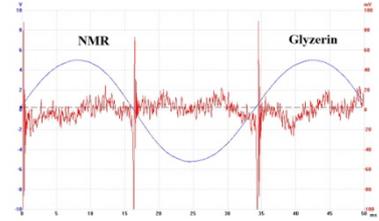




Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
FB Physik

Fortgeschrittenen- Praktikum

Stand: 03/2020



B08: Zeitbereich-NMR und NMR-Tomografie

Aufgaben

1. Kernresonanz im Zeitbereich

1. Optimieren Sie die Messbedingungen durch Variation von Spektrometerfrequenz, Impulsbreite und Wiederholzeit.
2. Führen Sie ein Spin-Echo-Experiment aus und suchen Sie nach den bestmöglichen Bedingungen.
3. Ermitteln Sie die Werte der Relaxationszeiten T_1 und T_2 für die Öl- und für die Wasserprobe.

2. Bildgebung mittels Kernresonanz

1. Untersuchen Sie den Einfluss einer zusätzlich erzeugten Feldinhomogenität (Gradient) auf das NMR-Spektrum, erklären Sie, wie man dies für eine räumliche Abbildung der Messprobe nutzen kann, und wieso diese Aufnahme ein "Profil" der Probe darstellt.
2. Erzeugen Sie T_1 - und T_2 -gewichtete MR-Bilder von Öl- und Wasserproben und T_2 -gewichtete MR-Bilder einer strukturierten Probe mit Öl mittels einem Spin-Echo-basierten Verfahren.

Literatur:

- P.W. Atkins: Physikalische Chemie
- H. Friebolin, Magnetische Kernresonanz
- Bergmann-Schaefer: Experimentalphysik VI
- H. Kuzmany: Festkörperspektroskopie

Lehrvideos:

Magnet-Resonanz-Tomografie

(https://www.youtube.com/watch?v=chsP2mAng3o&list=PLxBGoo9cyo39UmBn4TMWkBmc_U7ZdHwP4&index=3)

T1 und T2-Wichtung

(https://www.youtube.com/watch?v=UM6MB8E-1wk&list=PLxBGoo9cyo39UmBn4TMWkBmc_U7ZdHwP4&index=2)

Kontrollfragen:

- Erklären Sie den Begriff „Resonanz“.
- Wie kann man die Resonanz von Elektronen und Atomkernen nachweisen?
- Was bedeutet „cw-Spektroskopie“ und „Impulsspektroskopie“? Welchen entscheidenden Vorteil besitzt letztere Methode? Durch welche mathematische Operation sind die Signale im Frequenzbereich mit denen im Zeitbereich verbunden?
- Was versteht man unter $\pi/2$ und π – Pulsen?
- Was bedeuten die Begriffe longitudinale bzw. transversale Relaxation?
- Warum streben wir ein möglichst homogenes Magnetfeld an? Was passiert mit FID und Spektrum, wenn das Magnetfeld räumlich sehr inhomogen ist?
- Was versteht man unter einem Spin-Echo und wie wird es erzeugt? Wofür kann ein Spin-Echo genutzt werden?
- Auf welche Weise ist es möglich, das Prinzip der magnetischen Kernresonanz für die Bildgebung zu nutzen? Welche experimentelle Maßnahme ist dazu notwendig?
- Was versteht man unter T1- und T2-Wichtung? Was bestimmt jeweils die Helligkeit und den Kontrast bei der Bildgebung?

Grundlagen

0. Einführung und Übersicht

Kernspin-Tomografie und **Kernresonanz-Spektroskopie** (engl.: MRT [Magnetic Resonance Tomography] bzw. NMR [Nuclear Magnetic Resonance]) nutzen die Erscheinung der **magnetischen Resonanz** der Atomkerne.

Der Begriff der magnetischen Resonanz beschreibt das Verhalten von magnetischen **Dipolen** in einem externen **Magnetfeld** unter der Einwirkung einer hochfrequenten **elektromagnetischen Einstrahlung**. Je nachdem, ob die HF-Einstrahlung kontinuierlich oder impulsförmig erfolgt, können unterschiedliche Resonanzerscheinungen im Frequenzbereich oder im Zeitbereich beobachtet werden.

Die Resonanzfrequenzen werden durch die intra- und intermolekulare Struktur und Bewegung beeinflusst. Dies nutzt die **NMR-Spektroskopie**, um Strukturinformationen auf atomarer Längenskala zu erhalten.

Die Proportionalität der Resonanzfrequenz zum lokal vorhandenen Magnetfeld wird für die **Bildgebung** genutzt: Durch Anlegen von Feldern, deren Stärke vom Ort abhängt, gelingt es, die räumliche Verteilung der Kernspins in einer Frequenzverteilung zu codieren. Letztere kann rechenstechnisch in ein dreidimensionales Bild der Spindichte verwandelt werden. Weitere Informationen können aus sog. relaxationsgewichteten Bildern entnommen werden.



Kernspintomograf im Klinikum Halle-Kröllwitz



Magnet eines NMR-Spektrometers

Im ersten Kapitel wird zunächst die Erscheinung der magnetischen Resonanz allgemein vorgestellt. Kapitel 2 geht auf spezielle Aspekte der NMR ein. Schließlich ist im Kapitel 3 das Prinzip der Bildgebung mittels magnetischer Kernresonanz erklärt.

1. Magnetische Resonanz allgemein

Wir betrachten ein **Ensemble von magnetischen Dipolen** in einem **Magnetfeld** der Flussdichte B_0 . Dabei können wir an ungepaarte Elektronen oder bestimmte Kerne, wie ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ..., denken. (Kerne ohne magnetisches Moment [z.B. ^{12}C , ^{16}O] sowie gepaarte Elektronen [deren magnetisches Moment durch ein weiteres Elektron mit entgegengesetzter Spinausrichtung kompensiert wird] können nicht für solche Experimente verwendet werden.) Legen wir zusätzlich ein **elektromagnetisches Wechselfeld** mit geeigneter Frequenz an, beobachten wir eine **Energieabsorption** des Dipolensembles. **HF-Impulse** hingegen können dazu führen, dass Schwingungen des Ensembles als in einer Spule **induzierte Spannung** detektiert werden.

Die beobachteten Phänomene können auf zweierlei Weise erklärt werden: **Quantenmechanisch** oder **klassisch**.

Den **klassischen** Ansatz kann man verwenden, wenn man die **gesamte** Magnetisierung betrachtet, die durch einen **makroskopischen** Vektor beschrieben wird. Beispiele:

- Wirkung von HF-Impulsen auf die Gleichgewichtsmagnetisierung,
- Beschreibung des Spin-Echos im inhomogenen Feld,
- Off-resonance-Verhalten,
- Phänomenologische Beschreibung von Relaxationsvorgängen,
- Darstellung des Prinzips der Bildgebung mittels magnetischer Resonanz.

Sobald jedoch die **individuellen** Aspekte der Spins eine Rolle spielen, ist i. allg. die **quantenmechanische** Beschreibung (oft auch als „**halbklassisch**“ bezeichnet) vonnöten. Beispiele hierfür:

- Erklärung der Kopplungen zwischen den Spins,
- Erklärung des Zusammenhanges zwischen thermischer Bewegung und kernmagnetischer Relaxation,
- Spektrensimulation.

Beiden Erklärungen ist eines gemeinsam: Die enge **Verbindung** zwischen dem **Drehimpuls** \vec{p} eines Teilchens und seinem magnetischen **Dipolmoment** $\vec{\mu}$. Diese wird durch die Vektor-Gleichung (bzw. durch Komponentengleichungen)

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p} \quad ; \quad \mu_z = \gamma p_z = \gamma \hbar m \quad (1)$$

beschrieben; das Verhältnis zwischen beiden Größen wird als **gyromagnetisches Verhältnis** γ bezeichnet

1.1 Quantenmechanische (halbklassische) Betrachtung: Spins im Magnetfeld

Der **Drehimpuls** kann nur **diskrete** Werte annehmen:

$$\begin{aligned} |\vec{p}| &= \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar & ; & \quad I = 0; \frac{1}{2}; 1; \frac{3}{2}; \dots \\ p_z &= m \cdot \hbar & ; & \quad m = -I; \dots; I-1; I \end{aligned} \quad (2)$$

Dabei wird I als **Spinquantenzahl** und m als **magnetische Quantenzahl** bezeichnet.

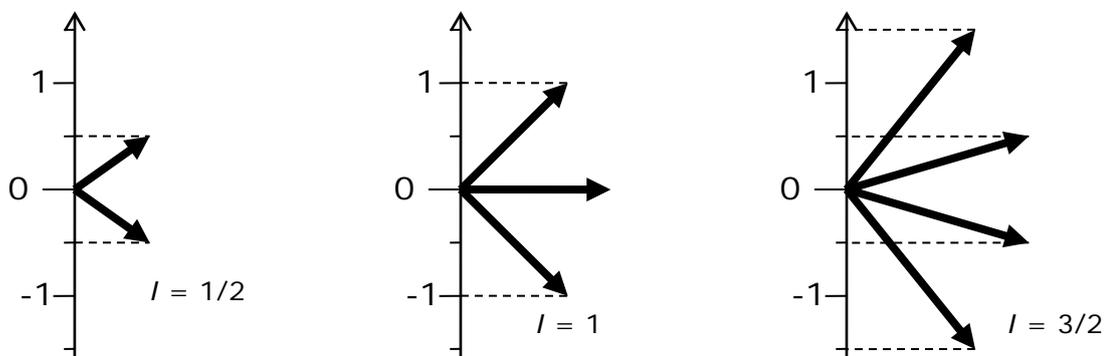


Abb. 1: Drehimpulsvektoren für verschiedene Quantenzahlen (in Einheiten von \hbar)

Wegen der durch Gleichung (1) beschriebenen Kopplung des Drehimpulses mit dem **magnetischen Moment** ist letztere Größe ebenfalls quantisiert! Dadurch ergibt sich der Einfluss der rein mechanischen Größe „Drehimpuls“ auf magnetische Wechselwirkungen.

Wenn man ein Magnetfeld $\vec{B}_0 \parallel z$ anlegt, wechselwirkt dieses mit den magnetischen Momenten. Letztere besitzen nunmehr eine orientierungsabhängige potentielle Energie der Größe

$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 \quad (3)$$

Infolge der $(2I+1)$ Möglichkeiten für μ_z ergeben sich ebenso viele Werte für die Energie und die ursprünglich (ohne Magnetfeld) **entarteten** Zustände spalten im Magnetfeld auf wie in Abb. 2 dargestellt. Also hat dies die Entstehung von **$(2I+1)$ Energieniveaus** zur Folge (auch Ursache des im optischen Spektrum beobachtbaren Zeeman-Effektes):

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma m \hbar B_0 \quad (4)$$

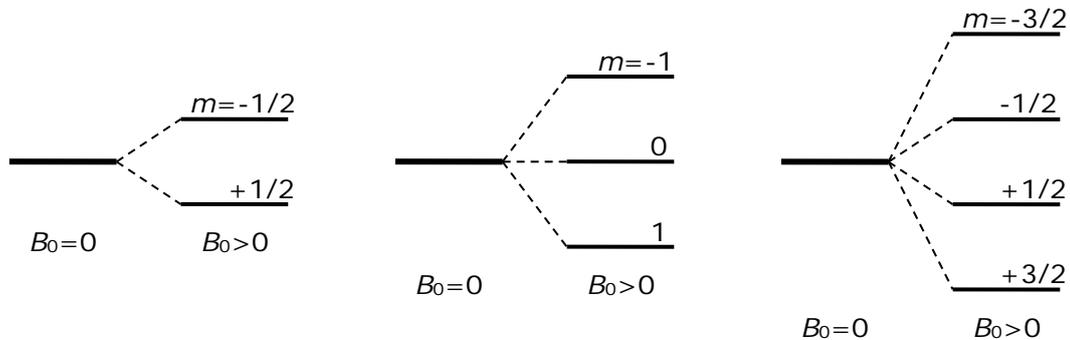


Abb. 2: Energieniveaus von Spins mit $I = 1/2, 1,$ and $3/2$ mit/ohne Magnetfeld B_0 .

Die Energiedifferenzen zwischen den benachbarten Niveaus m und $m \pm 1$

$$|\Delta E_{m,m\pm 1}| = \gamma \hbar B_0$$

sind verbunden mit der Übergangsfrequenz (Larmorfrequenz):

$$\omega_0 = \frac{|\Delta E_{m,m\pm 1}|}{\hbar} = \gamma B_0 \quad \text{bzw.} \quad f_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 \quad (\text{Larmor-Beziehung}) \quad (5)$$

Dies ist die zentrale Gleichung der Magnetischen Resonanz.

Bedeutung: Wenn ein System von Spins mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ einem Magnetfeld B_0 ausgesetzt ist, und wenn ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird, dessen Frequenz mit der Larmorfrequenz übereinstimmt, können Übergänge zwischen den entsprechenden Energieniveaus induziert werden.

Bei Übergängen in Richtung höherer Niveaus absorbiert das Spinsystem Energie, in der umgekehrten Richtung wird Energie emittiert. Wenn gleich viele Übergänge in beide Richtungen stattfinden, weil beide betrachteten Niveaus gleichstark besetzt sind (diesen Zustand bezeichnet man als Sättigung), kompensieren sich Absorption und Emission. Dann kann mit einem makroskopischen Instrument kein Signal empfangen werden. Je größer der **Besetzungszahlunterschied** ist, desto stärker erscheint die Absorption oder Emission einem makroskopischen Beobachter.

1.2 Klassische Betrachtung: Verhalten der Magnetisierung

Zusammengefasst: Das angelegte Magnetfeld dreht magnetische Dipole in eine Richtung parallel zum Feld. Da der magnetische Dipol mit dem Drehimpuls **gekoppelt** ist und somit die Drehung des Momentes mit einer Drehung der Rotationsachse verbunden ist, kommen mechanische Erscheinungen ins Spiel, die mit den **Kreiselgesetzen** beschrieben werden können – eine **Präzessionsbewegung** ist die Folge.

Nun im Einzelnen: Die **Magnetisierung** der Probe (Summe aller Dipolmomente $\vec{\mu}_n$ pro Volumen V) kann, da sie eine **makroskopische** Größe ist, mit Hilfe der klassischen Elektrodynamik behandelt werden:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_n \vec{\mu}_n = \frac{1}{V} \vec{\mu} \quad \text{mit} \quad \vec{\mu} = \sum_n \vec{\mu}_n \quad (\text{Gesamt-Dipolmoment})$$

Liegt die Magnetisierung nicht parallel zum Feld, tritt ein **Drehmoment**

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (6)$$

auf. Seine Richtung senkrecht zu \vec{B}_0 und zu \vec{M} beschreibt die Kraft, mit der die Magnetisierung in Feldrichtung gedreht wird.

Die resultierende Änderung des Drehimpulses \vec{P} wird durch die Gleichung

$$\vec{D} = \frac{d\vec{P}}{dt} \quad (7)$$

beschrieben. Ersetzen wir in Gleichung (7) \vec{D} nach Gleichung (6) und \vec{P} nach Gleichung (1) und dividieren beide Seiten durch V (um aus $\vec{\mu}$ die Magnetisierung \vec{M} zu erhalten), ergibt sich

$$\boxed{\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}_0]} \quad (8)$$

Diese Gleichung ist die **Bewegungsgleichung von \vec{M}** in einem ruhenden Bezugssystem („**Laborkoordinatensystem**“, **LKS**). Schreibt man sie komponentenweise auf, erhält man ein **gekoppeltes System** dreier Differentialgleichungen 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten, das nach Standardverfahren lösbar ist. Die Art der Bewegung von \vec{M} kann man jedoch auch mittels einer Transformation in ein **rotierendes Koordinatensystem** (**RKS**) erkennen. Dabei wird benutzt, dass zwischen den Zeitableitungen in beiden Systemen folgende allgemeine Relation besteht:

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{LKS}} = \left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{RKS}} + \vec{\omega} \times \vec{M} \quad (9)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit des RKS ist. Setzt man Gl. (9) in Gl. (8) ein, erhält man die **Bewegungsgleichung im RKS**:

$$\boxed{\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{RKS}} = \gamma \left[\vec{M} \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right]}$$

Daraus erkennt man folgende Bewegung von \vec{M} :

- Bezüglich eines RKS, das gerade so schnell rotiert, dass seine Winkelgeschwindigkeit der Larmor-Bedingung

$$\boxed{\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0}$$

genügt, bleibt \vec{M} unverändert (weil $d\vec{M}/dt = 0$)!

- Demzufolge führt die Magnetisierung im **LKS** eine **Präzessionsbewegung** um \vec{B}_0 mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega = \gamma B_0$ aus.

In dieser klassischen Betrachtungsweise erklärt man die beobachtete Resonanzabsorption als Folge der Übereinstimmung der Frequenz der eingestrahlten HF mit der Präzessionsfrequenz.

Das Entstehen der Präzession ist in Abb. 3 als Aufeinanderfolge von differentiellen Schritten dargestellt, den kontinuierlichen Verlauf zeigt Abb. 4.

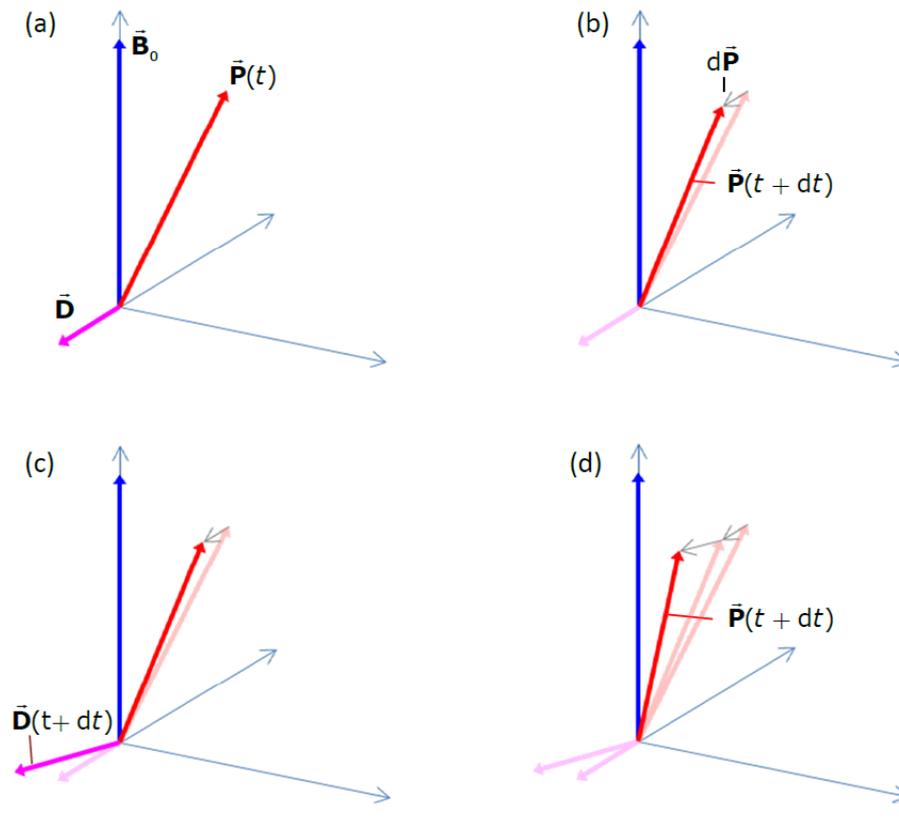


Abb. 3: Schrittweise Darstellung der Entstehung der Präzessionsbewegung:

(a) Ausgangszustand;

(b) Änderung des Drehimpulses gemäß $\vec{P}(t + dt) = \vec{P}(t) + \vec{D} \cdot dt$ (folgt aus Gl. (7));

(c) Schritt (b) bewirkt gemäß Gl. (6) ein geändertes Drehmoment;

(d) dieses hat wiederum eine Drehimpulsänderung zur Folge; usw.

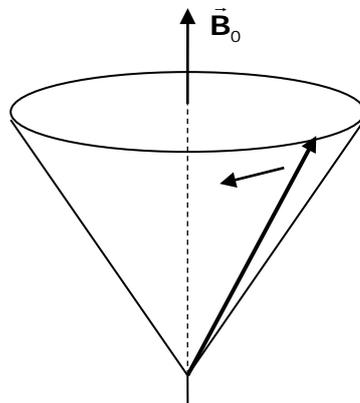
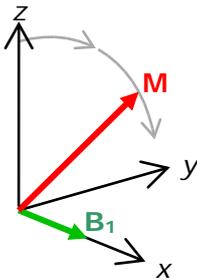


Abb. 4: Die Präzession verläuft in Wirklichkeit kontinuierlich.

1.3 Wirkung von HF-Impulsen

Für NMR-Experimente wird eine elektromagnetische Welle eingestrahlt. Wenn deren Frequenz gleich der Larmorfrequenz des Spinsystems ist, dann kann dadurch der Spin der Kerne gedreht werden. Man kann sich dies klassisch vorstellen, als entspreche deren Wirkung derjenigen eines im rotierenden Koordinatensystems quer zu \vec{B}_0 fixierten weiteren Magnetfeldes, das mit \vec{B}_1 bezeichnet wird und zu einer Neuausrichtung der Spinmomente führt.

Auswirkung auf die Magnetisierung: Präzession im RKS um B_1 !



Flip-Winkel: Lässt man das HF-Feld eine bestimmte Zeit einwirken, wird eine ursprünglich parallel zu B_0 orientierte Magnetisierung um einen bestimmten Winkel ausgelenkt; Winkelgeschwindigkeit: ω_1

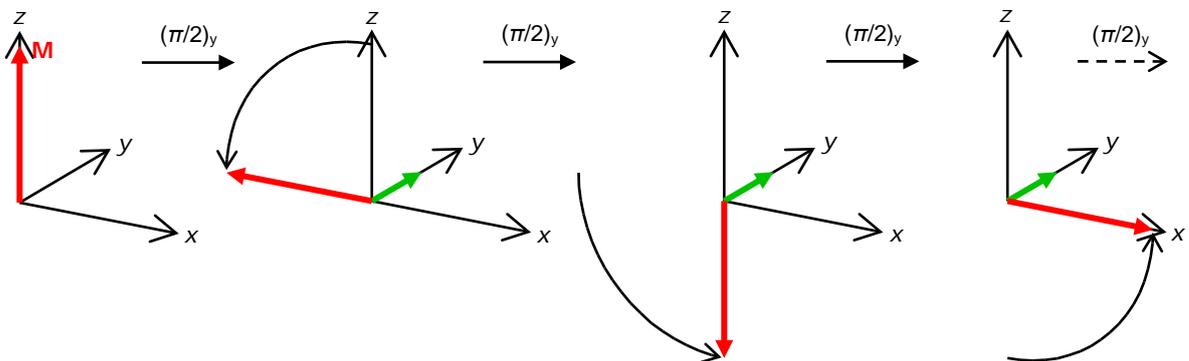
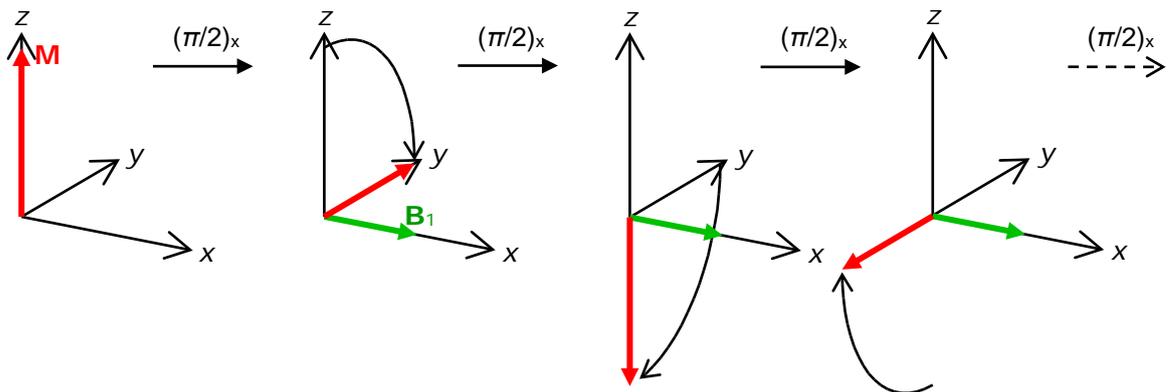
(Im LKS ergibt sich eine doppelte Präzessionsbewegung).

$$B_1 \rightarrow \omega_1 = \gamma B_1 \quad ; \quad f_1 = \frac{1}{2\pi} \gamma B_1$$

Oft benutzte Flipwinkel und zugehörige Impulslängen:

$\pi/2$ -Impuls: $t_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\gamma B_1}$; π -Impuls: $t_{\pi} = \frac{\pi}{\gamma B_1}$

Die Notation $(\pi/2)_x$ beinhaltet die Richtung der Rotationsachse als Index.



Analoge Darstellungen ergeben sich für die Impulse $(\pi/2)_{-x}$ und $(\pi/2)_{-y}$, deren Drehwirkung der von $(\pi/2)_x$ bzw. $(\pi/2)_y$ gerade entgegengesetzt ist.

1.4 Grundexperimente

cw-(continuous wave-)Verfahren:

Frequenz oder Feldstärke werden langsam verändert („sweep“) und die Stärke der Absorption wird registriert. Wenn man sich der Resonanz nähert, beobachtet man eine zunehmende Absorption von HF-Energie, was man an Hand der verringerten Amplitude des HF-Oszillators detektieren kann.

Hierbei ist zu beachten, dass die Form der Resonanzkurve durch die Führung des Experimentes beeinflusst wird. Ist nämlich die **Geschwindigkeit des sweep** zu hoch, interferiert das abklingende Resonanzsignal mit der eingestrahnten HF, und die Resonanz er-

scheint breiter bzw. an einer Seite mit einer Art abklingender Schwingung („Wiggles“) überlagert.

Fourierspektroskopie:

Das Spinsystem wird mit einem kurzen Impuls **breitbandig angeregt**, das Antwortsignal wird registriert und durch **Fouriertransformation** in das Spektrum überführt.

Entstehung des Antwortsignals: Durch einen $\pi/2$ -Impuls wird die Magnetisierung aus ihrem Gleichgewichtszustand (parallel zu \vec{B}_0) in die xy-Ebene geklappt. Die daraufhin einsetzende Präzession erzeugt in der Spule ein veränderliches Magnetfeld, das eine Spannung induziert („**freie Induktion**“). Dieses Signal besteht aus der Überlagerung der mit den einzelnen Larmorfrequenzen schwingenden Einzelsignale. Mittels **Fouriertransformation** können diese voneinander separiert werden; man erhält dadurch das gleiche Spektrum wie bei der cw-Methode.

Das **Abklingen** dieses Signals nennt man „Zerfall der freien Induktion“ oder **FID** (von engl. „free induction decay“); diese Bezeichnung wurde auch für das Signal selbst übernommen.

Der Vorteil der Fourierspektroskopie liegt in deren wesentlich **geringeren Zeitbedarf** (Sekunden statt Minuten pro Einzelsignal), was sich vor allem in der NMR dann auswirkt, wenn man zwecks Signalverbesserung eine große Anzahl von Einzelsignalen zu akkumulieren hat. Es kommt hinzu, dass die meisten modernen NMR-Experimente (z.B. zweidimensionale) im cw-Betrieb prinzipiell nicht möglich wären.

Zusammenhang zwischen Spektrum und Impulsantwort:

Es sei $S(\omega)$ das z.B. durch cw-Betrieb erhältliche Frequenzspektrum und $F(t)$ die registrierte Antwort des Spinsystems (free induction decay; FID) auf eine breitbandige Anregung. Dann ist $S(\omega)$ die **Fouriertransformierte** von $F(t)$:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Die Umkehrung der Berechnung der Antwort im Zeitraum aus dem Frequenzspektrum geschieht durch die **Inverse** Fouriertransformation:

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

Je kürzer der FID, desto breiter ist die Resonanzkurve.

Im ersten Teil werden zeitabhängige Signale aufgenommen, jedoch ohne sie der Fouriertransformation zu unterziehen. Die Fourierspektroskopie wird im zweiten Teil verwendet.

1.4 Relaxation

Wird die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt, strebt sie dieser anschließend wieder zu. Dieser Vorgang wird magnetische **Relaxation** genannt.

Die wichtigsten Arten sind:

- **Longitudinale** Relaxation oder **Spin-Gitter**-Relaxation: Wiederaufbau der longitudinalen Magnetisierung; Zeitkonstante T_1
- **Transversale** Relaxation oder **Spin-Spin**-Relaxation: Abbau der transversalen Komponente der Nichtgleichgewichts-Magnetisierung; Zeitkonstante T_2 .

Im einfachsten Fall verläuft die Relaxation exponentiell:

$$M_z = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]; \quad M_{\perp} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

In diesen Fällen genügt \vec{M} den **Blochschen Gleichungen**

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}; \quad \frac{dM_{x/y}}{dt} = -\frac{M_{x/y}}{T_2}$$

2. NMR

2.1 Spezielle Merkmale

Atomkerne, die zu unterschiedlichen Isotopen gehören, besitzen unterschiedliche gyromagnetische Verhältnisse, wodurch die **Resonanzfrequenzen** bei gleichem Feld sehr **unterschiedlich** sind, siehe nachfolgende Tabelle.

Ein besonderes Problem der NMR ist die geringe **Nachweisempfindlichkeit**: Die Signalintensität ist proportional zur Gleichgewichts-Besetzungszahldifferenz (s.o.). Letztere kann durch die **Boltzmann-Verteilung** beschrieben werden. Da die **Energiedifferenz** zwischen den im Magnetfeld aufgespaltenen Niveaus **sehr gering** ist, sind die Niveaus fast gleich besetzt. Je kleiner γ ist, desto geringer ist auch ΔE und desto kleiner die Signalintensität. (siehe Tabelle; „relative Empfindlichkeit“ bedeutet: Signalintensität bei gleicher Anzahl von Kernen, bezogen auf ^1H , dessen Empfindlichkeit gleich 1 gesetzt wurde).

Viele Isotope haben eine geringe **natürliche Häufigkeit**. Das führt dann zu einer weiteren Verringerung der Signalintensität. In der Tabelle ist das in der Spalte „absolute Empfindlichkeit“ dargestellt. Dem kann durch Isotopenanreicherung entgegengewirkt werden, was vor allem für die Isotope ^2H (Deuterium, auch ^2D), ^{13}C und ^{15}N gelegentlich getan wird.

Isotop	Spin	Resonanzfrequenz bei $B_0=2,35\text{T}$ in MHz	gyromagnetisches Verhältnis in $10^6 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$	relative Empfindlichkeit (gleiche Kernzahl)	natürliche Häufigkeit in %	absolute Empfindlichkeit (bei natürlicher Häufigkeit)
^1H	1/2	100,0	267,37	1	99,985	1
^2H	1	15,315	40,95	0,0097	0,015	$1,45 \cdot 10^{-6}$
^{12}C	0	-	-	-	98,9	-
^{13}C	1/2	25,144	67,23	0,016	1,1	$1,76 \cdot 10^{-4}$
^{14}N	1	7,224	19,31	0,001	99,6	$1,01 \cdot 10^{-3}$
^{15}N	1/2	10,133	27,09	0,001	0,37	$3,85 \cdot 10^{-6}$
^{16}O	0	-	-	-	99,963	-
^{17}O	5/2	13,557	36,25	0,02	0,037	$1,08 \cdot 10^{-5}$
^{19}F	1/2	94,077	251,53	0,83	100	0,83
^{23}Na	3/2	23,451	62,70	0,093	100	$9,25 \cdot 10^{-2}$
^{27}Al	5/2	26,057	69,67	0,21	100	0,21
^{29}Si	1/2	19,865	53,11	0,0078	4,7	$3,69 \cdot 10^{-4}$
^{31}P	1/2	40,481	108,23	0,066	100	$6,63 \cdot 10^{-2}$
^{35}Cl	3/2	9,798	26,20	0,0047	75,53	$3,55 \cdot 10^{-3}$
^{37}Cl	3/2	8,156	21,81	0,0027	24,47	$6,63 \cdot 10^{-4}$

Die vielfältige Anwendbarkeit der NMR beruht auf Spektrenparametern, die im Rahmen dieses Versuches nicht untersucht werden können. Hierzu gehören die **chemische Ver-**

schiebung und die skalare Spin-Spin-Kopplung. Diese und andere Parameter enthalten Informationen über die Molekülstruktur und eröffnen damit die Möglichkeit, detaillierte Strukturuntersuchungen in chemischer und physikalischer Hinsicht auszuführen.

2.2 Magnetfeldinhomogenitäten und Spin-Echo

Das Abklingen der transversalen Magnetisierung wurde oben als Ausdruck der transversalen Relaxation dargestellt. Jedoch können sehr geringe **Magnetfeldinhomogenitäten** (bereits dann, wenn sie über der Probe weniger als 1/100.000 des mittleren Feldes betragen) den **FID stark verkürzen**. Das ist damit erklärbar, dass dann keine einheitliche Larmorfrequenz mehr vorliegt. Ordnet man kleinen (aber noch makroskopischen) Volumenelementen Teilmagnetisierungen zu, stellt man fest, dass diese in der xy -Ebene auseinanderlaufen und ihre Summe betragsmäßig viel kleiner ist, als sie im Parallel-Falle wäre.

Dieses Auseinanderlaufen kann man durch einen **180°-Impuls**, der um τ gegenüber dem 90°-Impuls verzögert ist, rückgängig machen: Er spiegelt die Teilvektoren (z.B. an der x -Achse, wie in der Abbildung gezeigt). Wenn sie ihre Winkelgeschwindigkeit beibehalten, erreichen sie nach einer weiteren Zeit τ wieder die ursprüngliche Richtung. Somit liegen die Teilmagnetisierungen für einen kurzen Moment wieder parallel, und die Gesamtmagnetisierung hat fast wieder ihre ursprüngliche Größe. Dies wird **Spin-Echo** genannt. Verkürzt, und dies irreversibel, ist die Magnetisierung lediglich durch das Wirken der transversalen Relaxation.

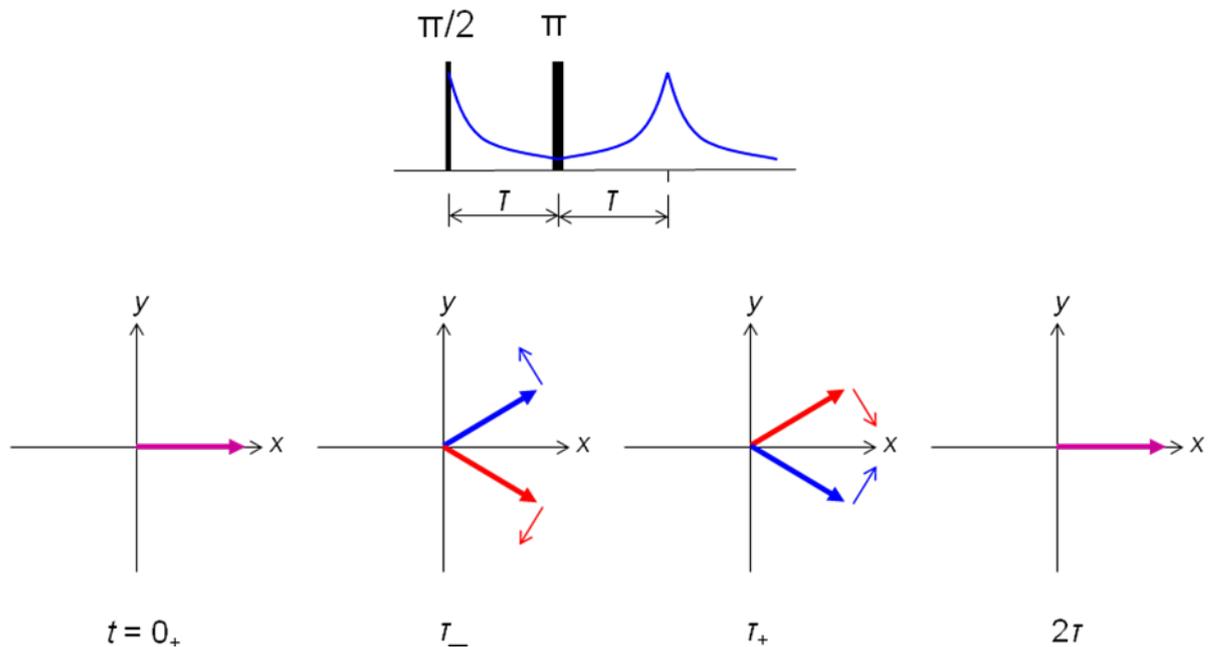


Abb. 5: Freie Induktion unter der Wirkung eines 90°-Impulses, gefolgt von Wartezeit τ mit anschließendem 180°-Impuls.

Oben: Das schon abgeklungene Signal verstärkt sich nochmals und erreicht nach Ablauf einer weiteren Wartezeit τ wieder ein Maximum, Spin-Echo genannt.

Unten: Erklärung als Refokussierungseffekt. Die Vielzahl der auseinanderlaufenden Teilmagnetisierungen ist hier durch einen roten und einen blauen Pfeil dargestellt. Kurz vor τ sind die Spins auseinandergelaufen. Nach Vertauschung durch den 180°-Impuls liegen beide – konstante Winkelgeschwindigkeit und Drehrichtung vorausgesetzt – nach der weiteren Zeit T nach dem 180° Puls wieder in x -Richtung.

2.3 Messung der Relaxationszeiten

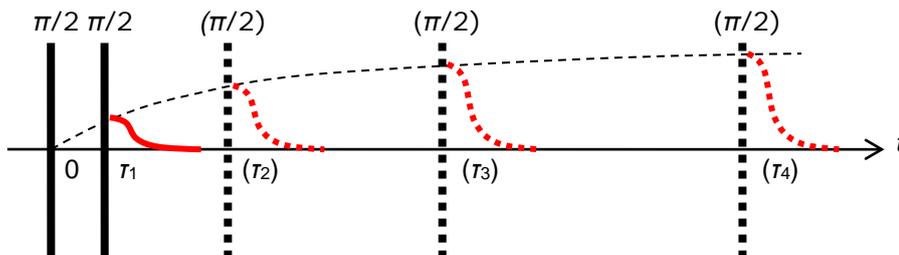
2.3.1 Longitudinale Relaxationszeit T_1

Methode der progressiven Sättigung

Hier werden fortlaufend 90° -Impulse im Abstand der Repetitionszeit eingestrahlt. Das Signal hat dann nur etwa die Höhe, die sich während t_{Rep} infolge longitudinaler Relaxation bereits wieder als z-Magnetisierung entwickelt hatte. Hieraus kann man eine Information über die Größenordnung von T_1 gewinnen. Genauere Werte erhält man mit:

Saturation recovery

$$(\pi/2) - \tau - (\pi/2) - \text{acq}$$



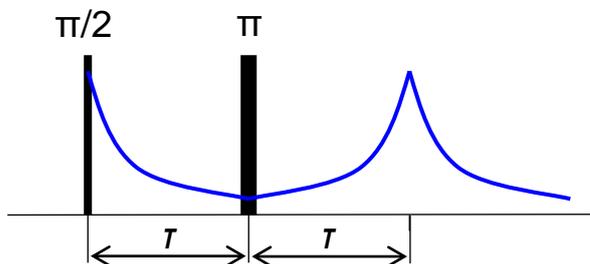
Die z-Magnetisierung wird durch einen $\pi/2$ -Impuls beseitigt und nach Ablauf der Zeit τ die bereits wieder aufgebaute Magnetisierung durch Umklappen in die xy-Ebene ausgemessen.

$$M(t) = M_0 \left(1 - \exp \left\{ -\frac{t}{T_1} \right\} \right)$$

2.3.2 Transversale Relaxationszeit T_2

Spin-Echo-Verfahren

$$(\pi/2) - \tau - (\pi) - \tau - \text{acq}$$



Das Spin-Echo baut sich wieder bis auf die Höhe auf, die das Signal bei alleinigem Wirken der Relaxationsprozesse haben würde. Das Ausmessen der Echohöhe in Abhängigkeit von τ liefert die Relaxationskurve. Diese genügt im Falle exponentieller Relaxation der Gleichung

$$M(t) = M(0) \exp \left(-\frac{t}{T_2} \right) \exp \left(-\frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3 \right)$$

Vorteil:

- B_0 -Inhomogenitäten ausgeschaltet

Nachteile:

- Relaxationsfunktion muß punktweise aufgenommen werden
- Selbstdiffusion kann die Ergebnisse verfälschen.

Verfahren nach Carr-Purcell (Meiboom-Gill)

$$\left[\frac{\pi}{2} - [\tau - (\pi) - \tau - \text{acq} -]_N \right]$$

Durch eine Serie von N π -Impulsen, die gegenüber dem signalerzeugenden $\pi/2$ -Impuls um $(2n-1)\tau$ verzögert sind ($n=1;2;\dots,N$), erzeugt man Echos zu den Zeitpunkten $2n\tau$.

Vorteile:

- Relaxationsfunktion in *einem* Experiment erhältlich
- Einfluss der Selbstdiffusion geringer:

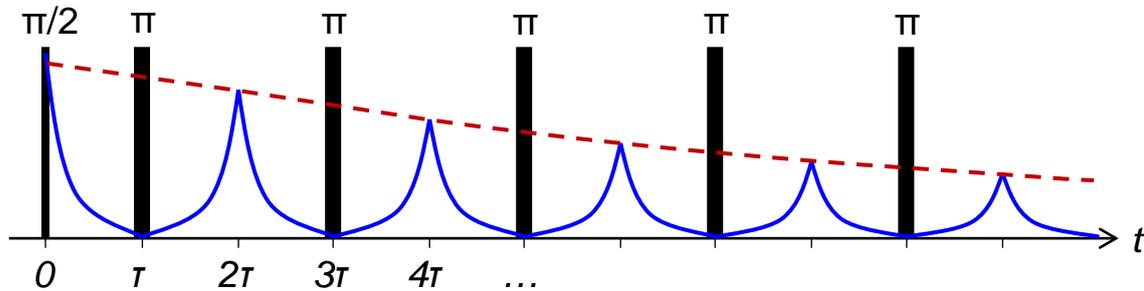


Abb. 6: Verfahren zur T_2 -Messung nach Carr-Purcell.

Rot gestrichelt: Abklingen der Magnetisierung, wenn allein die transversale Relaxation wirken würde

Blaue Linie: Die transversale Magnetisierung klingt zunächst schneller ab, verursacht durch Resonanzabweichungen, die in unserem Falle durch Magnetfeldinhomogenitäten verursacht sind. Durch fortlaufende π -Impulse wird eine Folge von Echos erzeugt, deren Maxima wieder den Zustand erreichen, der bei alleinigem Wirken der Relaxation zu beobachten wäre.

3. Kernspintomografie: Bildgebung mittels Kernresonanz

In der NMR-Spektroskopie wird meist Wert darauf gelegt, die Probe einem möglichst homogenen Magnetfeld auszusetzen. Anders ist dies, wenn man Bildgebung betreibt: Hier wird durch ein **ortsabhängiges Magnetfeld** eine Zuordnung der Signalkomponenten zu **bestimmten Positionen** im Raum vorgenommen.

Experimentell wird dies dadurch realisiert, dass durch Zusatzspulen – die **Gradientenspulen**, ausgeführt als Maxwell-Spulenpaar – ein möglichst linear ortsabhängiges Feld erzeugt wird:

$$B_0(z) = B_0(0) + G_z \cdot z \tag{10}$$

G_z ist der **Magnetfeldgradient** in z-Richtung.

Damit wird die **Larmorfrequenz ebenfalls ortsabhängig**:

$$\omega_0(z) = \omega_0(0) + \gamma G_z \cdot z \tag{11}$$

Natürlich können auch in x- bzw. y-Richtung Gradienten angelegt werden, was durch entsprechende Gleichungen beschrieben werden kann.

Zur weiteren Beschreibung zerlegen wir die Probe in kleine Volumenelemente (**Voxel**), in denen das Feld als näherungsweise konstant angenommen werden kann, die aber noch so groß sind, dass die jeweiligen Pixelmagnetisierungen klassisch betrachtet werden können.

Regt man das Spinsystem jetzt an, präzedieren die Magnetisierungen derjenigen Voxel mit einer gemeinsamen Frequenz, die sich jeweils in einer **Schicht senkrecht zur Gradientenrichtung** befinden. Das Gesamtsignal enthält also ein Frequenzgemisch aus den einzelnen Schichten; jede der Teilfrequenzen ist mit einer Intensität behaftet, die proportional zu der **in der Schicht enthaltenen Spins** ist.

Mit diesem einfachen Verfahren lässt sich also eine schichtselektive, eindimensionale Bildgebung erzielen. Um statt Schichten Pixel (2D) oder Voxel (3D) aufzulösen, müssen hingegen auch Gradienten in anderen Richtungen angelegt werden, was im Rahmen von komplizierteren Experimenten geschieht.

Details zur Versuchsdurchführung

Kernspintomograf

Der Kernspintomograf befindet sich links vom PC. Im Innern befindet sich ein Permanentmagnet für die Erzeugung des statischen Feldes sowie HF- und Gradientenspulen.

Wenn das Gerät eingeschaltet ist, wird die zugehörige **Software** „PD teach-m“ gestartet. Die verschiedenen **Experimente** (dort „Kurse“ genannt) lassen sich im rechten oberen Fenster einstellen, indem man die gewünschte Zeile durch einen Mausklick blau unterlegt. Je nach gewähltem Experiment erscheinen im darunterliegenden Fenster Parameter, die durch Schieberegler verändert werden können. Durch Klicken auf „Start“ oder „Stop“ lassen sich die Experimente starten bzw. anhalten.

Im ersten Aufgabenteil werden zeitabhängige Signale, die **FID's** (siehe 1.4), aufgenommen. Die auf dem Monitor sichtbaren Schwingungen haben jedoch nicht die der Larmorfrequenz von etwa 22 MHz entsprechende Periodendauer von ca. 45 ns. Das kommt daher, dass zwecks weiterer effektiver Signalverarbeitung im Gerät eine phasenempfindliche Gleichrichtung erfolgt. Das Ergebnis ist eine Schwingung, deren Einhüllende derjenigen des Roh-Signals gleich ist, deren Frequenz aber die **Differenz zwischen Spektrometerfrequenz und Lamorfrequenz** ist.

Bei einigen Experimenten sind drei Kurven sichtbar:

- Rot: **Realteil** (Phase gleich Phase des Roh-Signals);
- Braun: **Imaginärteil** (Phase ist die um 90° verschobene Phase des Rohsignals);
- Blau: **Amplitude** (gleich Wurzel aus quadriertem Realteil und quadriertem Imaginärteil)

Für den gesamten Versuch gilt, dass wegen der thermisch bedingten Drift des Feldes die Spektrometerfrequenz jeweils nach einigen Minuten nachjustiert werden muss!

Zu 1.1 Kalibrierung:

- ❖ Setzen Sie die **10-mm-Ölprobe** ein.
- ❖ **Frequenzeinstellung:** Experiment „**MR-Frequenz**“.

Nach dem Start sieht man anfangs meist noch kein Signal. Durch Verschieben des Reglers kann man jedoch den Bereich der Resonanz finden; für Feinjustierung: Kästchen „Grobeinstellung“ deaktivieren. Alternativ lässt sich der Regler auch mit den Pfeiltasten verschieben, wenn man zuvor auf den Regler klickt. Dazu ist aber wieder die Grobeinstellung empfehlenswert.

Die Resonanzbedingung ist erreicht, wenn die im Bild sichtbaren Oszillationen minimiert sind, die Differenzfrequenz also null ist.

- ❖ **Länge des HF-Impulses:** Experiment „**MR-Anregungswinkel**“.
- ❖ Die Impulslänge ist so einzustellen, dass sich ein 90°-Impuls ergibt. Im ersten Schritt wird die Länge grob bestimmt, indem der Schieberegler auf Signalmaximum gestellt wird. (Achtung: Auch 270°-, 450°- u.a. Impulse zeigen ein Signalmaximum!)
- ❖ **Wiederholzeit:** Experiment „**Repetitionszeit**“.
Führen Sie das FID-Experiment für Öl und Wasser bei verschiedenen Repetitionszeiten, von einigen Millisekunden bis 6 s. Erklären Sie den Unterschied in der FID-Amplitude zwischen den kurzen und langen Repetitionszeiten.

Zu 1.2 Spin-Echo:

Grundlagen: Abschnitt 2.2

Nutzen Sie dazu das gleichnamige Experiment. Setzen Sie die **10-mm-Ölprobe** ein.

- ❖ Stellen Sie die **Impulslängen** so ein, dass ein maximales Echo entsteht. Vergleichen Sie diese mit den Werten, die theoretisch eingestellt sein müssten.
- ❖ Ändern Sie den **Impulsabstand** (Regler „Echozeit“). Notieren und erklären Sie Ihre Beobachtungen bezüglich Echo-Zeitpunkt und Echo-Amplitude.

Zu 1.3 Messung der Relaxationszeiten:

Grundlagen: Abschnitte 1.4 und 2.3.

Führen Sie diese Experimente mit der **10-mm-Ölprobe** sowie mit der **10-mm-Wasserprobe** durch!

T_1 -Messung

Für eine genauere Bestimmung kann das *saturation-recovery*-Verfahren verwendet werden.

- ❖ Wählen Sie das Experiment „ **T_1 -Messung**“ aus.
- ❖ Die Relaxationskurve sollte mindestens ca. 15 bis 20 **Messpunkte** enthalten. Deren Anzahl legen Sie mit dem entsprechenden Regler fest.
- ❖ Der ebenfalls einzustellende **Zeitschritt** gibt an, um welchen Wert sich der Zeitabstand τ von Messung zu Messung erhöhen soll.
- ❖ Klicken Sie auf **Start**. Die Messungen laufen automatisch nacheinander ab; die Höhe des jeweiligen Signals erscheint als einzelner Messpunkt in der sich ergebenden Relaxationskurve.
- ❖ Damit der nachfolgende Fit gute Werte liefert, sollte die Kurve zum Ende hin schon deutlich in die Horizontale eingeschwenkt sein. Gegebenenfalls ist die Messung mit geänderten Parametern zu wiederholen.
- ❖ Bestimmen Sie T_1 durch die eingebaute **Fitprozedur**:

Ausführung des Fit

- Rechtsklick auf die Kurve, Auswahl **Auswertung -> Absolut**
- Auswahl der Fit-Routine (lins oben): **T1**
- Klicken auf **Kurve anpassen**
- Der Wert kann im Graphen abgelesen werden.

T_2 -Messung

Dafür wird hier das *Carr-Purcell*-Verfahren verwendet.

- ❖ Wählen Sie das Experiment „ **T_2 -Messung**“ aus.
- ❖ Stellen Sie unterschiedliche Werte für „Anzahl Echos“ und „Echozeit“ (entspricht τ) ein und vergleichen Sie die anschließend mit der Fitprozedur (Fitroutine: **T2**!) erhaltenen T_2 -Werte.

Zu 2.1 „Profil“

Die Ergebnisse werden im Folgenden wieder im Frequenzbereich angezeigt.

- ❖ Setzen Sie **zwei 5-mm-Proben (Wasser und Öl) nebeneinander** in das Gerät ein.
- ❖ Starten Sie das Experiment „**Profil**“ mit einer **Wiederholzeit** von etwa **1 s**.
- ❖ Verändern Sie nacheinander die **drei Gradienten**. Die Bezeichnungen x y z beziehen sich auf Richtungen, die durch das auf das Gerät aufgedruckte Koordinatensystem gegeben sind (beispielsweise – wenn auch ungewohnt – z-Richtung ho-

rizontal).

- ❖ **Drehen** Sie die Anordnung der Röhrchen um 90° und beobachten Sie erneut die entstehenden Spektren.

Zu 2.2 Zweidimensionale Bildgebung

- ❖ Verwenden Sie jetzt das Experiment „**2D Spin-Echo**“.
- ❖ Zunächst werden wieder die **beiden 5-mm-Proben** (Öl und Wasser) nebeneinander eingesetzt.
- ❖ Starten Sie das Experiment mit einer **Wiederholzeit** von etwa **0.5-1 s** und mit dem Zeitabstand zwischen Pulsen in Spin-Echo von etwa **3-5 ms**.
- ❖ Erklären Sie, warum das erhaltene Bild als „ **T_1 -gewichtet**“ bezeichnet werden kann.
- ❖ Nehmen Sie Bilder von allen **drei** möglichen **Schnittebenen** auf.
- ❖ Erzeugen Sie durch Variation des Parameters „Spinecho-Zeit“ ein **T_2 -gewichtetes Bild** (eine Schnittebene für dieses Experiment ist ausreichend).
- ❖ Setzen Sie nun die **Strukturprobe** ein und nehmen Sie Bilder in allen drei Schnittebenen auf.