

Wenn nun ein zweites Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$  in das System gebracht wird, zum Beispiel durch einen elektrischen Puls und eine Spule, welches in x-Richtung zeigt, senkrecht zu  $\mathbf{B}_0$  in z-Richtung, lässt sich dadurch die Magnetisierung in  $\theta$  verändert, sodass durch einen 90°-Puls die Grundzustandsmagnetisierung in eine Magnetisierung  $\mathbf{M}_{\perp}$  senkrecht  $\mathbf{B}_0$  umgewandelt wird. Entsprechend wird durch einen 180°-Puls die Magnetisierung antiparallel zu  $\mathbf{B}_0$ . Nach der Anregung präzessiert die Magnetisierung dann entsprechend mit  $\omega_L$  in  $\varphi$ -Richtung um  $\mathbf{B}_0$ .

## Bloch-Gleichungen

Wenn man die Relaxation berücksichtigt, da die Magnetisierungen betragsmäßig in Realität nicht konstant bleiben, beschreibt man die Magnetisierungskomponenten durch die Bloch-Gleichungen:

$$\frac{d\mathbf{M}_{\perp}(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{B} \times \mathbf{M})_{\perp} - \frac{\mathbf{M}_{\perp}(t)}{T_2} \quad (1.1)$$

$$\frac{d\mathbf{M}_{\parallel}(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{B} \times \mathbf{M})_{\parallel} - \frac{\mathbf{M}_{\parallel} - \mathbf{M}_0(t)}{T_1} \quad (1.2)$$

Dabei ist  $T_1$  die Spin-Lattice-Relaxationszeit, und  $T_2$  die Spin-Spin-Relaxationszeit. Die Lösungen dieser Gleichungen ergeben Exponentialfunktionen gemäß

$$\mathbf{M}_{\perp}(t) = \mathbf{M}_{\perp}^0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{M}_{\parallel}(t) = \mathbf{M}_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1.4)$$

## Messmethoden

Um die Spin-Spin-Relaxationszeit zu messen, versetzt man die Magnetisierung in eine senkrechte Richtung durch einen  $90^\circ$ -Puls, wodurch die Magnetisierung mit der Larmor-Frequenz um das B-Feld präzessiert. Da das Magnetfeld aber Inhomogenitäten aufweist, präzessieren Teile der Probe mit leicht anderen Frequenzen, sodass die einzelnen Magnetisierungen dephasieren. Deshalb gibt man zur Zeit  $\tau$  nach dem ersten Puls einen  $180^\circ$ -Puls hinzu, sodass sich die Phasendifferenzen umkehren, und nach der Zeit  $2\tau$  möglichst die gesamte Magnetisierung wieder ein Echo-Signal auslöst, das dann gemessen werden kann. Trägt man dann die Amplitude des Echos gegen die Zeit auf, für verschiedene  $\tau$ , kann man aus der Exponentialfunktion die Relaxationszeit  $T_2$  bestimmen.

Eine genauere Methode zur Bestimmung von  $T_2$  ist die Carr-Purcell-Methode. Die Spin-Echo Methode hat das Problem, dass bei großen  $\tau$  die Protonen durch Diffusion bereits an andere Stellen bewegt wurden, bevor der zweite Puls eingegeben wird. Bei der Carr-Purcell-Methode genügt es bei einem  $\tau$  zu messen, sodass dies nicht zum Problem wird. Hierbei wird nach dem zweiten Puls bei  $3\tau$  erneut ein  $180^\circ$ -Puls erzeugt, um die Phasenkohärenz erneut herzustellen, und analog wieder bei  $4\tau$ ,  $5\tau$ , etc. So kann bei allen diesen Zeiten die Amplitude gemessen werden, und dadurch  $T_2$  bestimmt werden.

Um  $T_1$  zu bestimmen, kann man ebenfalls die Spin-Echo Methode anwenden, nur gibt man hier zunächst einen  $180^\circ$ -Puls ein, um die Magnetisierung antiparallel auszurichten, und da dieser nicht gemessen werden kann, gibt man bei  $\tau$  einen  $90^\circ$ -Puls, dessen Amplitude man dann misst.

## Chemical Shift

Die Kernresonanzspektroskopie erlaubt es auch, Moleküle anhand des chemischen Shifts ihrer Gruppen zu identifizieren. Dabei nutzt man, dass die Protonen, die im Molekül gebunden sind, einen Beitrag zum totalen Magnetfeld liefern, der vom Abschirmfaktor der Gruppe abhängt  $\delta\mathbf{B} = -\sigma\mathbf{B}_0$ . Die Larmor-Frequenz wird dann entsprechend auch modifiziert gemäß  $\omega_i = \omega_L(1 - \sigma_i)$ . Relativ zu einer Referenzsubstanz, bei uns Tetramethylsilan (TMS), lässt sich so der chemische Shift definieren:

$$\delta_i = \frac{\omega_{TMS} - \omega_i}{\omega_L} \quad (1.5)$$

Andere Gruppen haben jeweils andere chemical shifts, und so lassen sich Moleküle über ihre Gruppen voneinander unterscheiden, da sie unterschiedliche charakteristische Peaks im Frequenzspektrum aufweisen.

## Bildererstellung durch Resonanzspektroskopie

Grundsätzlich haben wir bei der NMR so wie wir sie bis jetzt genutzt haben keine Positionsinformation. Dies lässt sich ändern, indem man Gradientenfelder einsetzt, die parallel zum  $\mathbf{B}_0$ -Feld sind, aber eine ortsabhängige Feldstärke haben. Dadurch wird auch

die Larmor-Frequenz  $z$ -Abhängig, und wir erhalten Frequenz- und Phasenunterschiede für unterschiedliche Positionen. Das Bestimmen der Position durch ausnutzen der Phasenunterschiede nennt man Phasenkodierung, und entsprechend das Nutzen der Frequenz die Frequenzkodierung.

Dies funktioniert auch im Zweidimensionalen. So können wir dann im Experiment durch das Senden eines sinc-Pulses, welcher fouriertransformiert einem Rechtecksignal entspricht, einen  $z$ -Slice auswählen, welchen wir vermessen. Danach senden wir in  $x$ -Richtung viele Pulse mit unterschiedlichen Amplituden zur bestimmung der Position durch Phasenkodierung, und schließlich während der Messung ein Signal zur Frequenzkodierung in  $y$ -Richtung.