

# Earths-Field-NMR Remote

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum at University of Constance

Authors: Philipp Gebauer, Simon Keegan and Marc Neumann

Tutors: Narinder Narinder and Matthias Falk

Execution on 9th and 27th of July 2020

## Abstract

The aim of this report is to show the principals of an EFNMR measurement and to discuss its results.

The first part of the experiment is about the basic principal of an EFNMR measurement. Therefore the noise level is taken into account and is identified to be  $7.5 \mu\text{V}$  for our setup. In order to tune the circuit to the lamor frequency of hydrogen at  $1841.4 \text{ Hz}$ , the LCR circuit in the  $B_1$  coil has to have a capacity of  $13.8 \text{ nF}$ . To obtain a sharp peak in the spectrum of the measured hydrogen signal the system was tuned to following values: shimming values  $x = 10.11 \text{ mA}$ ,  $y = 20.88 \text{ mA}$ ,  $z = -20.07 \text{ mA}$ ;  $B_1$  pulse duration  $1.35 \text{ ms}$ ; capacity  $13.8 \text{ nF}$ . The relaxation time measurements in the polarizing field results in values for  $T_{1,p}$  of  $2912.8800(48) \text{ ms}$ . The relaxation time measurements in the earths magnetic field results in values for  $T_{1,e}$  of  $2753.0500(12) \text{ ms}$ . The measurements of  $T_2$  results in values of  $2691(12) \text{ ms}$  with single *Hahn* echos and  $2317.76000(62) \text{ ms}$  with the use of 30 echos in a CPMG.

One of the second part of the experiment deals about the magnetic resonance imaging method and to get a deeper understanding how MRI works. Therefore pictures of the phantom were taken in 1D and 2D to characterize it and to analyse the content. Another aim in this second part of the experiment is to determine the value for the diffusion coefficient with the PGSE measurement method. With this method, the diffusion coefficient in this experiment determine a value of  $3.11(26) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  hier noch was zum zweiten teil schreiben!

All authors have worked equally on all parts of this report and used no other sources than listed in the bibliography.

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Setup</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Part I – Basics</b>	<b>3</b>
3.1	Noise measurement . . . . .	3
3.2	Coil Analysis . . . . .	5
3.3	Optimization and Characterisation of FID in water sample . . . . .	8
3.4	Longitudinal relaxation measurements T1 . . . . .	13
3.5	Hahn echo . . . . .	16
3.6	Multiple echo sequences . . . . .	19
3.7	Transversal relaxation measurements . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Teil II – Anwendung</b>	<b>23</b>
4.1	<span style="color: red;">ToDo!</span> Relaxationskontrast . . . . .	23
4.2	1D MRI . . . . .	30
4.3	2D MRI . . . . .	35
4.4	J-Kopplung zur chemischen Strukturanalyse . . . . .	45
<b>5</b>	<b>PGSE-Diffusionskoeffizient</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Error discussion and conclusion</b>	<b>50</b>
	<b>Attachments</b>	<b>54</b>

## 1 Introduction

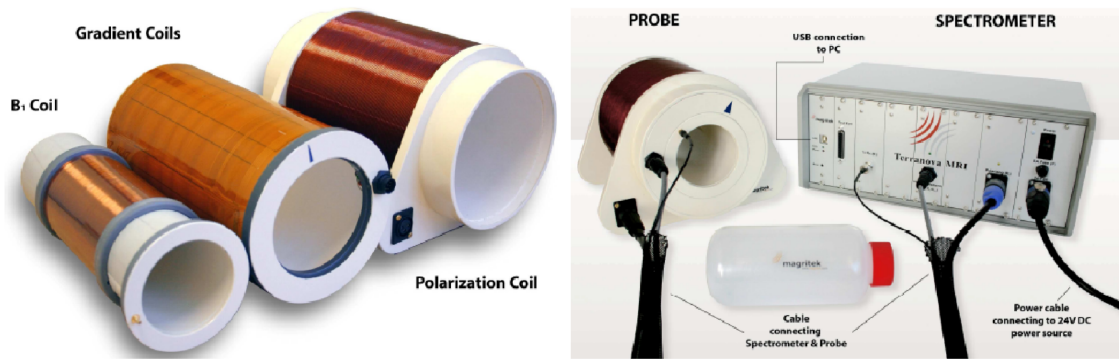
Earth's field nuclear magnetic resonance is a widely used method in the quality management or in medical technology to gain knowledge about the structure of materials. Therefore the magnetic moment of spins is taken into account.

Due to the external magnetic field of the earth  $B_0$  (sometimes referred to as  $B_e$ ) the spins of hydrogen (spin quantum number:  $I = \frac{1}{2}$ ) align either parallel or antiparallel to this magnetic field. Using the BOLTZMANN statistics it can be calculated, whether the spins are aligned parallel or antiparallel. Therefore the information about the temperature and the surrounding magnetic field  $B_0$  is necessary. Each spin precesses around the surrounding magnetic field  $B_0$  (along z-axis), most of the time in the spin up direction because it is energetically more favorable. This precession evokes a component of the spins in the transversal plane. However, since the phase of the precession is random the net magnetization is aligned along the z-axis. By changing the properties of the surrounding magnetic field, the bulk magnetization vector can be manipulated. In order to do so an alternating electro magnetic field pulse is applied. The frequency of this magnetic field ( $B_1$ ) is in the radio frequency (RF) magnitude for large  $B_0$  and for low  $B_0$  it is in the ultra low frequency (ULF). Since we use the earth's magnetic field  $B_e$  for our measurements, the frequency is in the ULF magnitude. When the frequency of this magnetic field pulse is chosen right at the Larmor frequency of the sample, the transitions between the energy levels of spin up and down are more likely to happen and therefore a phase coherence of the spins occurs. The applied pulse results in changing the spins direction by a tipping angle  $\Theta$  from the vertical to the transversal plane. The precession of the spins can be measured in the transversal plane by a coil ( $B_1$  coil) which is aligned orthogonal to the earth's magnetic field. The  $B_1$  coil is therefore the exciting and detecting coil and therefore the heart of our measurements.

The first part of this experiment is about the basics of ENMR. At first we have a look at the noise that is dependent on surrounding metal objects. Then we analyse the  $B_1$  coil by changing the capacity of the LCR circuit. The next step is the optimization and characterization of a free induction decay (FID) of a water sample. The aim of this chapter is to measure a sharp peak at the Larmor frequency of the hydrogen in the water. When this is done the longitudinal relaxation time  $T_1$  and the transversal relaxation time  $T_2$  are measured and discussed. **hier noch was zum zweiten teil schreiben!**

## 2 Setup

This chapter is about the setup of this experiment. To understand which part of the experiment has what use, it is necessary to have a look at the components of the setup. Figure 2.1 shows the different coils which are necessary for the EFNMR measurement. The inner coil  $B_1$  is the excitation and collection coil which is described in the previous chapter. The outer coil is used to prepolarize the sample. This is necessary to obtain a strong signal. By applying a strong magnetic field, all spins align in the direction of the prepolarising pulse and provide a bulk polarised nuclear magnetization across the sample. The middle coil is called the gradient coil. This coil erases the inhomogeneous magnetic field which always occurs for different uncertainty reasons. This coil is also used for the 2D imaging of the probe by adjusting the components of the magnetic field. The z-axis of the whole setup of coils has to be aligned parallel to the earth's magnetic field. Therefore a compass can be used to adjust the position. Via the computer program *Prospa* and the spectrometer, the currents of the coil can be adjusted and the induced signals can be measured.



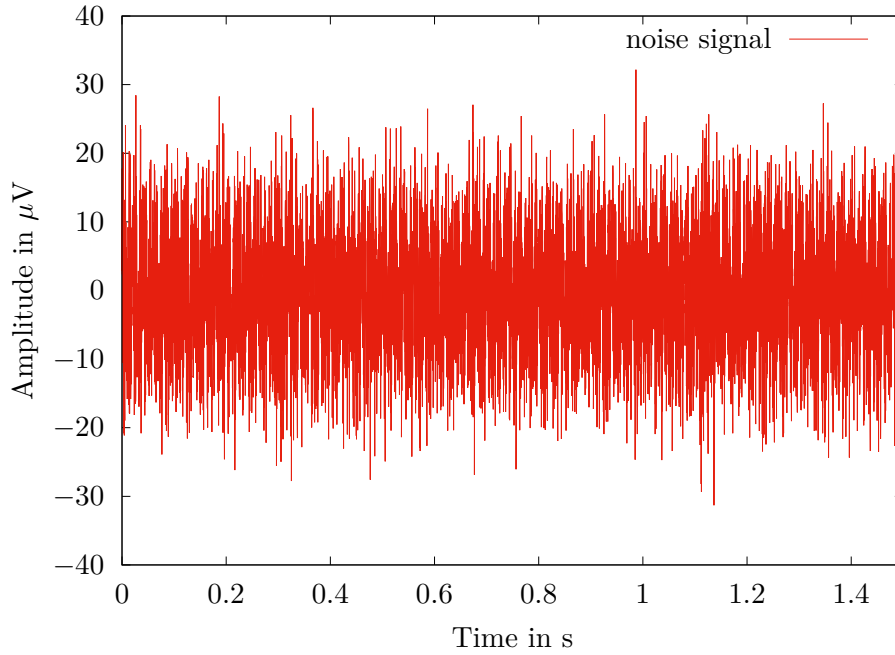
**Figure 2.1:** Setup of the *Terranova-MRI EFNMR*. On the left-hand side the coils  $B_1$  (excitation and collection coil), gradient coil (homogeneous magnetic field and 2D scanning coil) and the prepolarising coil  $B_p$  are displayed. The right-hand side shows the water sample which has been used and the spectrometer which adjusts the necessary signals to the coils. [Mor01]

## 3 Part I – Basics

This part of the report discusses all the measurements made on the first day of the experiment and their analysis. The focus is therefore on the basics of this whole experiment. Those include a noise measurement, a basic analysis of the used coils, elementary characterizations of a water sample and tuning the setup on this, an analysis of the longitudinal and transversal relaxation times  $T_1$  and  $T_2$  respectively as well as the principle of HAHN echos and different possible applications of it.

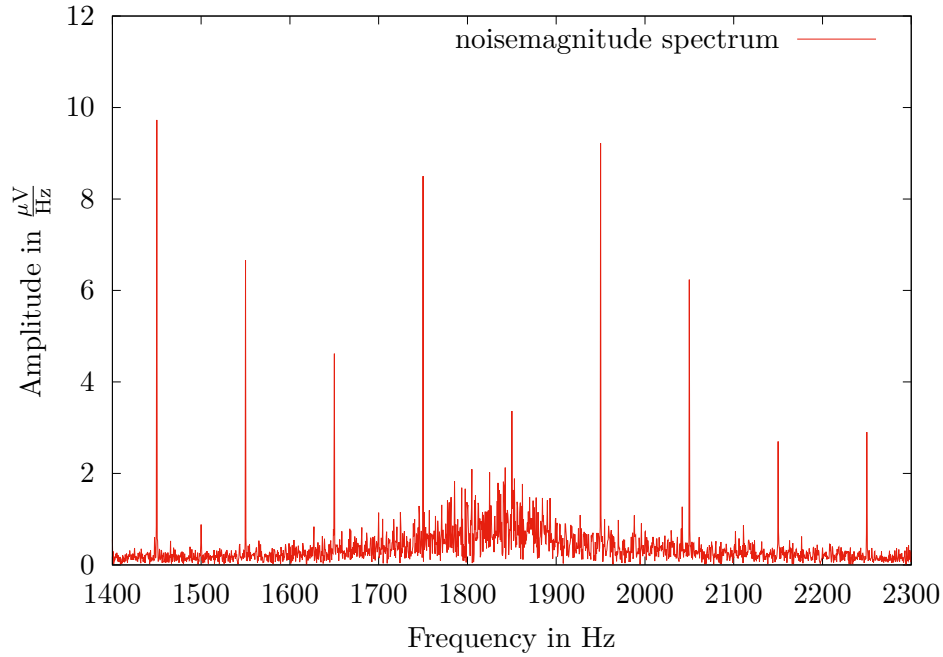
### 3.1 Noise measurement

The first step in the EFNMR Remote experiment is to measure the external noise. The external noise depends on the location where the setup is placed, the orientation of the probe and on surrounding metal objects e.g. a metal desk. To detect this external noise, a measurement without an NMR signal is provided. The time domain noise signal is shown in figure 3.1. It is clearly visible that the noise is centered around  $0\text{ }\mu\text{V}$ . To gain knowledge about the noise level, the computer calculates the root-mean-square (RMS). This means that it calculates the square of each data point, then sums up all the squared values, calculates the average and then applies a square root. With this method the noise level can be calculated. In this case it has a value of  $7.5\text{ }\mu\text{V}$ . This is of an acceptable magnitude because any value below  $10\text{ }\mu\text{V}$  is good enough to provide meaningful NMR data.



**Figure 3.1:** Noise signal taken by the  $B_1$  coil. The noise value of this signal is  $7.5 \mu V$ .

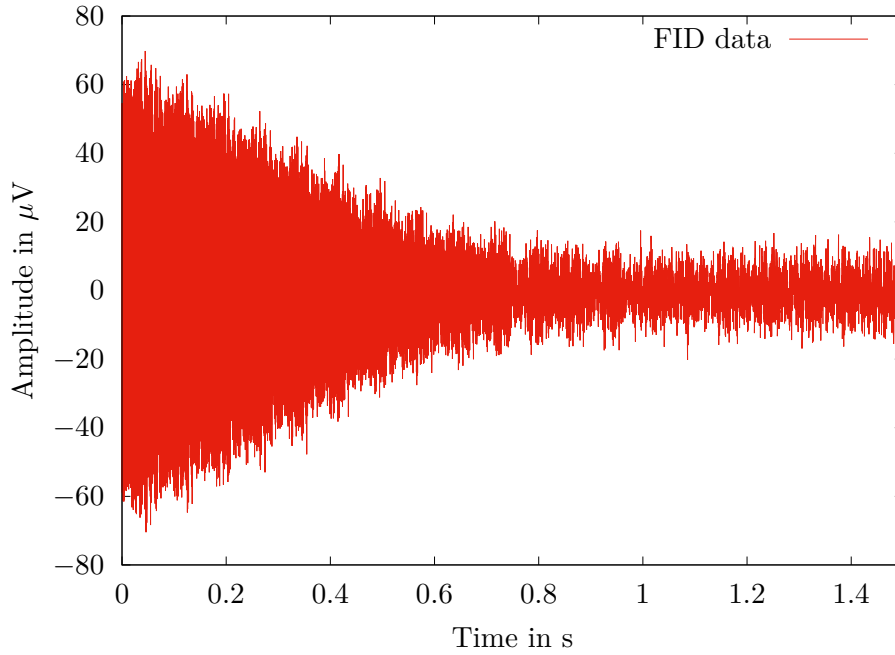
Figure 3.2 shows the frequency domain noise. This means that the time domain is fourier transformed into the frequency domain. This method is one of the basic principles used in this experiment to make research about the properties of the measured signals. The frequency domain noise shows very specific sharp peaks every 50 Hz interval. To be more precise the peaks in the middle of every hundred Hz step are way higher than those at 1400 Hz, 1500 Hz and so on. This results from the frequency in the power grid which is 50 Hz in Germany and can also be affiliated to the electrical noise of a surrounding fluorescent light or the CRT computer monitor. Unfortunately the remote camera program of the computer did not work and therefore it is not clear if there was a fluorescent light in the room. Even though the noise peaks in the frequency domain figure 3.2 indicate that there could be a fluorescent light source in the room. Despite all sharp peaks, there is also a slight increase of the amplitude around  $185(10) \cdot 10^1 \frac{\mu V}{Hz}$  visible. This is explicable by the resonance frequency of the instrument and its sensitivity around the larmor frequency (1841.4 Hz for water in Germany in July 2020). All our following measurements will be done nearby the larmor frequency. That is the reason why the instrument sensitivity is sharpend around this value.



**Figure 3.2:** Fourier transformed noise signal of the previous figure 3.1. Strong peaks every 50 Hz correspond to the frequency of the power grid in Germany and to electrical noise of a surrounding fluorescent light or the CRT computer monitor. The slight increase of the amplitude around  $185(10) \cdot 10^1 \frac{\mu\text{V}}{\text{Hz}}$  is explicable by the resonance frequency of instrument and its sensitivity around the larmor frequency (1841.4 Hz for water in Germany in July 2020).

### 3.2 Coil Analysis

Now knowing that we have an acceptable noise value of less than  $10 \mu\text{V}$ , we can analyse the coil. In order to do so we explain the general approach of NMR signals first. To measure a NMR signal a pulse and collect measurement has to be done. Therefore the  $B_1$  coil (transmit and collect coil) has to apply a pulse. This pulse changes the spins direction out of its thermal equilibrium (along z-axes, due to the earths magnetic field  $B_e$ ) into a direction with a component in the transversal plain. Therefore the  $B_1$  coil collects a signal because it is aligned orthogonal to  $B_e$ . The transmit and collect procedure is based on FARADAY's law of induction. Figure 3.3 exemplary shows such a pulse and collect signal by the  $B_1$  coil. Every following measurement in this report is based on the procedure of pulse and collect.



**Figure 3.3:** Example signal for a pulse and collect signal made by the  $B_1$  coil. The example signal is taken from a FID signal.

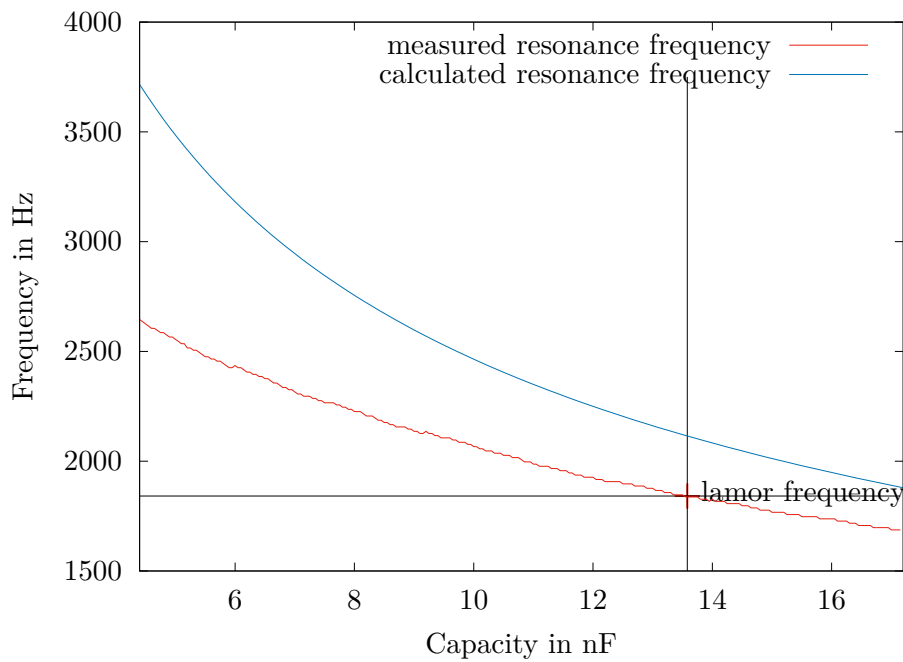
Due to the fact that the  $B_1$  coil is a tuned LCR circuit a resonance frequency exists, which can be calculated by the following formula:

$$\omega_{calc} = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}} . \quad (3.1)$$

In order to analyse the  $B_1$  coil the resonance frequency, depending on the capacity, is measured. Therefore the  $B_1$  coil transmits a signal. Due to this signal the response of the coil can be measured. This signal is then fourier transformed and the resonance frequency can be deduced from the frequency domain (maximum in the frequency domain). This procedure is repeated automatically by the computer programm *Prospa* for different capacities. By changing the capacity we can examine the best capacity in dependence of the larmor frequency. Figure 3.4 shows the measured and theoretically calculated resonance frequency (equation (3.1);  $L = 0.417$  H) in dependence of the capacity. The horizontal line represents the larmor frequency of 1841.4 Hz for hydrogen in Germany in July 2020. To gain this value the vertical component of the earths magnetic field (43 248.8 nT [Adm]) is multiplied by the gyromagnetic ratio  $42.577 \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$  [Adm]. The vertical line represents the correct capacity we should use for our measurement, due to the resonance frequency of



the larmor frequency. In this case the correct capacity is 13.8 nF. Corresponding to the calculated resonance frequency the correct capacity would be 17.9 nF. It is not deniable that the measured curve is not parallel to the measured resonance frequency. This probably has its cause in the not fixed inductance  $L$ . Due to heating of the coil  $L$  might change a little by increasing capacity and thus the calculated curve does not fit to the measured one. Another reason for the different calculated curve is that we used real coils and those have parasite resistances and also built-in capacities. This built-in capacity is not taken into account in the formula (3.1) and therefore the calculated curve might be not correct. Since the calculated curve does not fit to the measured one, the calculated value for the capacity is not taken into account.



**Figure 3.4:** This figure shows the measured and calculated resonance frequencies for different capacities. The marked cross represents the larmor frequency of 1841.4 Hz for hydrogen in Germany in July 2020.

### 3.3 Optimization and Characterisation of FID in water sample

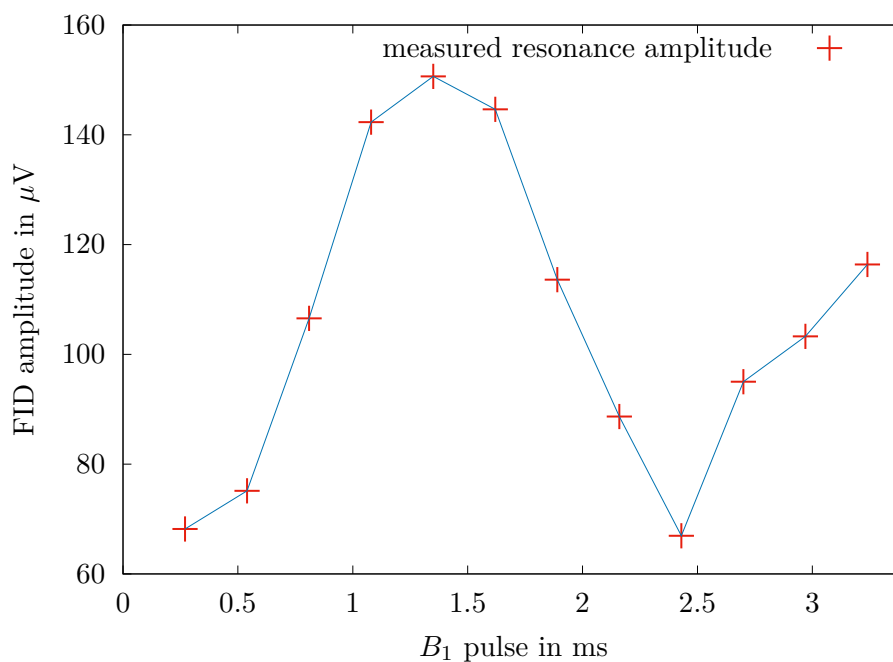
One of the main goals of this experiment is to measure a good FID of the water sample. In order to do so we first have to optimize our FID signal of the water probe.

At first the inhomogeneity of the magnetic field has to be cancelled. The process to make the magnetic field more homogeneous is to *autoshim* the components of the gradient coil. The computer program does this automatically. So it de-shims the system step by step and checks if the output maximizes or minimizes. By checking many different combinations it finds the best shimming values for the gradient coil. In our case they are:

$$\begin{aligned}x &= 10.11 \text{ mA} \\y &= 20.88 \text{ mA} \\z &= -20.07 \text{ mA} .\end{aligned}$$

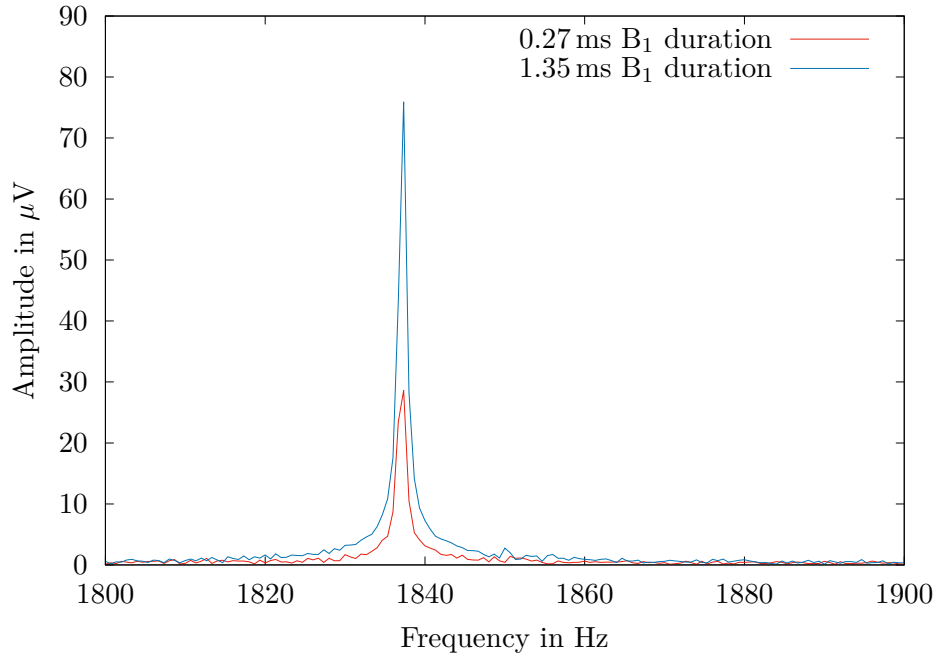
That means with those shimming values the magnetic field in the setup is as homogeneous as possible.

The second optimization step is to change the  $B_1$  pulse duration. The longer the pulse duration is, the larger is the angle of the flipping spins and thus the signal will get stronger (only for flipping angles up to  $90^\circ$ ). The best signal is obtained for a flipping angle of  $90^\circ$  because with this angle the spins only have a component in the transversal plane and therefore the signal is maximized. If the pulse duration is too long, then the flipping angle is larger than  $90^\circ$  and the spins get a horizontal component again and the signal will decrease again. When a flipping angle of  $180^\circ$  is reached the signal will be at its minimum. Afterwards the signal will rise again because of the increasing horizontal component. Figure 3.5 shows this issue. The maximum at a pulse duration of 1.35 ms is clearly visible. This means that after applying a  $B_1$  pulse with a duration of 1.35 ms the spins are in the transversal plane and therefore the best signal is obtained.



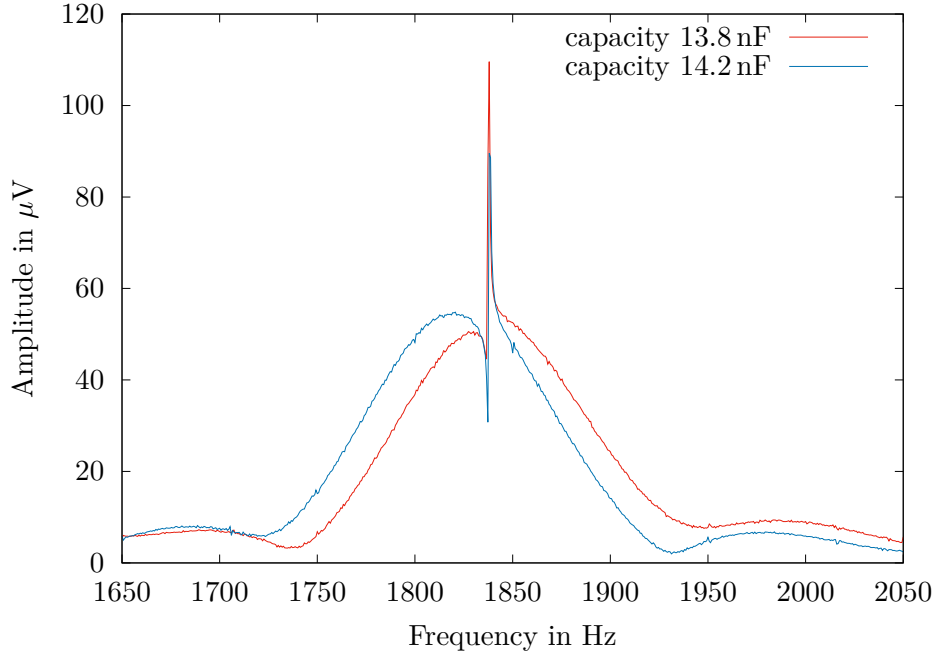
**Figure 3.5:** This figure shows which impact the  $B_1$  pulse duration has on the amplitude of the FID. It is clearly visible that the duration has a maximum at 1.35 ms which is the duration for a  $90^\circ$  pulse.

Figure 3.6 exemplary shows the correlation of the  $B_1$  pulse duration and the signal which the coil detects. It is clearly visible that the amplitude is higher for a pulse duration of 1.35 ms than for a pulse duration of 0.27 ms. The signal that was taken for the pulse duration of 0.27 ms is at the minimum of the figure 3.5 and therefore it is correct that the amplitude of the spectrum with the pulse duration of 1.35 ms is higher.



**Figure 3.6:** Example spectrum for two different  $B_1$  pulse durations. The peak which is higher corresponds to the 1.35 ms duration pulse and represents the  $90^\circ$  pulse. This peak is high because at this duration most of the spins are in the transversal plane and therefore the amplitude is at its maximum.

Now that the  $B_1$  pulse duration is also optimized, we can have a closer look at the capacity of the LCR circuit of the  $B_1$  coil again. First it is necessary to know that the  $B_1$  pulse is applied by a *rectangular* function and the fourier transform of a *rectangular* function is a *sinc* function. Therefore the fourier transformed spectrum of the  $B_1$  pulse signal is a *sinc* function. When we measure the signal shortly (acquisition delay: 2 ms) after the  $90^\circ$  pulse, there should be a *sinc* function visible and indeed this is what we obtained (figure 3.7). In figure 3.7 there is also a really sharp peak visible. This is referred to the hydrogen signal. The hydrogen signal is independent of the applied capacity, but the  $B_1$  pulse is, because the capacity changes the properties of the LCR-circuit, of the  $B_1$  coil. The best capacity is adjusted when the hydrogen signal is located in the middle of the *sinc* function because then the LCR-circuit is tuned to the larmor frequency of the hydrogen signal. This is also visible by the amplitude of the spectrum in figure 3.7. The amplitude of the spectrum which was observed for a capacity of 13.8 nF is higher than for the amplitude of the spectrum which was observed for a capacity of 14.2 nF. As already explained before in chapter 3.2 the capacity of 13.8 nF is indeed the best capacity in order to observe a maximized spectrum.



**Figure 3.7:** This figure shows the impact of the capacity in the LCR circuit of the  $B_1$  coil. The *sinc* function comes from the fourier transformed  $B_1$  pulse, which is rectangular. The peak at 1837.27(5) Hz is due to the the hydrogen signal.

Now that the FID signal is optimized best we can start to characterize it. Therefore we measure a FID with a acquisition delay of 25 ms because after this delay there are no effects from the rectangular applied  $B_1$  pulse anymore (no *sinc* function in the spectrum). Figure 3.8 shows the observed spectrum and two different fit possibilities.

One option to fit a peak in a spectrum is by applying a VOIGT profile ( $V(x; \sigma, \gamma)$ ). This function is a convolution of the CAUCHY-LORENTZ and GAUSSIAN distribution and is described by the following formula:

$$V(x; \sigma, \gamma) = (G \star L)(x) = \int G(\tau) L(x - \tau) d\tau \quad (3.2)$$

$$G(x; \sigma) = \frac{\exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (3.3)$$

$$L(x; \gamma) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)} . \quad (3.4)$$

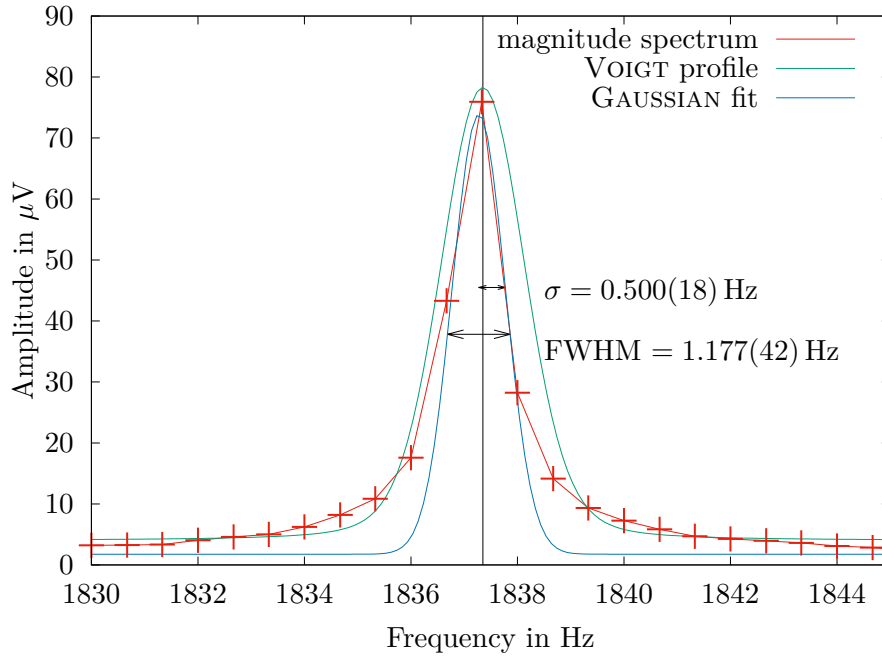
The standard deviation is represented by  $\sigma$ ,  $\gamma$  specifies the half of the peak width at half height from the LORENTZ distribution and  $x$  is the shift from the line center. In figure 3.8 the VOIGT profile (green) is fitted to the measured spectrum (red). The problem

of this fit is that it is not as sharp as the measured data. This might be due to the fact that the measured spectrum does not have many data points especially around the maximum. Therefore the peak is really sharp and a correct fit with the VOIGT profile is rather difficult. Therefore a second fit function has been applied. This time only the GAUSSIAN distribution was used. This fit function is better to calculate the width of the peak, due to the fact that it is easier to fit it to this narrow peak. The full width of the peak at half maximum (FWHM) is calculated by the applied GAUSSIAN fit and is quantified as 1.177(42) Hz.

The amplitude of the peak is 73.85  $\mu\text{V}$  according to the GAUSSIAN fit and is in comparison to the amplitude of the noise measurement (magnitude 1) in figure 3.2 rather high. The signal to noise ratio at this point is 47.57. To calculate this value the amplitude at 1837.27 Hz (center of the peak) in figure 3.8 is divided by the value of the amplitude at the same frequency in figure 3.2. That value clearly shows that the peak must arise from the hydrogen signal and is barely disturbed by any noise.

The width of the measured hydrogen peak at half height (FWHM) is 1.177(42) Hz and hence really sharp. An even better value can only be achieved by tuning the setup even more. To show the physical properties, this value is though of a really good size.

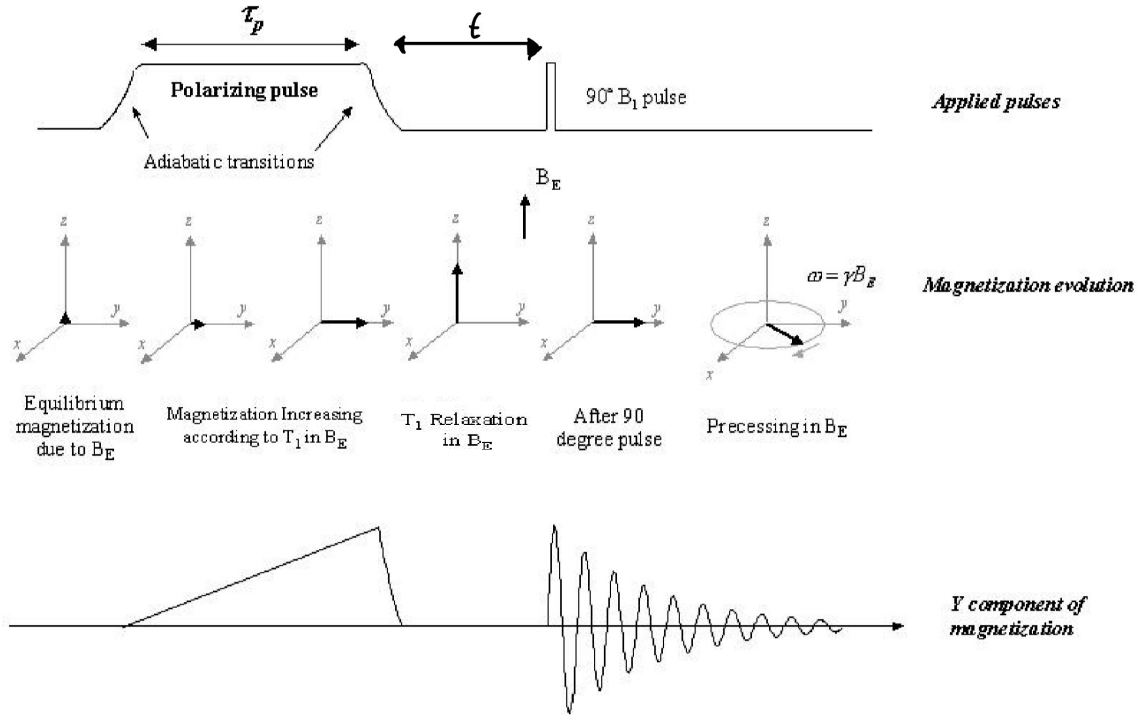
The disadvantage of the GAUSSIAN fit is that the area under the curve does not equal the measured one, especially around 1836 Hz and 1839 Hz. Therefore the discussion of the integral under the measured curve will just be qualitative and will be done in chapter 3.5. It is also possible to take a measurement of the imaginary signal of the peak in figure 3.8. Unfortunately we did not save this data. Because of that we explain what we should see and what it means. The imaginary component describes the dispersion spectrum. The spectrum then has to look like a hyperbolic function with the pole exactly at 1837.27 Hz (center of the peak). Since it is no real hyperbolic function there exist values at the pole. Those values are aligned in a vertical line.



**Figure 3.8:** This figure shows the measured hydrogen signal after an acquisition delay of 25 ms and two possible ways to fit the peak. Due to a very short frequency range the peak looks very wide. Indeed it is actually very sharp. To fit the peak a VOIGT profile and GAUSSIAN fit is used.

### 3.4 Longitudinal relaxation measurements $T_1$

There exist two possibilities to measure the longitudinal spin lattice relaxation. First we want to have a closer look at the measurement via  $\tau_p$  (polarizing pulse duration). Therefore the computer program *Prospa* applies a polarizing pulse orthogonal to the earth's magnetic field. Due to this polarizing pulse the spins align in the transversal plane and form a bulk magnetization. By time the magnetization becomes stronger because of this the signal becomes stronger. This relation is visualized in the figure 3.9.



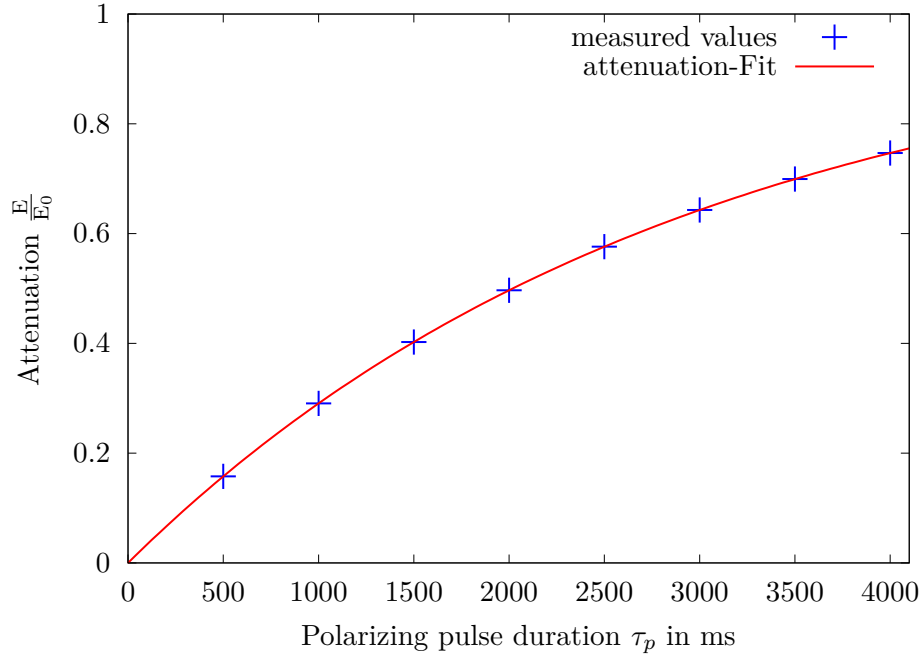
**Figure 3.9:** Sketch to show how  $T_1$  can be measured. One way is by changing the polarizing pulse duration  $\tau_p$  and the other way is by varying the time between the polarizing pulse and the  $90^\circ$  pulse. [Mor01]

Due to the increasing magnetization it is possible to calculate the  $T_{1,p}$  relaxation. In order to do so the magnetization time is increased step by step from 500 ms to 4500 ms with an increment of 500 ms and in each configuration the signals maximum is obtained from the fourier transformed spectrum. Figure 3.10 shows the attenuation of the signals normalized to the maximum peak  $E_0$ . The underlying idea is that by applying a fit function as following:

$$S(x) = S_0 \cdot \left[ 1 - \exp\left(\frac{-x}{T_{1,p}}\right) \right] , \quad (3.5)$$

it is possible to calculate the relaxation time  $T_{1,p}$ . The exponential decay is a result of the loss of phase coherence between the spins and will be used for every measurement of spin relaxation. In this case  $T_{1,p}$  is found to count as 2912.8800(48) ms.





**Figure 3.10:**  $T_{1,p}$  measurement by varying  $\tau_p$  and observing how the attenuation  $\frac{E}{E_0}$  evolves. The provided exponential fit results in a value for  $T_{1,p}$  of 2912.8800(48) ms.

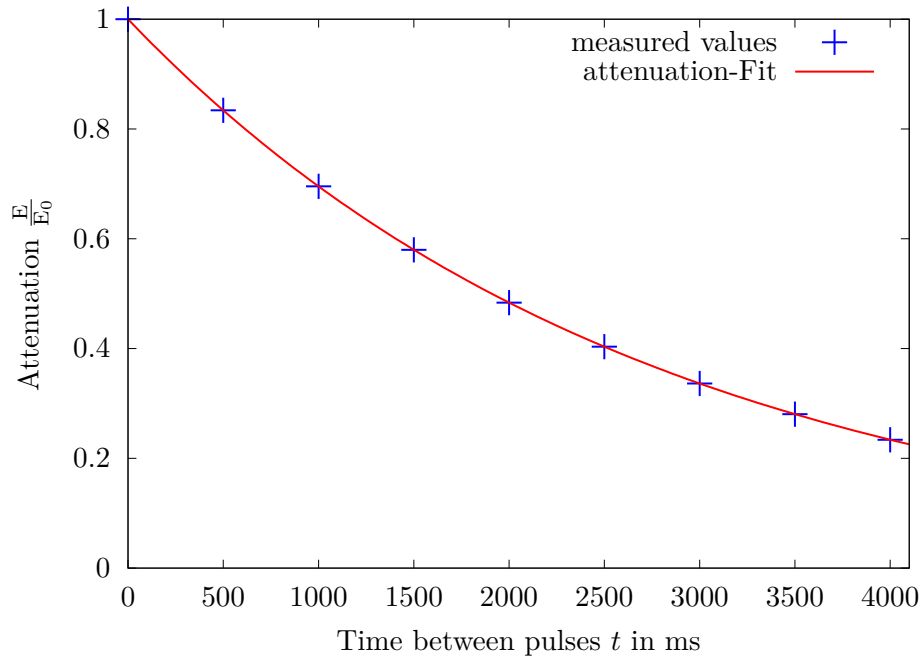
The second option is to calculate the spin lattice relaxation via the earth's magnetic field  $B_e$ . In this case the index will be chosen as "e" for the spin lattice relaxation. The procedure in this case is to change the time  $t$  (pre-90 minimum delay) between the polarizing pulse ends and the 90° pulse begins. This relation is also visualized in figure 3.9. The pre-90 minimum delay is chosen as 0 ms and the pre-90 delay step size as 500 ms. For every configuration the signal maximum is calculated again of the fourier transformed spectrum. Figure 3.11 shows the attenuation of the signals normalized to the maximum peak  $E_0$ . This time the  $T_{1,e}$  can be calculated by the following fit function:

$$S(x) = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-x}{T_{1,e}}\right) . \quad (3.6)$$

In our case  $T_{1,e}$  is observed to be 2753.0500(12) ms.

In both ways the uncertainty of the  $T_1$  values are quite small. This is the result of really good aligned values to the fit function. Nevertheless  $T_{1,p}$  and  $T_{1,e}$  are not consistent even though the uncertainty is considered. This might be, due to the fact that those two measurements are based on two different methods and  $T_{1,e}$  is dependent on the earth's

magnetic field. Even though they are not consistent, the values for  $T_{1,p}$  and  $T_{1,e}$  have the same magnitude and also have the same magnitude according to a literature value of 4000 ms [LLC]. It is good to keep in mind that a comparison to literature values is just there to get the magnitude. Since the surrounding magnetic field and the probe define the exact value.



**Figure 3.11:**  $T_{1,e}$  measurement by varying  $t$  and observing how the attenuation  $\frac{E}{E_0}$  evolves. The provided exponential fit results in a value for  $T_{1,e}$  of 2753.0500(12) ms.

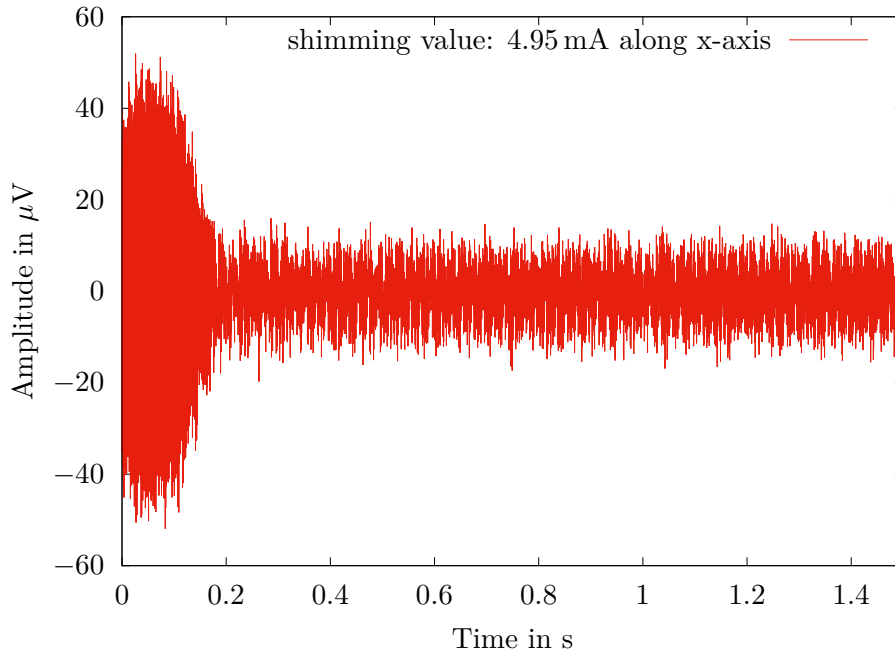
### 3.5 Hahn echo

Another relaxation measurement considers the time  $T_2$ , also referred to as the transversal relaxation time. In order to understand that, we first have to explain the HAHN echo and the principle of multiple echo sequences.

The principle of the HAHN echo is that an  $90^\circ$  pulse is applied and after a certain time  $\tau$  a  $180^\circ$  pulse. The reason behind this method is, that after the  $90^\circ$  pulse was applied the spins are oriented in the transversal plane and start to precess around the earths magnetic field vector (z-axis). Due to spin-spin interaction (inhomogeneous magnetic field accrues) the spins also interact with each other and therefore some spins have a higher larmor frequency and some have a lower one. If an  $180^\circ$  pulse is applied after a certain time the

spins will flip in the transversal plane and the slow precessing spins will be located before the fast precessing spins again and when the fast precessing overtake the slow ones the  $B_1$  coil will detect a signal again. The reason why the  $B_1$  coil does not detect a signal while the slow and fast precessing spins are at different positions is that they erase each other, considering them as a superposition. If the spin-spin interaction is too weak then it also helps to de-shim the system along the x-direction. This also makes the homogeneous magnetic field inhomogeneous and thus the spins will get different larmor frequencies according to their position.

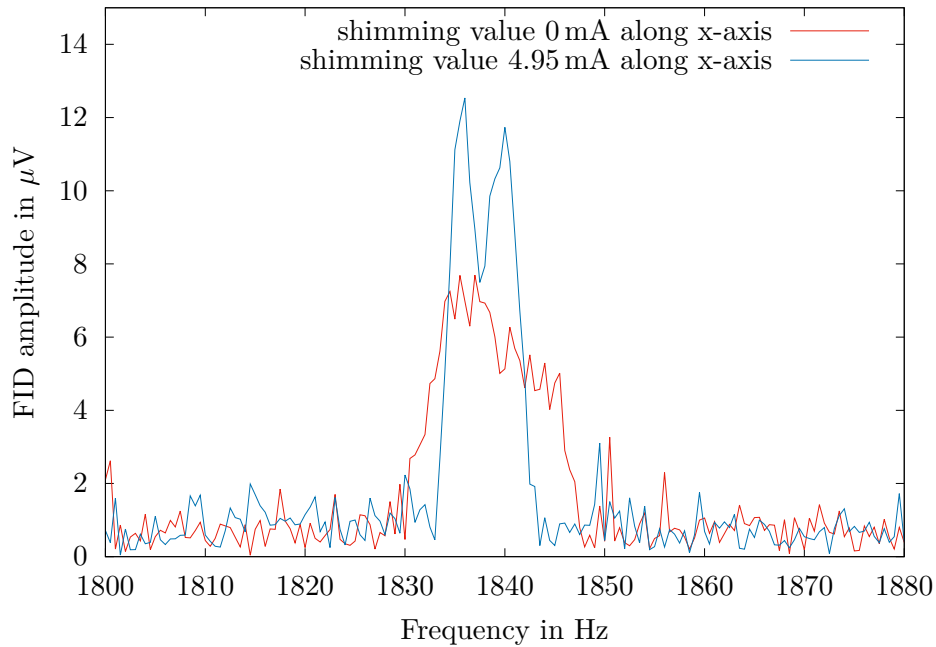
Figure 3.12 exemplary shows the HAHN echo for a shimming value of 4.95 mA along the x-axis (original value 10.11 mA). It is also possible to change the time between the  $90^\circ$  and  $180^\circ$  pulse. This would shift the peak to higher values in the timescale and due to loss effects, the amplitude would shrink a little bit.



**Figure 3.12:** Example measurement of a single HAHN echo for an echo time of 0 ms. The maximum of the echo is clearly visible. Due to relaxation after the maximum the detected signal at times after about 0.2 s is noise.

It is also possible to fourier transform the signal from figure 3.12. This is shown in figure 3.13 for two different shimming values. The amplitude of the spectrum with the shimming value of 0 mA along the x-axis is unambiguously smaller than the amplitude of the spectrum with shimming value of 4.95 mA along the x-axis. This effect is a result of

the more inhomogeneous magnetic field of the spectrum with the shimming value of 0 mA along the x-axis. A more inhomogeneous magnetic field also has the consequence that the spins have more different larmor frequencies and thus the total intensity shrinks. The area beneath the graph should be independent of the inhomogeneity because in total the magnetization has to be the same. Only the distribution is different. This effect is also clearly visible in figure 3.13. This time it is not possible to find a good fitting function. Therefore this discussion is more qualitative as mentioned before in chapter 3.3. The reason why there is no good fitting function is that there are a lot of randomly occurring peaks in the spectrum and the more peaks there are the more difficult it is to find a good fitting function. Another thing that makes it rather hard is that the frequency steps are not quite small and thus there are few datapoints to make a good fit. This also was a problem in chapter 3.3 as mentioned before.



**Figure 3.13:** Spectrum of a single HAHN echo applied by different shimming values. Due to more de-shimming of the red curve, the amplitude is lower. Nevertheless the area under the spectrum is the same, due to the same magnetization.

For the following chapter it is specifically important to know which relaxation time we observe. Due to the inhomogeneous magnetic field there exist different relaxation times of the transversal relaxation time  $T_2$ . The transversal relaxation time  $T_2^*$  describes the relaxation in consideration of the inhomogeneous magnetic field. Therefore the formula

has the following shape:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 . \quad (3.7)$$

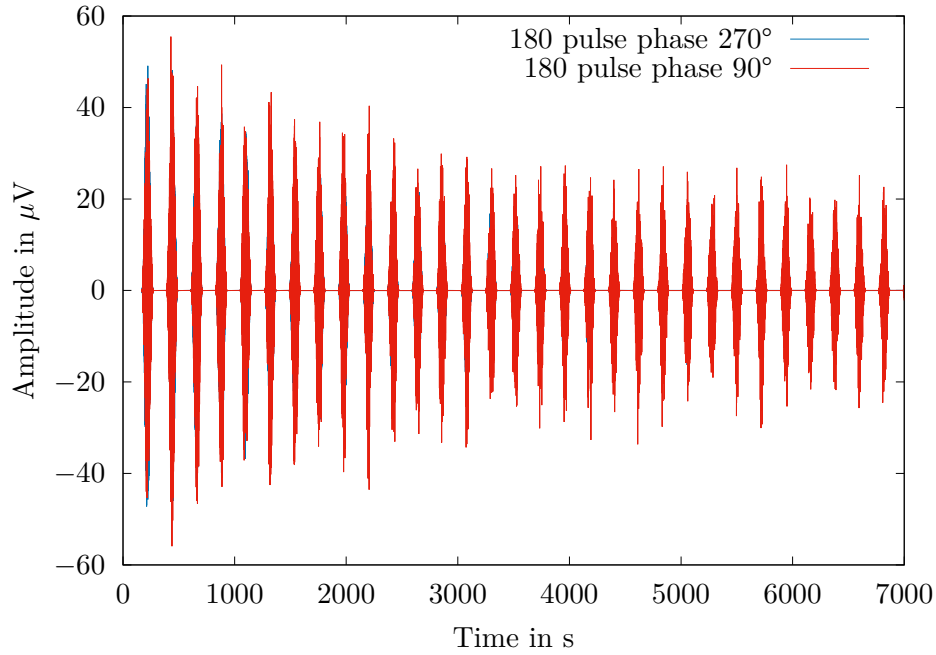
In this equation  $\gamma$  describes the gyromagnetic ratio of the probe and  $\Delta B_0$  indicates the difference of the magnetic field to its equilibrium state. Therefore we know that every time we de-shim the system  $T_2^*$  is observed and not  $T_2$ .

### 3.6 Multiple echo sequences

Besides one HAHN echo it is also possible to apply multiple HAHN echos in one experimental measurement. This method is called CALL-PURCELL-MEIBOOM-GILL-method (CPMG). Therefore the  $180^\circ$  pulse is applied every  $2\tau$  and thus there occur many maxima in the signal every period of  $2\tau$ . The reason to use the CPMG method is that it is possible to measure the amplitude of two consecutive maxima more often and therefore the measurement of  $T_2$  is more precise. This will be discussed in detail in the next chapter.

To make the CPMG signals smoother in the time domain we do not use rectangular functions for the pulses, but smoothen them at the edge by a *sine-bell-square* function. This is possible, due to the fact that it does not change the physical properties of our measurements, but will make them smoother.

A main advantage of CPMG is that errors in the refocusing pulse can be corrected (minimize term of inhomogeneous magnetic field), by changing the phase between the  $B_1$  excitation and the refocusing pulses. The program *Prospa* provides a function called "Constant 180 pulse phase". This function keeps all the phases of the refocusing pulses equal. The second function *Prospa* provides is "Alternating 180 pulse phase". This function compensates echo errors by alternating the refocusing pulses by  $180^\circ$ . In figure 3.14 it is visible how a change in the 180 pulse phase affects the signal. Unfortunately we only saved the signal for 180 pulse phases of  $270^\circ$  and  $90^\circ$ . For those two values the signal does not change. That is also the reason why there is only one signal visible. The one depicted in blue colour lays just directly behind the red curve and is therefore not visible. If we would have saved a pulse phase of  $0^\circ$  or  $180^\circ$  the signal should change to a way faster decay and so the amplitude would fade away quickly.



**Figure 3.14:** This figure shows the impact of the 180 pulse phase. Unfortunately we only saved data for a 180 pulse phase of  $270^\circ$  and  $90^\circ$  and for those values it is correct that the signal does not change, but a signal for a 180 pulse phase of  $180^\circ$  would have shown e.g. a faster decay of the signal.

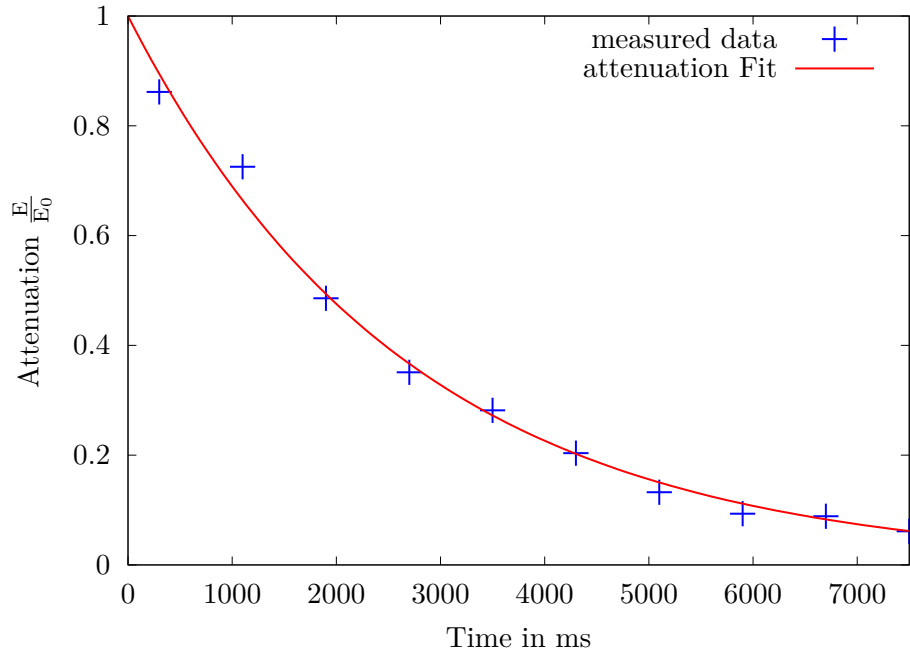
### 3.7 Transversal relaxation measurements

The last chapter of the first part of this experiment concentrates on the transversal relaxation measurement. In order to do so there are two possible ways again.

The first one is by one single HAHN echo (spin echo). Therefore the ratio between the maximum of the signal after the  $90^\circ$  pulse and the maximum after the echo (maximum after  $2\tau$ ) provides the transversal relaxation time  $T_2$ . Figure 3.15 shows measurements for this method by different echo time steps of  $2 \cdot 400$  ms. The exponential decay is clearly visible, due to the already explained loss of phase coherence between the spins. Therefore to fit the datapoints the following formula has been used:

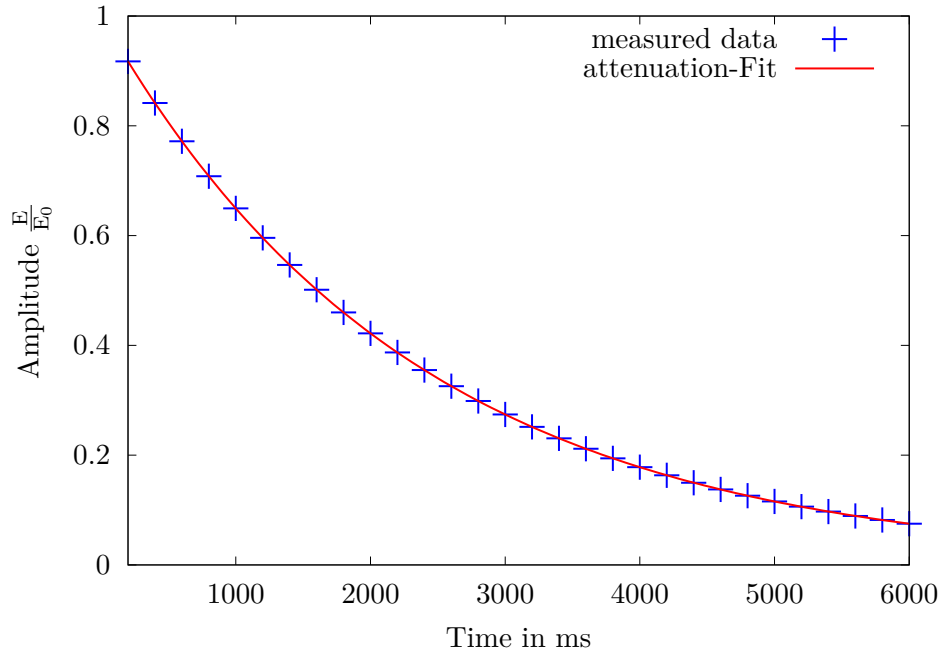
$$M(x) = M_0 \cdot \exp\left(\frac{-x}{T_2}\right) . \quad (3.8)$$

This formula shows a  $T_2$  relaxation time of 2691(12) ms. It is important to remember that the phase coherence loss because of the spin-spin relaxation is irreversible and is always obtained when measuring  $T_2$ .



**Figure 3.15:** Attenuation  $\frac{E}{E_0}$  for different echo times and exponential fit of the data. The applied exponential fit results in a value of  $T_2 = 2691(12)$  ms.

One disadvantage of the  $T_2$  measurement via one single HAHN echo is that the ratio of two back to back maxima is not that decisive. The second option to measure  $T_2$  is by using CPMG. Now that more maxima can be observed, the ratio of back to back maxima can be calculated more precisely. Therefore the result of  $T_2$  is more accurate using this method. Figure 3.16 shows measured data for 30 different echos. Due to the exponential decay formula (3.8) has been used again to fit the measured data. This results in a value for  $T_2$  of 2317.760 00(62) ms. It is clearly visible that the uncertainty of this value is significantly lower than the value of the measurement via one single HAHN echo, therefore it is more exact. A comparison to an example literature value of 2000 ms [LLC] shows that the magnitude is correct. Keeping in mind that a comparison to literature values is just there to get the magnitude the result is satisfying. Since the surrounding magnetic field and the probe define the exact value as mentioned before.



**Figure 3.16:** Attenuation  $\frac{E}{E_0}$  for different echo maxima provided by the CPMG method. The applied exponential fit results in a value of  $T_2 2317.760\,00(62)$  ms.

The difference of the two  $T_2$  values might occur, due to de-shimming the system for the CPMG method and therefore some inaccurate pulse phases can have been measured. Nevertheless note that the CPMG method is the more precise method to measure  $T_2$ , due to more back to back maxima. By measuring  $T_2$  via the HAHN echo and the CPMG the inhomogeneity of the magnetic field is reversed in theory, due to the  $180^\circ$  pulses. Therefore they should not have a big impact on the relaxation time. Nevertheless owing to inaccurate pulse phases, de-shimming can still have a small impact. That is probably the reason why the two measured relaxation times do not take on the same value.



## 4 Teil II – Anwendung

Der zweite Teil des Berichts legt den Fokus auf mögliche Anwendungen von EFNMR. Dabei werden die gewonnen Messwerte des zweiten Versuchstags aufbereitet und analysiert. Inhaltlich wird der Einfluss der Konzentration von Kontrastmitteln wie Kupfer oder Mangan auf die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  und sich dadurch ergebende Konsequenzen, Bildgebende verfahren in 1D und 2D, die Spin-Spin Kopplung als Instrument zur chemischen Strukturanalyse sowie die Selbstdiffusion von Wassermolekülen diskutiert.

@Philipp ab hier Alle TITEL, BUs, LEGENDEN nochmal korrigieren!! "todo"

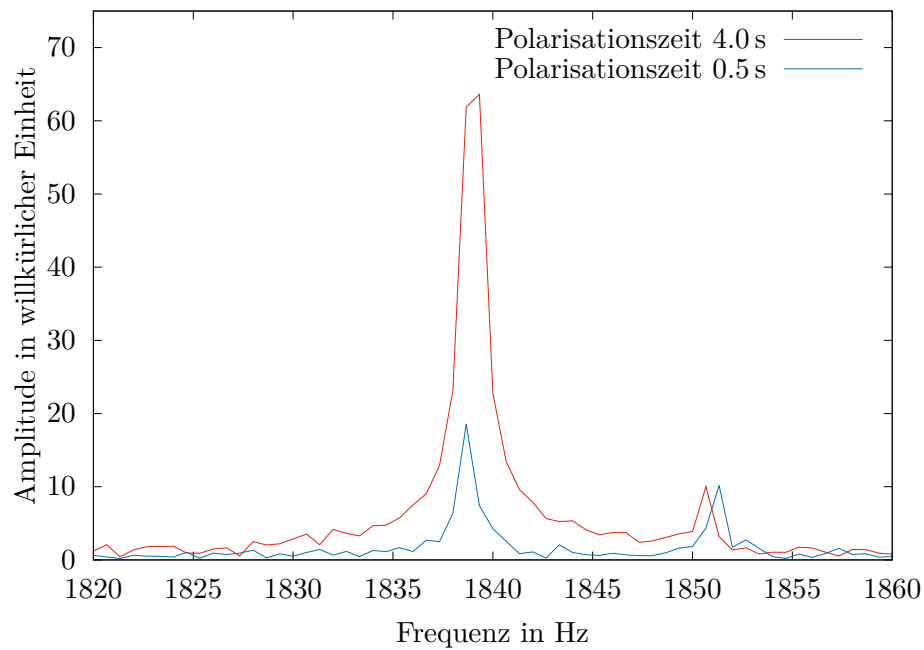
### 4.1 ToDo!Relaxationskontrast

Da der zweite Teil des Experiments an einem anderen Versuchstag durchgeführt wurde, wurde zu Beginn erneut eine Optimierung des Aufbaus auf die Wasserprobe vorgenommen. Dies geschah analog zum Vorgehen, welches in Abschnitt 3.3 dargelegt wurde.

Der Versuchsteil selbst zielt darauf ab zu untersuchen, wie longitudinale ( $T_1$ ) und transversale ( $T_2$ ) Relaxationszeit durch paramagnetische Ionen beeinflusst werden können. Weiterführend kann dadurch – abhängig von  $T_1$  und  $T_2$  – der Kontrast innerhalb eines bildgebenden Verfahrens verändert werden und somit können verschiedene Bereiche einer Probe besser aufgelöst und analysiert werden. Daher sollen die sogenannte Relaxivitäten  $r_1$  und  $r_2$  nach

$$\frac{1}{T_i([X^{2+}])} = r_i \cdot [X^{2+}] + \frac{1}{T_i(0)} \quad (4.1)$$

bestimmt werden. Dabei bezeichnet  $T_i([X^{2+}])$  die – von der Konzentration des verwendeten paramagnetischen Salzes im Wasser abhängige – jeweilige Relaxationszeit,  $[X^{2+}]$  die entsprechende Ionenkonzentration und  $T_i(0)$  die Relaxationszeit im Falle, dass kein Kontrastmittel verwendet wird.



**Abbildung 4.1:** In dieser Abbildung sind zwei „Pulse and Collect“-Messungen der bidestillierten Wasserprobe dargestellt. Die rote Kurve zeigt eine Messung mit einer Polarisationszeit von 4 s, bei der blauen Kurve beträgt die Polarisationszeit 0.5 s. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Signalintensität durch die höhere Polarisationszeit deutlich gesteigert werden kann. Bei den dargestellten Messungen um circa Faktor drei.

$\text{Cu}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$

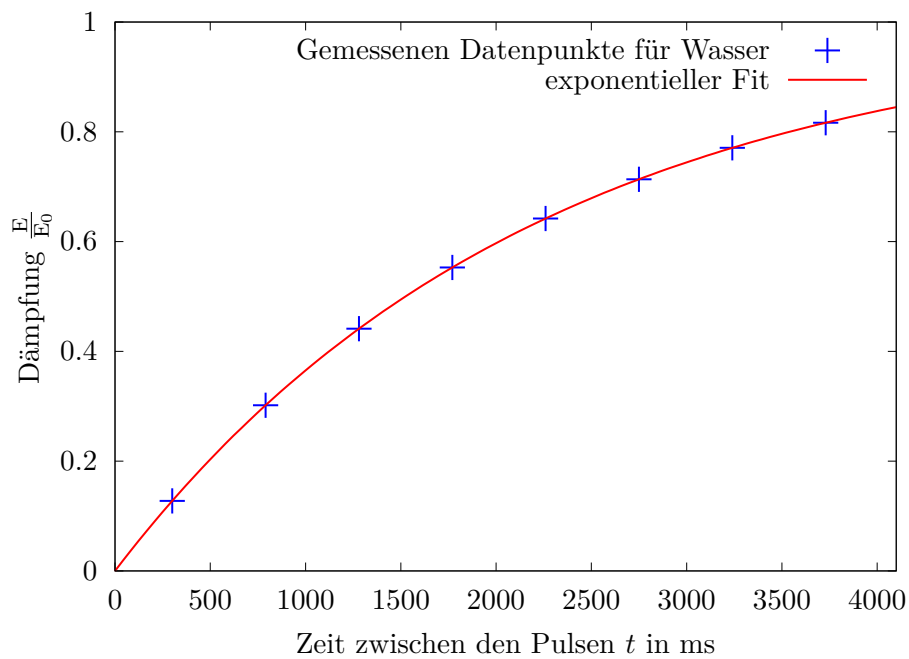


Abbildung 4.2: T1 Messung von Wasser

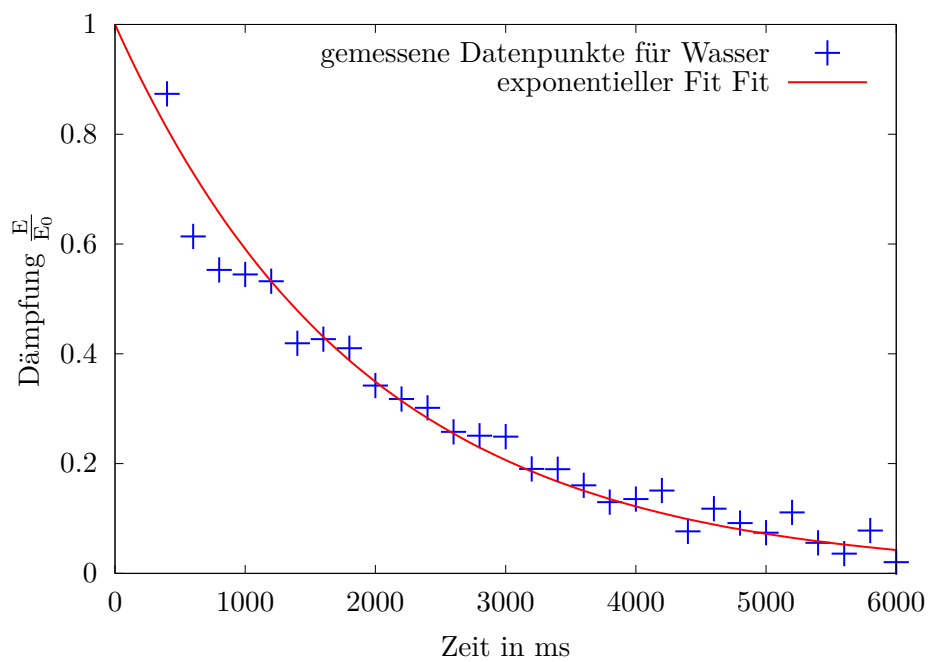
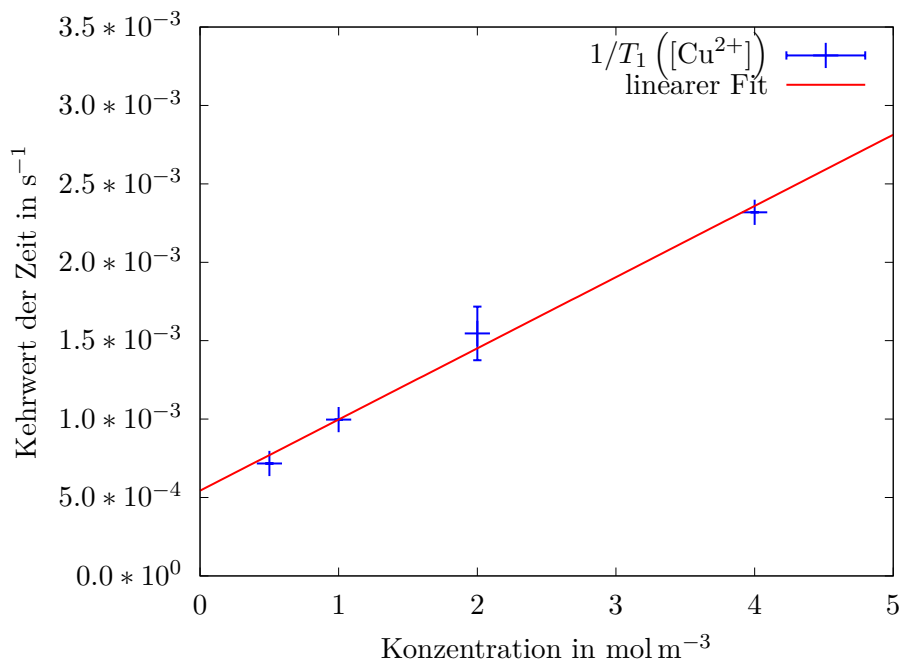
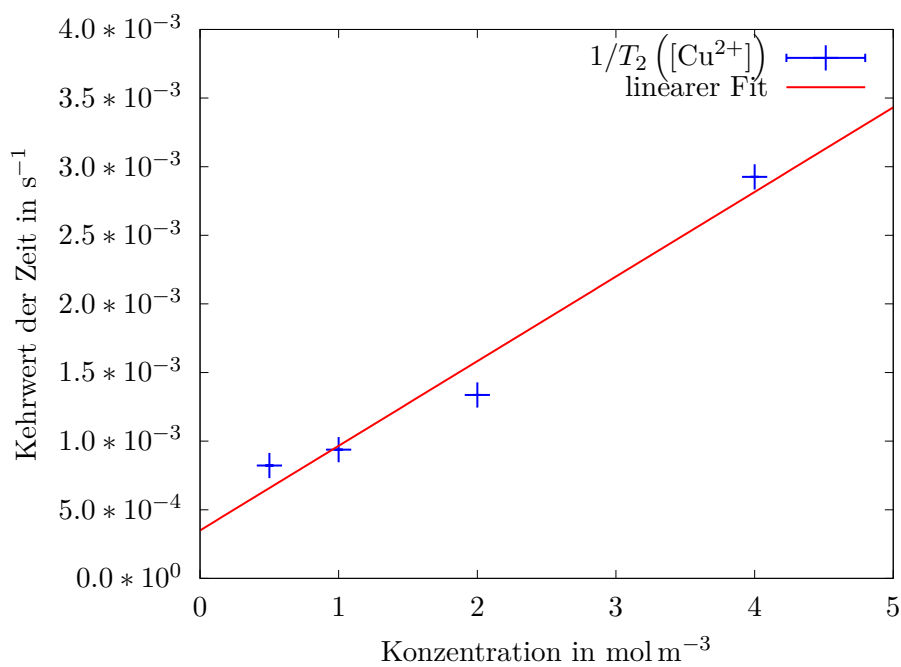
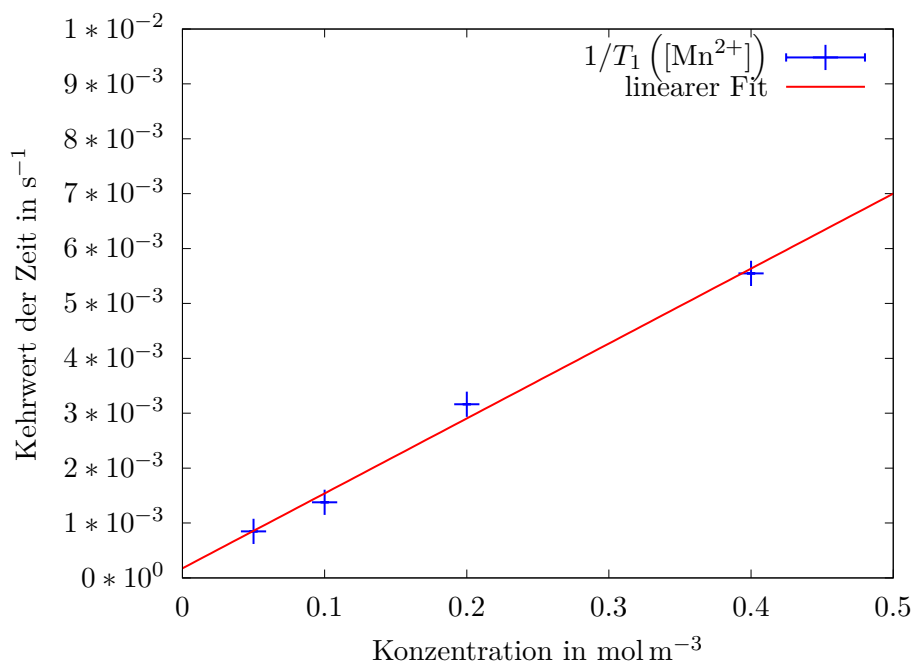
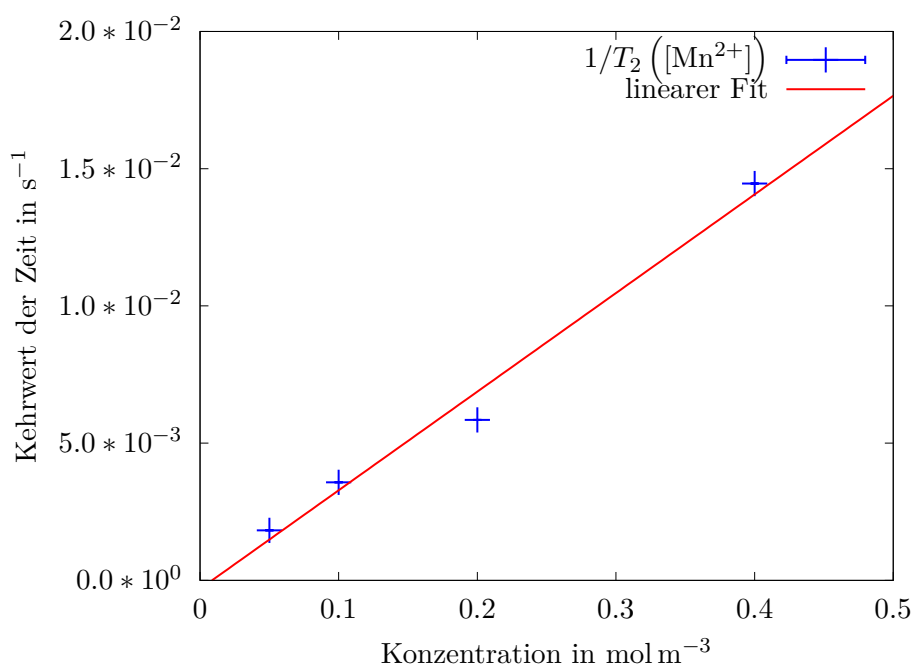
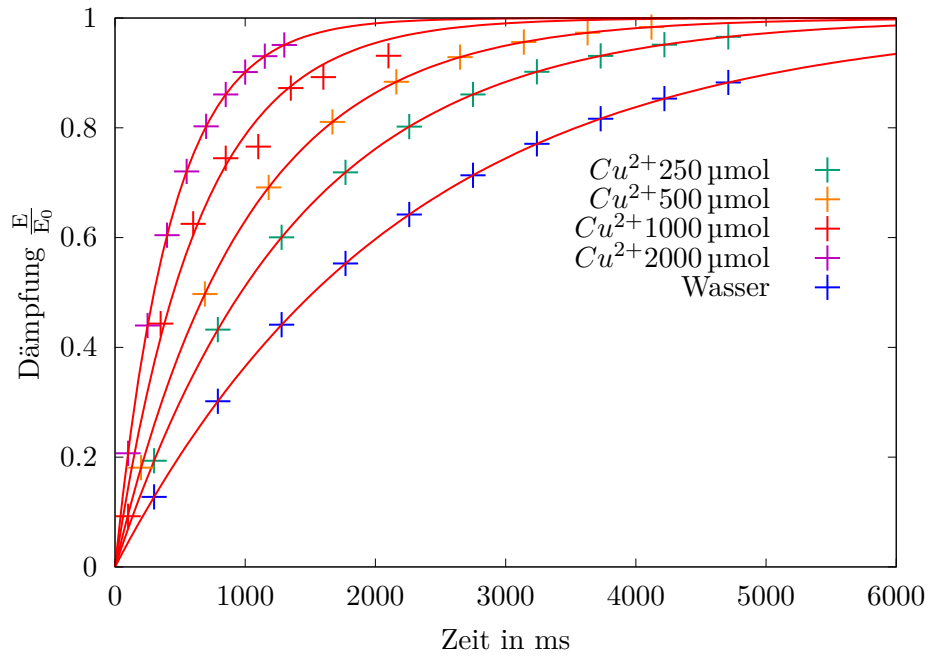
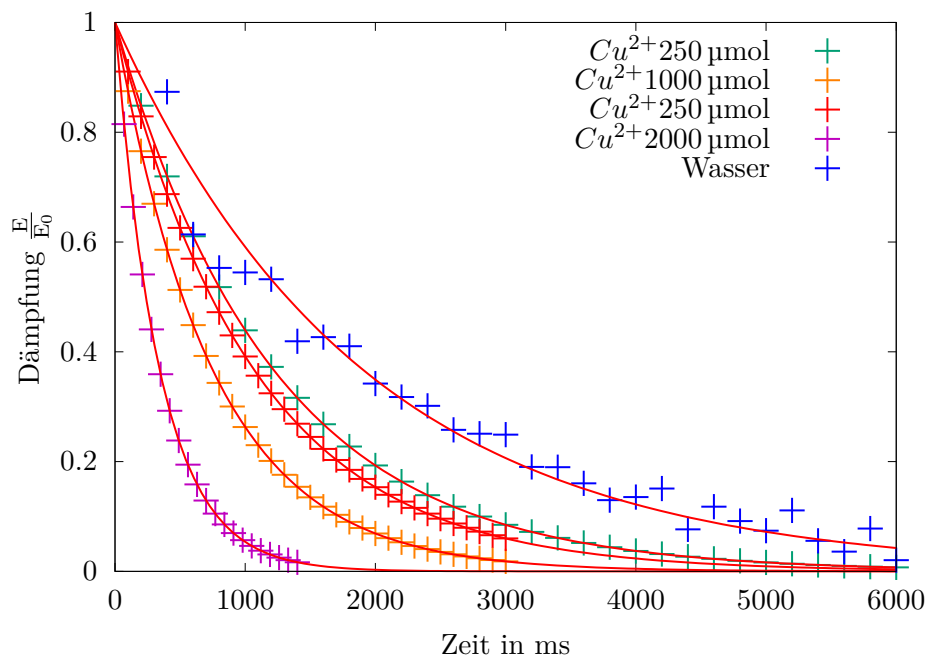


Abbildung 4.3: T2 Messung von Wasser

Abbildung 4.4: ToD:Relaxivitat  $r_1$  von KupferAbbildung 4.5: ToD:Relaxivitat  $r_2$  von Kupfer

Abbildung 4.6: ToD:Relaxivitat  $r_1$  von ManganAbbildung 4.7: ToD:Relaxivitat  $r_2$  von Mangan

Abbildung 4.8: ToD: Alle Messungen T1  $\text{Cu}^{2+}$ Abbildung 4.9: ToD: Alle Messungen T2  $\text{Cu}^{2+}$

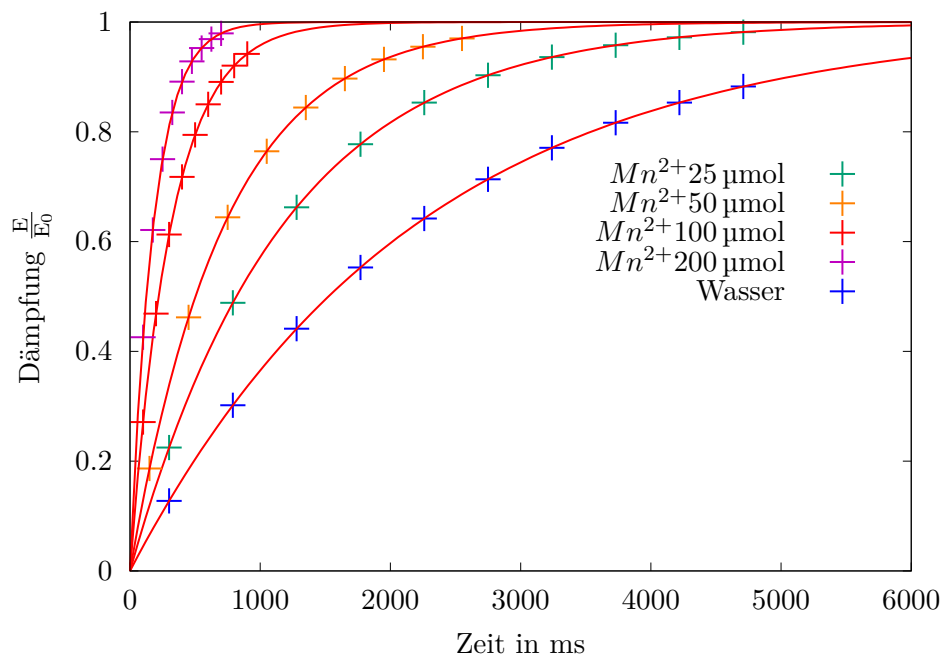


Abbildung 4.10: ToD: Alle Messungen T1Mn2+

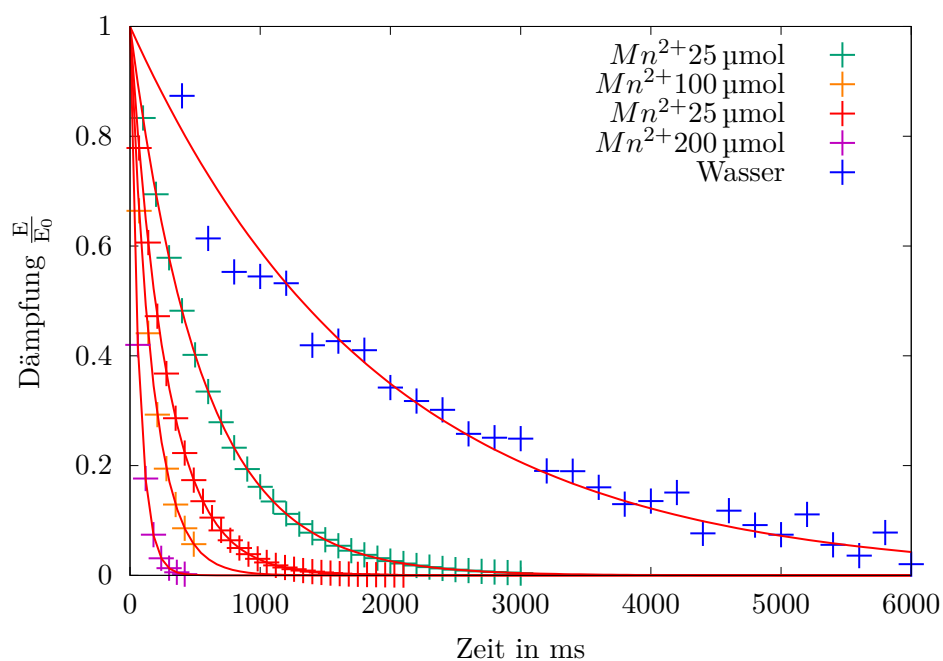


Abbildung 4.11: ToD: Alle Messungen T2MN2+

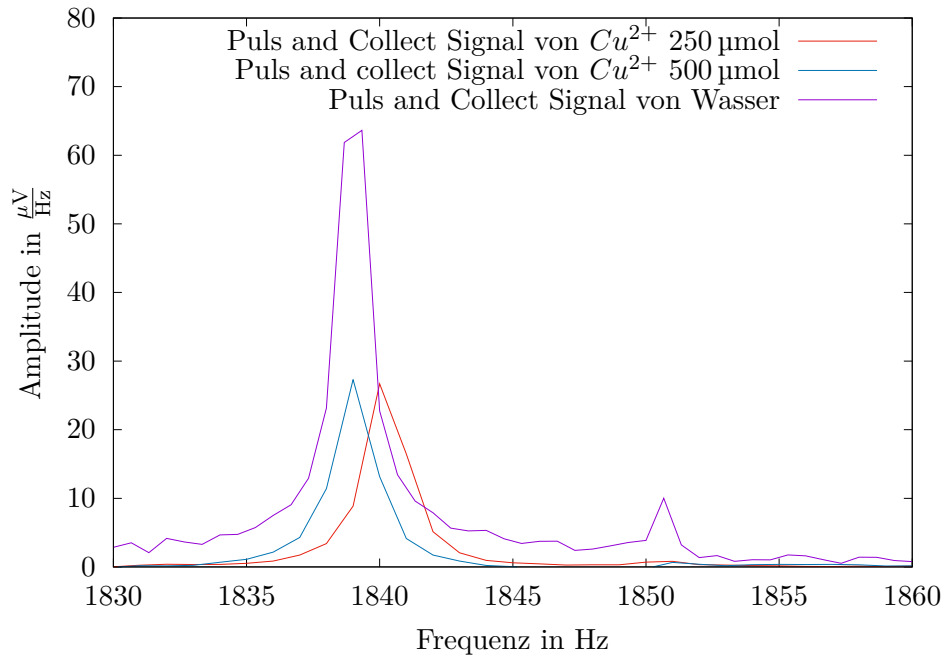


Abbildung 4.12: Die T1 Signale bei der jeweiligen Konzentration

Tabelle 4.1: Relaxivitäten von Kupfer und Mangan.

	Kupfer	Mangan
$r_1$ in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$	$4.53(31) \cdot 10^{-4}$	$1.365(84) \cdot 10^{-2}$
$T_1$ in s	$1.84(24) \cdot 10^3$	$5.7(63) \cdot 10^3$
$r_2$ in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$	$6.16(84) \cdot 10^{-4}$	$3.5930(31) \cdot 10^{-1}$
$T_2$ in s	$2.9(16) \cdot 10^3$	$-3.2(75) \cdot 10^3$

## 4.2 1D MRI

Bei dem MRI-Verfahren wird neben dem Erdmagnetfeld  $B_0$  ein Gradientenfeld  $\mathbf{G}$  angelegt. Somit ist die Lamorfrequenz nicht nur durch  $B_0$  gegeben. Es muss zusätzlich noch das angelegte Gradientenfeld mitbetrachtet werden. Falls man dies speziell in x-Richtung (also  $G_x x$ ) betrachtet, so kann die Lamorfrequenz wie folgt ausgedrückt werden:

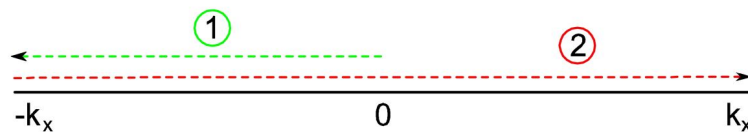
$$\omega(x) = \gamma |B(x)| = \gamma (B_0 + G_x x) \quad (4.2)$$

Aus dieser Formel geht nun hervor, dass jeder Spin ein vom Ort abhängiges Magnetfeld erfährt. Somit besitzt jeder Spin eine andere Lamorfrequenz. Diese präzidieren mit



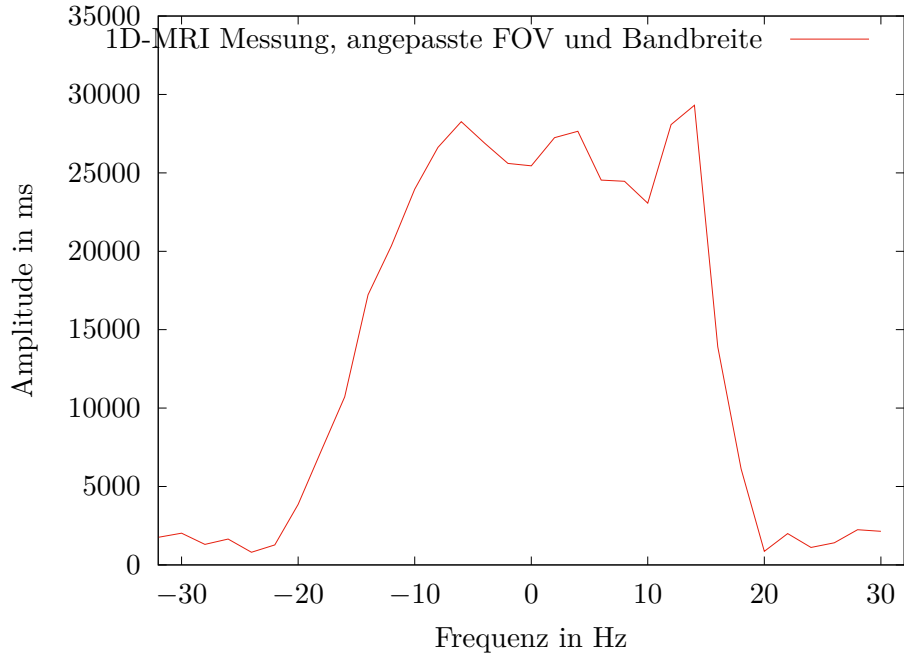
unterschiedlicher Geschwindigkeiten womit dann auf den Ort des Spins zurück geschlossen werden kann.

Die Grundidee wie dies am Ende gemessen wird liegt darin, dass man im Fourieraum ein Spektrum erhalten, indem Datenpunkte in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden und diese dann integriert werden. Für die positiven Zeiten stellt dies kein Problem dar. Jedoch wird bei der Fouriertransformation auch über die negative Zeiten integriert, die nicht gemessen werden können. Die Lösung dieses Problemes liegt darin, dass als erstes ein negatives Gradientenfeld  $-G$  angelegt wird. Was dies anschaulich bedeutet, kann in der folgenden Abbildung 4.13 sichtbar gemacht werden.



**Abbildung 4.13:** Diese Abbildung dient zur Veranschaulichung der Messmethode im k-Raum. In Schritt 1 wird als erstes ein negativer Gradient angelegt, sodass im k-Raum der k-Vektor verringert wird. Das negative Gradientenfeld wird nun so lange angelegt, bis man die erwünschte Bandbreite in  $-k_x$ -Richtung erreicht hat. Sobald dies geschehen ist, wird das gleiche Gradientenfeld nur in positiver Richtung nochmal angelegt. Dies passiert so lange, bis man im k-Raum die erwünschte Bandbreite von  $-k_x$  bis  $k_x$  erreicht hat. Das Signal wird hierbei während dem Vorgang (2) gemessen.[Hal06]

Als erstes wurde ein 1D-MRI in Richtung von der x-Achse gemessen. Im folgenden werden nun zwei Messungen miteinander verglichen, die mit unterschiedlichen Parametern vermessen wurden.



**Abbildung 4.14:** 1D-MRI in x-Richtung nach Anpassung der FOV und Bandbreite

In der Abbildung 4.14 ist zu sehen, dass bei  $-20$  Hz und  $20$  Hz ein starker Anstieg/Abfall des Signals stattfindet. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die räumliche Ausdehnung des Phantoms die Spins an unterschiedlichen Orten eine andere Larmorfrequenz besitzen. Ursache hierfür ist das Gradientenfeld, welches während dem Messvorgang angelegt ist. Diese unterschiedlichen Larmorfrequenzen stellen das „Plateau“ dar, was zwischen  $-20$  Hz und  $20$  Hz vorhanden ist.

Anhand dieses Signales kann nun auch die Größe des Objektes ermittelt werden. Hierzu wird die Formel 4.2 benutzt um  $\Delta x$  zu berechnen. Hierbei wird  $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$  umgerechnet, sodass man die folgende Formel erhält:

$$\Delta x = \frac{\Delta\omega}{\gamma G_x} \quad (4.3)$$

$$\Delta x = \frac{\Delta f \cdot 2\pi}{\gamma G_x} \quad (4.4)$$

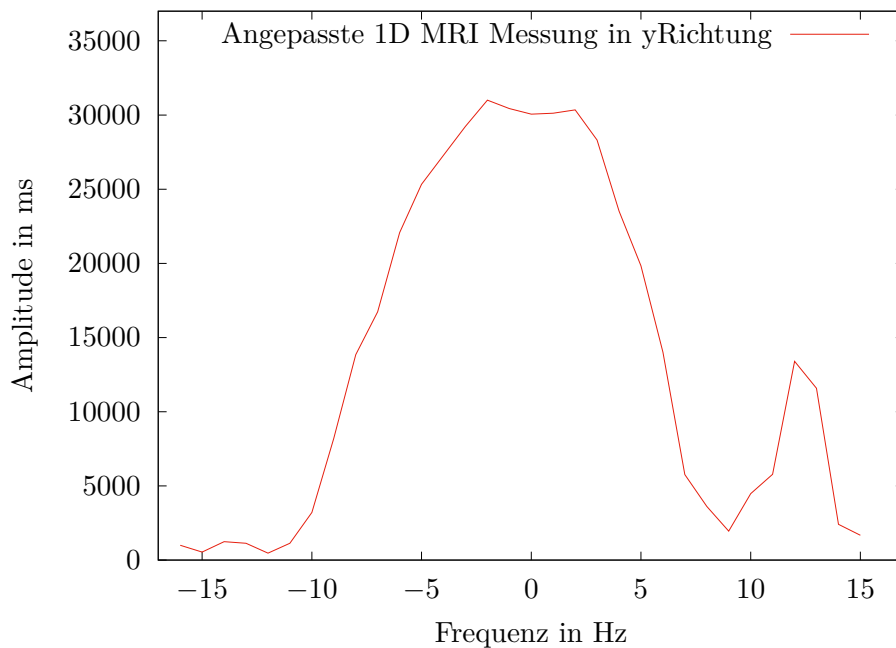
$$(4.5)$$

Aus der Abbildung kann die Bandbreite von ca.  $40$  Hz ermittelt werden. Das gyromagnetische Moment von  $2.67 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$  wurde aus [Hal06] entnommen und der Gradient  $G_x = 6.0 \frac{\mu\text{T}}{\text{m}}$  wurde am Versuchstag im Messprotokoll festgehalten. Mit diesen Daten be-

kommt man für die Länge des Phantomes  $l = 15.65 \text{ cm}$  heraus.

Neben der Bandbreite kann in der Abbildung beobachtet werden, dass bei ca. 13 Hz ein kleiner Peak zu sehen ist. (Dieser Peak ist wesentlich deutlicher noch in Abb. 4.15 zu sehen). Der Ursprung dieser Peaks liegt an der deutschen Netzspannung, die mit 50 Hz getaktet ist. Wenn man sich nun den Ursprung anschaut, so liegt dieser bei der Larmorfrequenz von 1837.27 Hz, die am ersten Versuchstag vermessen wurde. Wenn dazu noch 13 Hz hinzu addiert werden, so kommt man zu dem Schluss, dass die Peaks bei 1850 Hz liegen und somit ein Vielfaches von der Netzspannung sind.

Wie schon im vorherigen Absatz angesprochen, wurde im Anschluss eine weitere MRI Messung gemacht, die sich jedoch entlang der y-Achse orientiert hat. Die Messung wird nun in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 4.15:** 1-MRI in y-Richtung nach Anpassung der FOV

Auch hier kann beobachtet werden, dass die räumliche Ausdehnung der Probe zu einer Erhöhung des Signals führt. Die Breite des Phantoms  $b = 6.57 \text{ cm}$  wurde analog zu der Formel 4.2 wie vorhin berechnet. Wenn die Signale in x,y-Richtung verglichen werden, so sieht man tendenziell, dass das Signal entlang der x-Richtung schneller bzw. stärker ansteigt/abfällt. Dies könnte unter anderem mit der Form des Phantoms zusammen hängen. Hierbei würde ein starker Abfall eher auf eine eckige Form zutreffen und ein schwächerer Abfall würde eher auf eine runde Form zutreffen. Mit diesem Wissen kann man die Ver-

mutung aufstellen, dass das Phantom ein Zylinder sein kann. Dies würde erklären, dass entlang der x-Richtung der Graph stärker abfällt, da ein Zylinder entlang der Höhe einem Rechteck ähnlicher sieht als einer Kugel oder einem Kreis. Wenn jedoch die Grundfläche in der y,z-Ebene betrachtet wird, so handelt es sich hierbei um einen Kreis. Dies würde erklären, warum das Signal in y-Richtung schwächer ansteigt/abfällt. Wenn man mit diesem Wissen das Volumen des Zylinders mit der ermittelten Länge und der Breite berechnet, so erhält man ein Volumen  $V = 532 \text{ mL}$ .

In anderen Versuchsteilen wurde ein ähnliches Objekt verwendet, welches ein Volumen von 500 mL hatte. Die Vermutung liegt nahe, dass das untersuchte Phantom die gleiche Abmessung hatte und ebenfalls mit Wasser gefüllt war. Die Abweichung von 32 mL können durch Messunsicherheiten erklärt werden.

Eine mögliche Quelle für eine Unsicherheit kann durch das Auflösungsvermögen entstehen. Das Auflösungsvermögen ist durch  $\Delta x = \frac{FOV}{N}$  gegeben, wobei N die Anzahl der Pixels darstellt[Hal06]. Nun könnte man diesen Wert bestimmen, aber dies würde aus zwei Gründen nicht so viel Sinn machen. Zum einen wäre es der Fakt, dass zwar ein Wert ermittelt werden kann, aber da es keine Referenzwerte gibt, womit man entscheiden könnte, ob dies eine gute Auflösung ist oder nicht, wurde dies nicht gemacht. Der andere Grund, warum dies nicht explizit berechnet wurde liegt daran, dass es meist auch andere Faktoren gibt, die bei der tatsächlichen Auflösung eine Rolle spielen. Hierbei kann es sein, dass zwischen den einzelnen Pixels es zu einer unschärfe kommt, wodurch die Auflösung dann gröber wird.

Ein weiteres Problem stellt sich bei der Auswertung heraus. Hierbei ist es schwierig, genau zu identifizieren, wo genau das Phantom aufhört bzw. die Bandbreite zu bestimmen. Hier muss man darauf achten, dass das Signal von der Netzfrequenz oder auch von dem Rauschen nicht dazu genommen werden soll. Vor allem in der ersten Abbildung stellt dies ein Problem dar, da sich das Phantom mit dem Peak der Netzfrequenz überschneidet. Wenn man die Unsicherheit kleiner haben möchte, dann kann man versuchen die Auflösung zu verbessern indem man die FOV (den Bereich den man anschaut) kleiner wählt und somit nur das Phantom vermisst. Darauf wurde am Versuchstag schon geachtet, dass dies möglichst gut eingehalten wird.

Eine weitere Möglichkeit das Signal zu verbessern besteht darin, indem man mehrere Messungen hintereinander macht. Dadurch hätte man mehr Datenpunkte zur Verfügung, womit man ein gemitteltes Signal bekommen würde. Dies macht bis zu einem gewissen Grad Sinn, jedoch muss darauf geachtet werden, dass die Messungen nicht „ineffizient“ werden. Hierbei ist die Effizienz abhängig von der Anzahl der Messungen und der damit verbundenen Messzeit. Mit der Häufigkeit der Messungen wird versucht, das Signal-Rausch-

Verhältnis so klein wie möglich zu machen. Für eine Anzahl von  $N$  Messungen wird diese um  $\sqrt{N}$  verbessert, wobei die Anzahl der Messungen sich in der gemessenen Zeit dann widerspiegelt. Mit dieser Überlegung erhält man, dass die Effizienz  $\propto \frac{SNR}{\sqrt{\text{Messzeit}}}$  ist. Es macht somit nicht immer Sinn, die Anzahl der Messungen zu erhöhen, da sonst das Signal zu Rausch Verhältnis zu klein wird und somit nicht mehr effizient ist. Wenn ein 2D-MRI gemacht wird, ist die Effizienz noch wichtiger, da sonst die Messungen zu lange dauern würde und die gemessenen Daten dies nicht rechtfertigen würden.

### 4.3 2D MRI

Bei dem Bildgebungsverfahren von dem 2D-MRI gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie hier vorgegangen werden kann. Da im Versuch nur das Bildgebungsverfahren mit dem Gradientenecho benutzt wurde, wird nur dieses explizit erklärt.

Aufgrund von der Linearität der Fouriertransformation kann nicht nur in 1D ein Bild von Objekten gemacht werden, sondern auch in 2D. Wie dies genau funktioniert, wird im folgenden genauer erläutert.

In dem Abschnitt davor wurde darauf eingegangen, wie das 1D-MRI funktioniert. Hierzu muss man nun wissen, dass bei dem 1D-MRI eine frequenz-Kodierung stattgefunden hat. Dies bedeutet, dass bei einem konstanten Gradientenfeld die Zeit verändert wurde und dadurch das Spektrum im Fourieraum erhalten hat.

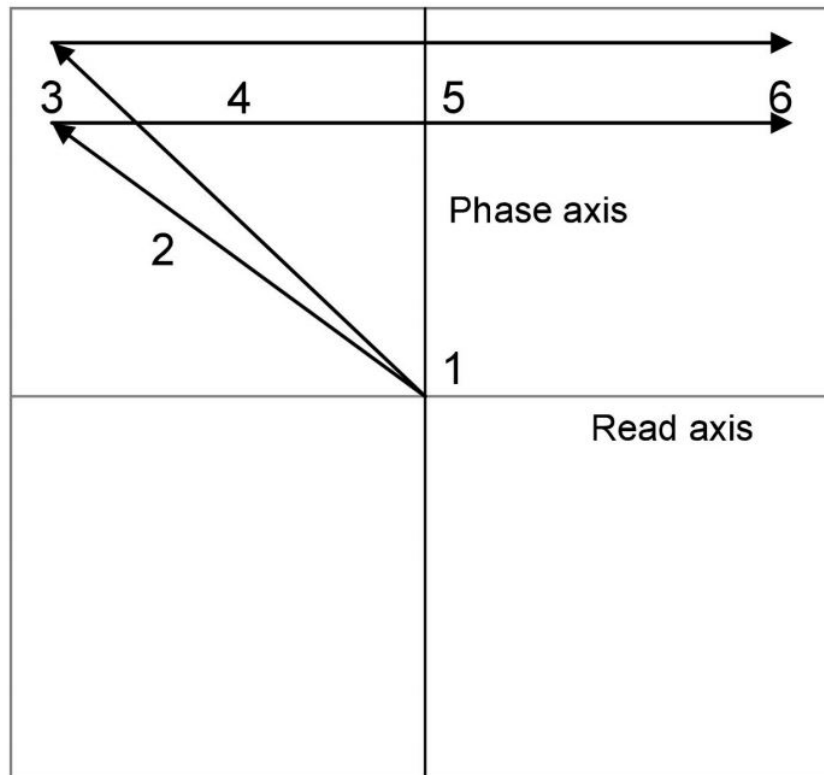
In 2D ist es nun üblich, dass neben der frequenz-Kodierung auch eine sogenannte phasen-Kodierung stattfindet. Hierbei wird die Zeit konstant gehalten und der sogenannte Phasengradient  $G_p$  wird verändert. Die Zeit  $t_{grad}$ , während das Gradientenfeld angelegt wird, bleibt hierbei immer gleich. Da jedoch ein Gradientenfeld angelegt ist, führt dies dazu, dass die Spins einen Phasenunterschied erhalten, der abhängig von dem Ort ist. Dies kann mit der folgenden Formel beschrieben werden:

$$\Delta\Phi(x) = \Delta\omega(x)t = \gamma G_x x t \quad (4.6)$$

Indem man nun den Gradienten von  $-G_{max}$  bis  $+G_{max}$  im Phasenraum misst, erhält man im k-raum eine Linie.

Das 2D-MRI funktioniert nun so, dass man in eine bestimmte Richtung die frequenz-Kodierung macht. Diese Ebene wird auch als die read-Ebene bezeichnet. Das Signal was man dann erhält ist analog zu der 1D-MRI Messung, nur mit dem Unterschied, dass ein zusätzlicher Gradientenpuls angelegt wird. Dieser Puls wird senkrecht zum anderen Gradienten angelegt, sodass man daraus eine Ebene erhält. Durch das anlegen des  $G_p$  bekommen die Spins eine Larmorfrequenz, die abhängig vom Ort ist. Dies wird als phasen-Kodierung

bezeichnet.4.3 Insgesamt werden nun  $N_p$  Messungen für die Anzahl der jeweiligen Phasengradienten durchgeführt, wobei jedes mal von  $-G_{pmax}$  bis  $G_{pmax}$  gemessen wird, um ein 2D-MRI zu erhalten.



**Abbildung 4.16:** Hier wird anschaulich ein Verlauf des k-Vektors in der transversalen Ebene dargestellt.

Als erster wird in Schritt 1 das Signal durch den  $90^\circ$ -Puls in die transversale Ebene gebracht.

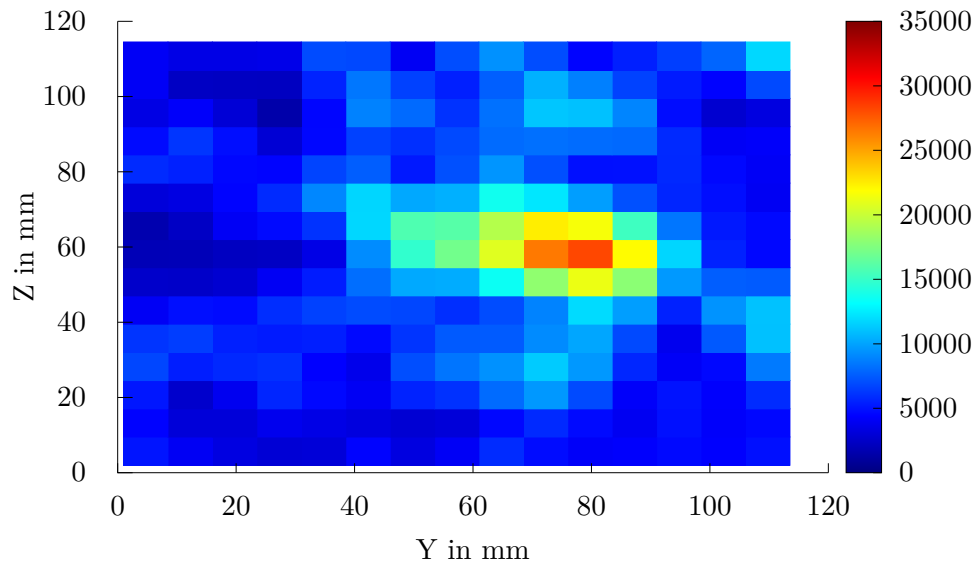
Anschließend wird ein Gradient in negativer read-Richtung eingeschaltet. Zusätzlich wird auch der Phasengradient  $G_p$  angelegt. Dies bedeutet, dass der k-Vektor in Abhängigkeit von der Zeit durch den phasen- und read-Raum durchgeht. Dies ist in der Abbildung mit der Nummer 2 markiert, wo der Pfeil vom Ursprung quer nach links oben verläuft. In dritten Schritt wird der Phasengradient ausgeschaltet was bedeutet, dass sich der k-Vektor nicht mehr entlang des Phasenraums mehr bewegt und somit nur noch von dem Gradienten in der read-Richtung abhängt. Das Vorzeichen von dem read-Gradienten wird geflippt, sodass dieser nicht mehr negativ ist sondern positiv. Ab hier hat man nun den gleichen Ablauf wie bei dem 1D-MRI. Man misst die Larmorfrequenz der Spins in Abhängigkeit von der Position, sodass man am Ende eine Linie von Datenpunkte erhält. Diese wurden zusätzlich noch in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Nachdem eine Linie im k-Raum vermessen wurde, wird der Gradient ausgeschaltet und man fängt wieder vom Anfang an.

[Hal06]

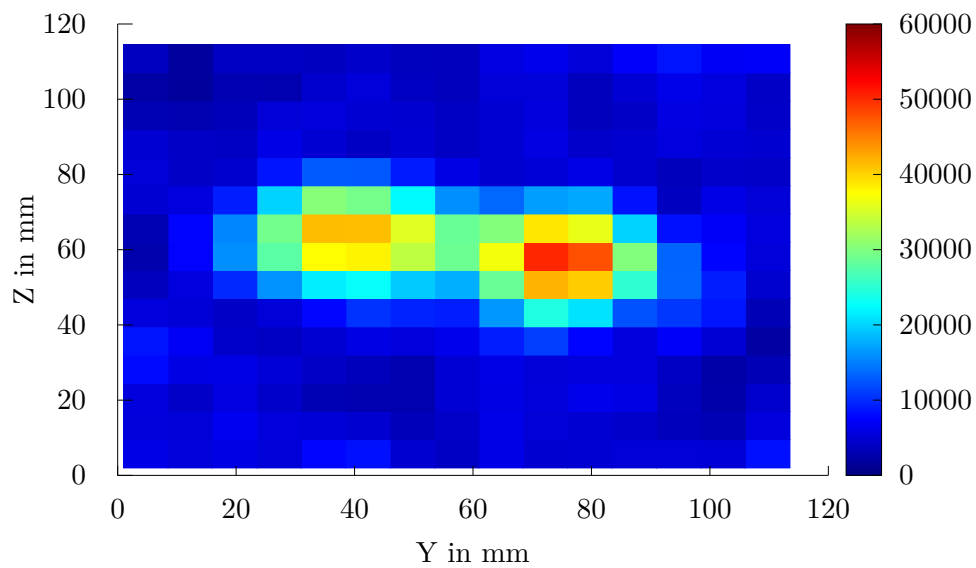
Durch das Wiederholen der in Abbildung 4.16 dargestellten Messmethode erhält man am Ende ein 2D-MRI. Vereinfacht gesagt, ist ein 2D-MRI ein 1D-MRI, welches durch sehr viele Ebenen durchgefahren wurde.

Das Ziel bei dem 2D-MRI ist es nun, welche Auswirkungen unterschiedliche Relaxationszeiten von  $T_1$  und  $T_2$  auf die Messungen haben und wie man diese Kontraste erhöhen kann. Durch Kontrastmittel können unter anderem die Relaxationszeiten der zu untersuchenden Proben verändert werden. Hierbei unterscheidet man zwischen positiven Relaxationszeiten (diese erhöhen die Intensität der Probe) und negative Kontraste (diese verringern/reduziert die Intensität in der Region). Diese Kontrastmittel benutzt man dann, wenn man in einer bestimmten Region etwas hervor heben will oder schon einen vorhanden Kontrast weiter verstärken will.





- (a) Die Polarisationszeit von 600 ms wurde am Anfang gewählt. Dabei handelt es sich um die selbe Zeit wie die  $T_1$ -Relaxation von der einen Röhre.



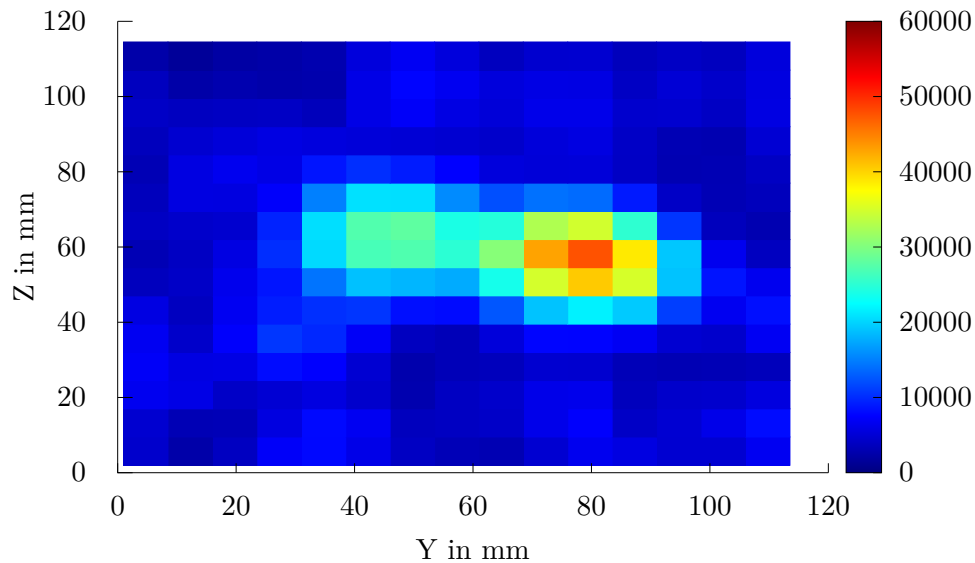
- (b) Im letzten Bild sollte eine Polarisationszeit doppelt so lange wie die längere  $T_1$ -Relaxation gewählt werden. Es wurde jedoch nur eine Polarisationszeit von 2800 ms gemessen

**Abbildung 4.17:** Hier wird versucht die  $T_1$ -Relaxation deutlich zu machen indem die Polarisationszeiten verändert werden

In der Abbildung 4.17 wird eine Polarisationszeit von 600 ms verwendet, welches die kürzere  $T_1$ -Zeit von der einen Röhre darstellt. Diese Röhre sieht man in Abb. 4.17 unter anderem dadurch, dass sie durch eine starke Intensität dargestellt wird. Da diese Farbe von dem Rest hervor gehoben wird, wird dies als positives Kontrastmittel bezeichnet. Die Intensitätsskalierung rechts von der Abbildung ist eine vom Programm kodierte Größe, die keine Einheit besitzt.

Wenn man sich nun überlegt, warum diese Röhre intensiver leuchtet als die andere, so muss sich der Zusammenhang zwischen der Polarisationszeit und der  $T_1$ -Relaxation überlegt werden. Die  $T_1$ -Relaxation gibt die Zeit an, bei der die meisten Spins sich dem äußeren Magnetfeld angepasst haben. Dies bedeutet, je kürzer  $T_1$  ist, desto kürzer muss der Polarisationspuls sein um die meisten Spins im Material auszurichten. Wenn man nun weiter denkt und ein Material mit zwei  $T_1$ -Zeiten hat, so ist bei kleiner Polarisationszeit genau der Teil im Bild intensiver zu sehen, der eine kleinere  $T_1$  Zeit besitzt, da in diesem Teil die meisten Spins sich schon ausgerichtet haben und dementsprechend zu dem MRI Signal beitragen können. **Soll hier noch die SNR-Formel benutzt/erklärt werden?**

Durch Erhöhung der Polarisationszeit kann unter anderem auch die zweite Röhre sichtbar gemacht werden. Dies sieht man unter anderem in Abb 4.17. Neben der Röhre die rechts unten im Bild vorhanden ist, ist hier auch die andere Röhre mit der größerer  $T_1$  Zeit zu sehen. Hierbei sollte eine Polarisationszeit doppelt so groß wie die größere  $T_1$  Zeit genommen werden, da man in beiden Materialien versucht die ganzen Spins aus zu richten. Am Versuchstag wurde sich mit einer Zeit von 2800 ms zufrieden gegeben, da diese ausreichend zeigt, dass nun auch die zweite Röhre zu dem Signal beiträgt. Dennoch ist ein Kontrast zwischen den beiden Bildern zu sehen. Dies lässt darauf schließen, dass in der Röhre links in der Abbildung insgesamt weniger Spins vorhanden sind, die zu dem Signal beitragen und somit auch logischerweise die Intensität geringer ist. Womöglich ist ein anderer Grund, dass die Polarisationszeit nicht lang genug gewählt wurde, sodass hier nicht alle Spins ausgerichtet waren. Jedoch ist offensichtlich ein Unterschied zwischen den beiden Bildern sichtbar, welcher auch erklärt werden kann. Dies ist bei einer qualitativen Beobachtung das Wichtigste und somit genügen die zwei Abbildungen als Vergleich. Wenn zusätzlich noch eine Messung mit einer Polarisationszeit betrachtet wird, die sich zwischen den zwei  $T_1$  Zeiten befindet, so müsste ein Teil von der einen Röhre schon sichtbar sein, jedoch dürfte die Intensität dieser Röhre geringer sein und somit einen bläulichen Ton besitzen. Mit der Polarisationszeit von 1300 ms wurde genau so eine Messung durchgeführt und in Abb 4.18 kann genau diese Vermutung beobachtet werden.



**Abbildung 4.18:** 2D MRI mit der Polarisationszeit 1300 ms

Nun gibt es noch zwei verschiedene Sachen, die betrachtet werden können. Das erste was diskutiert werden muss ist, dass in der ersten Abb 4.17 an manchen Stellen ein Signal vorhanden ist, wo keins sein dürfte. Somit wird außerhalb von dem Phantom ein Signal gemessen. Dies könnte unter anderem daran liegen, dass während des Messvorgang eine Matrixgröße von  $64 \times 64$  genommen wurde, sodass die Messzeit sehr lange gewesen ist. Diese wurde jedoch abgebroch, weil diese zu lange gedauert hat und somit sind die Messdaten nicht vollständig, bzw. könnten wie bei einer anderen Datei beschädigt sein. Wenn nicht ausreichend Messpunkte genommen worden sind, kann es sein, dass die Auflösung nicht gut genug ist und somit das Phantom verschwommener dargestellt wird, was auch eine Ursache darstellen könnte.

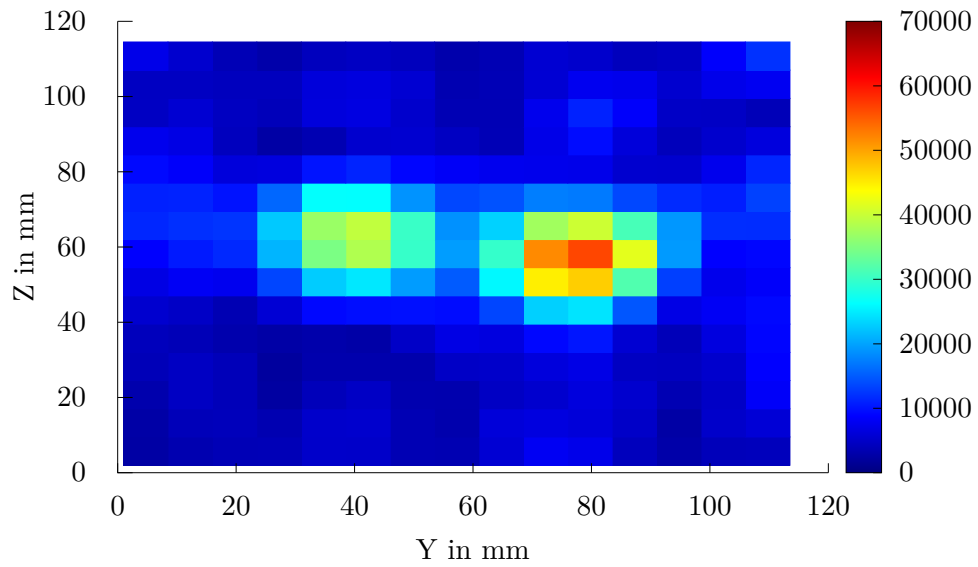
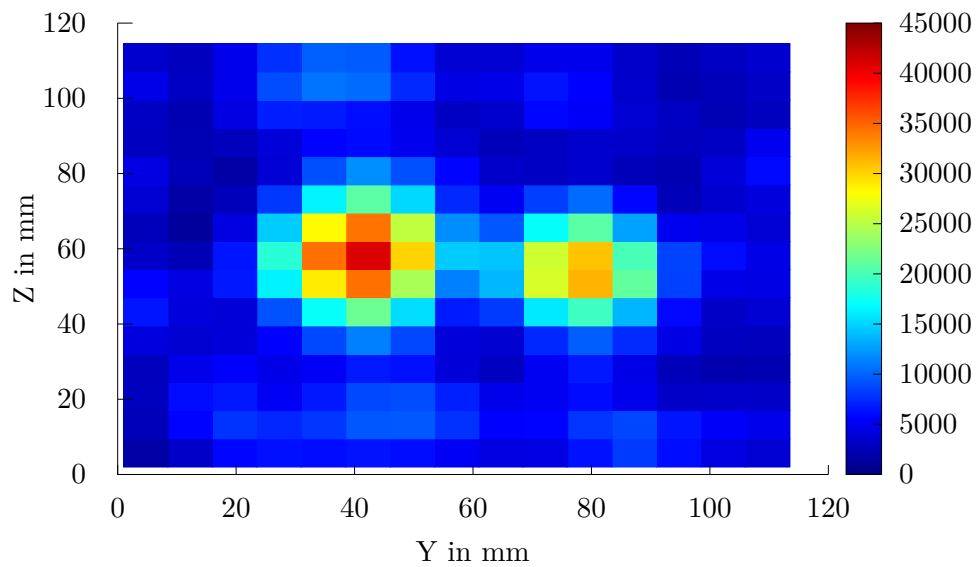
Aus den Abbildungen kann entnommen werden, dass die Substanz in der rechten Röhre eine kleinere  $T_1$ -Relaxation hat als die Substanz in der linken Röhre.

In dem Abschnitt über die „Relaxationszeiten von Wasser und Zusatzmitteln“ wurden verschiedene Konzentrationen von Stoffen untersucht auf die jeweiligen Relaxationszeiten. In der ersten Abbildung 4.17 ist schon bei einer geringen Polarisationszeit die rechte Röhre deutlich zu sehen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Substanz in der rechten Röhre eine  $T_1$ -Zeit besitzt, die bei ca. 600 ms liegt. Mit dieser Vermutung kann aus der Tabelle **Tabelle im Anhang noch ref hinzufügen** entnommen werden, dass es sich hierbei um

$\text{Cu}_2^+$  mit einer Konzentration von 500  $\mu\text{mol}$  oder 1000  $\mu\text{mol}$  handelt. Um dies genau zu ermitteln, müsste vor dem 2D-MRI eine  $T_2$  Messung stattfinden, ohne dass sich in der anderen Röhre was befindet. Die Konzentration von 2000  $\mu\text{mol}$  wurde ausgeschlossen, da die Signalintensität noch leicht ansteigt, wenn die Polarisationszeit weiter erhöht. Dies spricht dafür, dass die Polarisationszeit von 600 ms nicht komplett ausreicht um alle spins aus zu richten. Falls es kein Kupfer ist, kann es sich möglicherweise um  $\text{Mn}_2^+$  handeln mit einer Konzentration von ca. 50  $\mu\text{mol}$ . Die Begründig hierfür wären Analog wie zum Kupfer. Weitere Stoffe oder Konzentrationen können nicht genauer betrachtet werden, da es hierfür keine Referenzwerte gibt.

Als nächstes kann eine Vermutung angestellt werden, was sich in der linken Röhre befindet. Hierbei sieht man erst bei höherer Polarisationszeit, dass das Signal intensiver wird. Das Signal ist hierbei bei der letzten Messung am intensivsten. Der Wert, der hierfür am besten passt liefert Wasser mit einer Relaxationszeit von ca. 2200 ms. Alle anderen  $T_1$ -Zeiten würde schon früher durch die lange Polarisationszeiten erreicht werden, weshalb man Kupfer und Mangan ausschließen kann.

Bei dem 2D-MRI wurden nicht nur die  $T_1$ -Kontraste angeschaut, sondern auch die unterschiedlichen Kontraste der  $T_2$ -Relaxationen.

(a)  $t_{echo}=250$  ms(b)  $t_{echo}=550$  ms

**Abbildung 4.19:** 2D-MRI mit Relaxationskontrast von verschiedenen  $T_2$ -Zeiten, durch verschiedene Echozeiten

Was als erstes auffällt ist, dass die Abb. 4.19 der Abb 4.17 vergleichsweise sehr ähnlich aussieht. Dies liegt daran, dass bei der  $T_2$ -Relaxation der Kontrast mit der Zeit größer wird. (Bis zu dem Punkt wo beide keine Signale mehr besitzen). Außerdem wurde hier auch die gleiche Polarisationszeit genommen, damit keine Unterschiede von der  $T_1$ -Relaxation die  $T_2$ -Kontraste beeinflussen.

Grund dafür, dass die  $T_2$ -Kontraste noch nicht so gut sichtbar sind liegt daran, dass bei kurzer Echozeit die Spins noch nicht stark relaxieren konnten und somit auch kein großer Unterschied im Signal vorhanden ist. Dies ändert sich jedoch mit der Messung 4.19, da hier das Signal von der rechten Röhre schwächer ist als in der linken Röhre. Zu beachten ist hierbei, dass die Skala sich auf der rechten Seite verändert hat und auch wenn das Signal in der linken Röhre mit rot ausgeprägt ist, dass dieses Signal letztlich auch schwächer geworden sind. Dies kann man sich dadurch erklären, dass die  $T_2$ -Relaxation die Zeit angibt, wie schnell ein Signal zerfällt. Dadurch, dass das Signal in der linken Röhre stärker als in der rechten Röhre zu sehen ist, handelt es sich hier um ein positives Kontrastmittel und die Substanz in der linken Röhre muss eine längere  $T_2$ -Relaxation besitzen. Dies würde auch mit der Theorie übereinstimmen, dass in der linken Röhre Wasser als Probe genommen wurde. Denn bei Wasser ist  $T_2$  mit 1901 ms am größten und somit sollte das Signal auch bei längeren Echozeiten deutlicher zu sehen sein als bei Kupfer oder Mangan. Schon in dem Kapitel davor 4.2 wurde schon darauf eingegangen, dass eine gute Effizienz wichtig ist, um bei einer geringen Messzeit eine gute Auflösung zu erhalten. Im zweidimensionalen wird dies um so wichtiger sein, da statt nur in eine Richtung nun eine zweite Richtung abgefahren wird, womit sich die Messzeit erheblich erhöht. Somit ist es wichtig bei dem Versuch darauf zu achten, dass die Effizienz gut ist.

#### 4.4 J-Kopplung zur chemischen Strukturanalyse

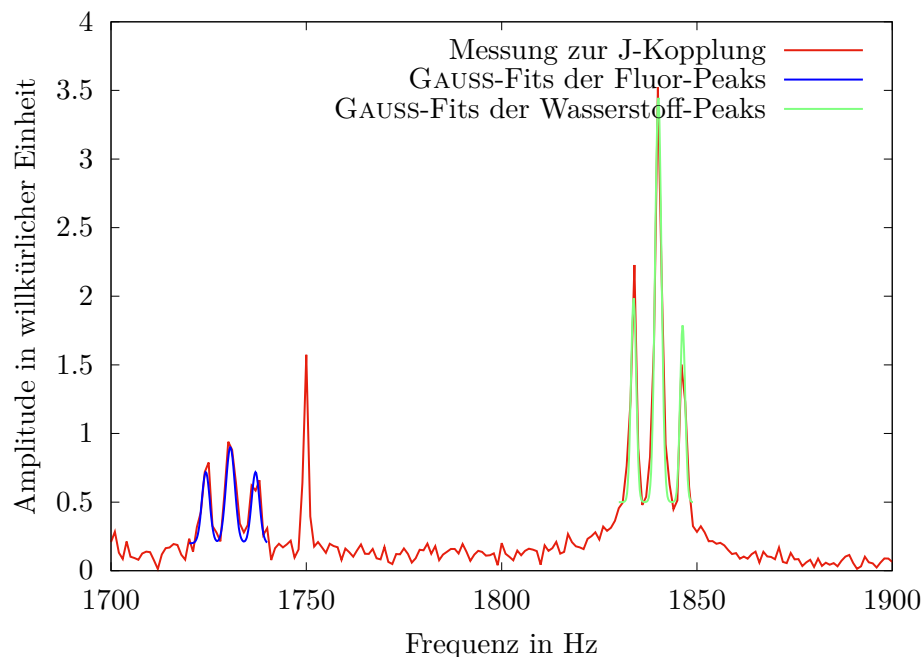


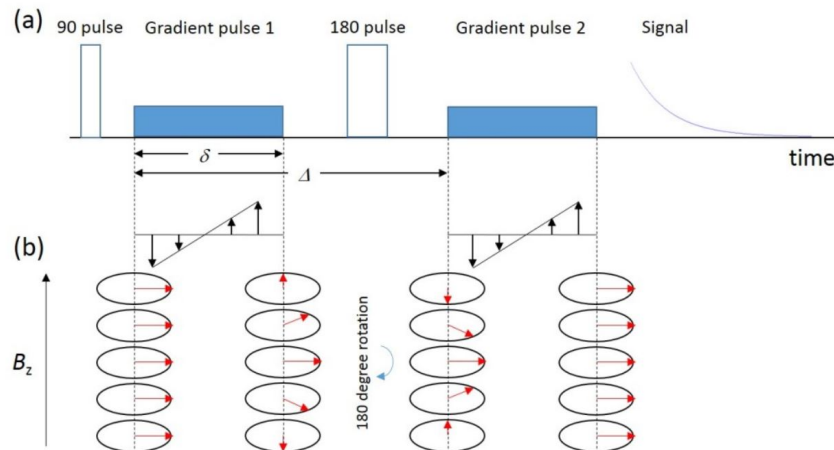
Abbildung 4.20: TODO!!;

Zum tunen benutzte Daten des Puls and collect Experiments; Man soll noch die Integrale berechnen der einzelnen Peaks (aus den Integralen bekommt man dann das Verhältnis von 1:2:3:3:2:1 oder so halt); Diese Peaks fitten bzw den abstand der Maximas berechnen=< daraus dann die Kopplungskonstante

## 5 PGSE-Diffusionskoeffizient

Im letzter Versuchsteil wird nun der Diffusionskoeffizient bestimmt. Hierfür wird die PGSE-Messmethode (Pulsed gradient spin echo) verwendet um diesen zu bestimmen. Hierzu wurde die Versuchsanleitung **auf der FP-Seite wie soll ich referenz machen, weil keine angabe dazu** herangenommen.

Beim PGSE Experiment wird neben den zwei Pulsen von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  ein Gradientenfeld angelegt. Dieses Gradientenfeld wird jedoch nicht die ganze Zeit angelegt, sondern als ein Puls, der nach jedem  $B_1$ -Puls angelegt wird. In der folgenden Abbildung 5.1 sieht man nun, wie so ein PGSE-Experiment funktioniert und wie sich die Spins verhalten.



**Abbildung 5.1:** Die Abbildung veranschaulicht, wie ein PGSE-Experiment funktioniert. In der Abbildung (a) sieht man die zwei  $B_1$ -Pulse, die man vom Hahn-Echo kennt. Nach diesen Pulsen sind zusätzlich zwei Gradientenpulse eingezeichnet. Die Dauer der Gradientenpulse wird als  $\delta$  bezeichnet und die Zeit zwischen den beiden Pulsen wird als  $\Delta$  bezeichnet. Die Abbildung (b) zeigt, wie sich die einzelne Spins in der Probe verhalten. Durch das Anlegen eines Gradientenfeldes, stellen sich unterschiedliche Larmorfrequenzen abhängig vom Ort ein. Dadurch präzidieren die Spins unterschiedlich schnell. Durch den  $180^\circ$ -Puls werden die Spins geflippt und durch das anlegen eines gleichen Gradientenfeldes werden die Spins wieder in Phase gebracht. [BaJ]

Wie schon in der Abbildung 5.1 beschrieben, werden die Spins durch den  $90^\circ$ -Puls als erstes in Phase gebracht. Dies ist links in der unteren Abbildung (b) gezeigt. Durch das anlegen eines Gradientenpulses kommt es zu unterschiedlichen Larmorfrequenzen und somit präzidieren die Spins mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Wenn zwischen den beiden Gradientenpulsen keine Diffusion stattfindet, so flippt der  $180^\circ$ -Puls die Teilchen. Dies wird in den mittleren zwei Abbildungen gezeigt, wo die Spins von der linken Abbildung in der rechten Abbildung komplett gespiegelt werden. Durch einen zweiten Gradientenpuls werden die spins dann vollständig ausgerichtet. Falls nun keine Diffusion zwischen den zwei Pulsen auftritt, so werden die Spins wieder in Phase gebracht und es entsteht ein Echo, wie bei der  $T_2$  Messung. Falls aber zwischen den zwei Phasen eine Bewegung in Gradientenrichtung stattfindet, so werden nicht alle Spins ausgerichtet. Die Bewegung könnte hierbei durch die Diffusion der Teilchen zustande kommen oder kann durch Konvetionsströme in der Flüssigkeit verursacht werden. Dadurch dass sich die Teilchen aber zwischen dem Gradientenpulsen bewegen, befinden sich diese an unterschiedlichen Orten, falls der



Gradientenpuls wieder angelegt wird und somit besitzen die Spins unterschiedliche Larmorfrequenzen im Vergleich zum Anfang. Somit richten sich die Spins nicht vollständig aus und es entsteht eine modifizierte Echo-Amplitude. Bei der Betrachtung von dem gemessenen Signalen haben Stejskal und Tanner einen Zusammenhang zwischen der normierten Echoamplitude  $\frac{E}{E_0}$  und dem Gradienten gefunden. Hierbei wurde festgestellt, dass die Echoamplitude mit einer Exponentialfunktion abfällt. Der Zusammenhang wird hierbei in der folgenden Formel dargestellt:

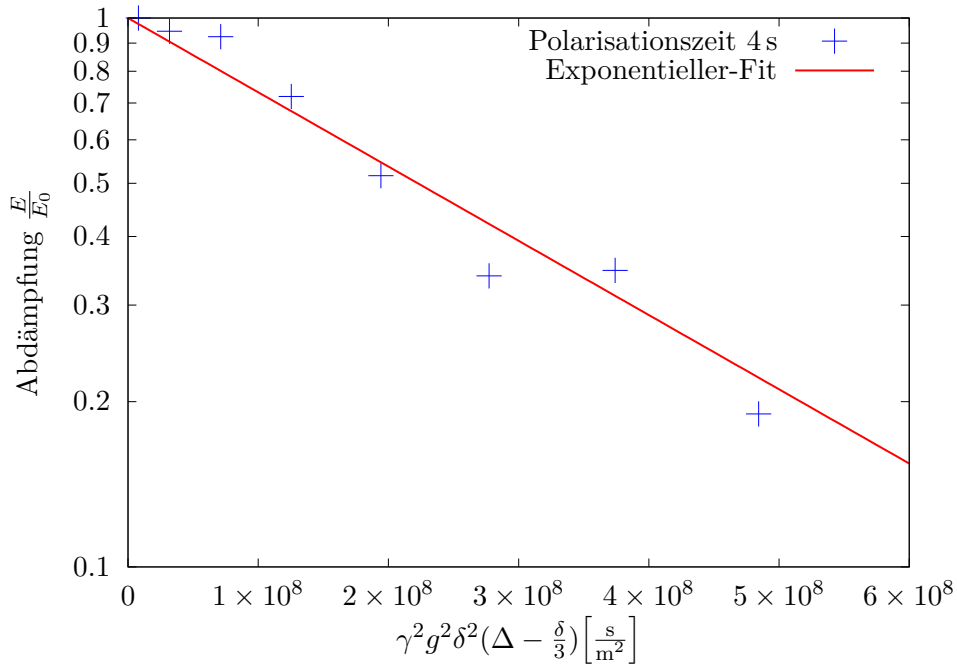
$$\frac{E}{E_0} = \exp\left(-\gamma^2 \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D_s\right) \quad (5.1)$$

$$D_s = \text{selbst-Diffusion} \quad (5.2)$$

$$\gamma = \text{gyromagnetische Moment} \quad (5.3)$$

$$g = \text{Gradientenpuls-Amplitude} \quad (5.4)$$

Indem man statt die normierte Amplitude über die Gradienten-Amplitude aufträgt, kann man statt dessen  $y = \ln\left(\frac{E}{E_0}\right)$  über das Argument der Exponentialfunktion  $x = -\gamma^2 \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)$  auftragen. Somit erhält man dann im Graphen statt einem exponentiellen Zerfall eine lineare Funktion. Diese besitzt die Form  $y(x) = -D_s x$  und durch das Fitten dieser Funktion erhält man den selbst Diffusionskoeffizienten.



**Abbildung 5.2:** Stejskal-Tanner plot, wo die normierte Amplitude Logarithmisch über  $-\gamma^2 \delta^2 g^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})$  aufgetragen wird. Hierbei wurde ein Diffusionskoeffizient von  $3.11(26) \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$  ermittelt

Wenn man den ermittelten Wert von  $3.11(26) \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$  mit dem Literaturwert von  $2,29910^{-9} \frac{m^2}{s}$  bei Raumtemperatur ( $25^\circ$ ) vergleicht [MHS00], so sieht man, dass die zwei Werte sich in der selben Größenordnung befinden. Es muss aber gesagt werden, dass der Vorfaktor sich um  $\pm 1$  unterscheidet. Wenn man sich den Graphen genauer anschaut, so sieht man, dass die Werte nicht exakt auf der gefitteten Gerade liegen. Unter anderem könnten die Abweichung dadurch kommen. Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, wie man diese Messung noch genauer gestalten könnte. Indem man unter anderem die Pulslänge variiert, kann man diese so anpassen, dass sie nicht zu lange ist im Vergleich zur Echozeit. Hinzu kommt noch, dass man die Stromstärke groß genug wählen sollte, damit eine ausreichende Dämpfung vorhanden ist.

Wenn diese Feinheiten schon justiert oder probiert wurden, so gibt es noch die Option, die Probe an sich noch zu präparieren. Da bei der PGSE-Messung nur die Selbstdiffusion gemessen werden soll, ist darauf zu achten, dass in der Probe keine Konvektionsströme auftreten. Dies kann man unter anderem verhindern, wenn man statt einer Flüssigkeit einen Schwamm nimmt, der mit der zu untersuchenden Probe getränkt wird. Dadurch treten keine Konvektionsströme mehr auf und die Bewegung kommt nur durch Diffusion zu

stande. Bei dem Schwamm ist darauf zu achten, dass die Poren des Schwammes nicht zu klein sind, damit noch eine Diffusion statt finden kann.

Ein weiterer Punkt, warum der Literaturwert von dem ermittelten Wert abweichen könnte, liegt wohl daran, dass die Temperatur am Versuchstag relativ groß war. Durch die zusätzliche Wärme führt dies dazu, dass die Teilchen sich im Gefäß mehr bewegen und dies somit zu einem größeren Diffusionskoeffizienten führt.

Eine weitere Sache die zu beachten ist, dass der erste Datenpunkt nicht auf der Geraden liegt. Dies liegt oft an den Konvektionsströmen von der Probe, die vor allem bei größeren Proben auftreten.

## 6 Error discussion and conclusion

Despite all measured data make sense and are consistent with the literature, there are also errors which occurred. Let's begin by the setup and its position itself. Due to the orientation and position in the room the noise level in chapter 3.1 changes a lot. The noise level  $7.5 \mu\text{V}$  is a value below  $10 \mu\text{V}$  and therefore a acceptable noise level. To achieve excellent results it is even though necessary to have a noise level below  $3 \mu\text{V}$ . Furthermore some of the measured data depend on the earth's magnetic field and since this is not really strong (magnitude nT) even small metal objects can change its properties. The influence of the light source and the computer display were already discussed in the chapter 3.1. Even though the gradient coil should erase all inhomogeneous components of the magnetic field, there is always a slight probability that it is not homogeneous.

Another imperfection of the experiment is the duration of the pulses and the phases. With the help of figure 3.5 we analyzed that the  $B_1$  duration for a  $90^\circ$  pulse is 1.35 ms. Since the measurement steps in the figure 3.5 are rather high, the duration could also change a little. This error has a huge impact when it comes to the *Hahn* echo and the CPMG method and thus changes  $T_2$ .

Despite all errors the results confirm the theory and are consistent with the literature. This is allocable by the values for  $T_{1,p}$  of 2912.8800(48) ms and for  $T_{1,e}$  of 2753.0500(12) ms and for the measurements of  $T_2$  of 2317.760 00(62) ms. The research of the hydrogen signal in a pulse and collect experiment results in a width of the peak at half maximum (FWHM) of 1.177(42) Hz and is therefore really small. With the help of those values, the discussion of the values and the detailed introduction, the experiment shows the properties of a basic ENMR experiment quite good.

## Literatur

- [Adm] Administration, National: *Magnetic Field Calculators*. <https://www.ngdc.noaa.gov/geomag/calculators/magcalc.shtml?#igrfgrid>, looked up: 2020-07-21.
- [BaJ] July 18, 2016 BertramPosted at: *Gradients in NMR Spectroscopy – Part 5: The Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE) Experiment 2*. <https://magritek.com/2016/07/18/gradients-in-nmr-spectroscopy-part-5-the-pulsed-gradient-spin-echo-pgse-experiment/> looked up: 2020-08-13.
- [Hal06] Halse, Meghan E.: *Terranova-MRI EFNMR Student Guide*. Magritek Ltd, Stuttgart, 2006, ISBN 3-519-03082-9.
- [LLC] LLC, Elster: *Size of T1 vs T2*. <http://mri-q.com/why-is-t1--t2.html>, looked up: 2020-07-21.
- [MHS00] Manfred Holz, Stefan R. Heila und Antonio Sacco: *Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements*, 3rd October 2000. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2000/cp/b005319h>, looked up: 2020-08-13.
- [Mor01] Mortazavi, Saideh Sadat: *Earth Field Magnetic Resonance Imaging And Paramagnetic Contrast Agents*, last update: 2009-01-01. [https://scholarworks.utep.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3739&context=open\\_etd](https://scholarworks.utep.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3739&context=open_etd), looked up: 2020-07-16.

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Setup of the <i>Terranova-MRI EFNMR</i> . [Mor01]	2
3.1	Noise signal taken by the $B_1$ coil.	4
3.2	Fourier transformed noise signal of the previous figure 3.1.	5
3.3	Example signal for a pulse and collect signal made by the $B_1$ coil.	6
3.4	This figure shows the measured and calculated resonance frequencies for different capacities.	7
3.5	This figure shows which impact the $B_1$ pulse duration has on the amplitude of the FID.	9
3.6	Example spectrum for two different $B_1$ pulse durations.	10
3.7	This figure shows the impact of the capacity in the LCR circuit of the $B_1$ coil.	11
3.8	This figure shows the measured hydrogen signal after an acquisition delay of 25 ms and two possible ways to fit the peak.	13
3.9	Sketch to show how $T_1$ can be measured. [Mor01]	14
3.10	$T_{1,p}$ measurement by varying $\tau_p$ and observing how the attenuation $\frac{E}{E_0}$ evolves.	15
3.11	$T_{1,e}$ measurement by varying $t$ and observing how the attenuation $\frac{E}{E_0}$ evolves.	16
3.12	Example measurement of a single HAHN echo for an echo time of 0 ms.	17
3.13	Spectrum of a single HAHN echo applied by different shimming values.	18
3.14	This figure shows the impact of the 180 pulse phase.	20
3.15	Attenuation $\frac{E}{E_0}$ for different echo times and exponential fit of the data.	21
3.16	Attenuation $\frac{E}{E_0}$ for different echo maxima provided by the CPMG method.	22
4.1	Abhängigkeit der Signalintensität von der Polarisationszeit.	24
4.2	T1 Messung von Wasser	25
4.3	T2 Messung von Wasser	25
4.4	ToD:Relaxivitat $r_1$ von Kupfer	26
4.5	ToD:Relaxivitat $r_2$ von Kupfer	26
4.6	ToD:Relaxivitat $r_1$ von Mangan	27
4.7	ToD:Relaxivitat $r_2$ von Mangan	27
4.8	ToD:Alle Messungen T1 Cu2+	28
4.9	ToD:Alle Messungen T2Cu2+	28
4.10	ToD:Alle Messungen T1Mn2+	29
4.11	ToD:Alle Messungen T2MN2+	29
4.12	Die T1 Signale bei der jeweiligen Konzentration	30

4.13	Diese Abbildung dient zur Veranschaulichung der Messmethode im k-Raum. In Schritt 1 wird als erstes ein negativer Gradient angelegt, sodass im k-Raum der k-Vektor verringert wird. Das negative Gradientenfeld wird nun so lange angelegt, bis man die erwünschte Bandbreite in $-k_x$ -Richtung erreicht hat. Sobald dies geschehen ist, wird das gleiche Gradientenfeld nur in positiver Richtung nochmal angelegt. Dies passiert so lange, bis man im k-Raum die erwünschte Bandbreite von $-k_x$ bis $k_x$ erreicht hat. Das Signal wird hierbei während dem Vorgang (2) gemessen.[Hal06] . . . . .	31
4.14	1D-MRI in x-Richtung nach Anpassung der FOV und Bandbreite . . . . .	32
4.15	1-MRI in y-Richtung nach Anpassung der FOV . . . . .	33
4.16	Hier wird anschaulich ein Verlauf des k-Vektors in der transversalen-Ebene dargestellt. Als erster wird in Schritt 1 das Signal durch den $90^\circ$ -Puls in die transversale Ebene gebracht. Anschließend wird ein Gradient in negativer read-Richtung eingeschaltet. Zusätzlich wird auch der Phasengradient $G_p$ angelegt. Dies bedeutet, dass der k-Vektor in Abhängigkeit von der Zeit durch den phasen- und read-Raum durchgeht. Dies ist in der Abbildung mit der Nummer 2 markiert, wo der Pfeil vom Ursprung quer nach links oben verläuft. In dritten Schritt wird der Phasengradient ausgeschaltet was bedeutet, dass sich der k-Vektor nicht mehr entlang des Phasenraums mehr bewegt und somit nur noch von dem Gradienten in der read-Richtung abhängt. Das Vorzeichen von dem read-Gradienten wird geflippt, sodass dieser nicht mehr negativ ist sondern positiv. Ab hier hat man nun den gleichen Ablauf wie bei dem 1D-MRI. Man misst die Larmorfrequenz der Spins in Abhängigkeit von der Position, sodass man am Ende eine Linie von Datenpunkten erhält. Diese wurden zusätzlich noch in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Nachdem eine Linie im k-Raum vermessen wurde, wird der Gradient ausgeschaltet und man fängt wieder vom Anfang an. [Hal06] . . .	37
4.17	Hier wird versucht die $T_1$ -Relaxation deutlich zu machen indem die Polarisationszeiten verändert werden . . . . .	39
4.18	2D MRI mit der Polarisationszeit 1300 ms . . . . .	41
4.19	2D-MRI mit Relaxationskontrast von verschiedenen $T_2$ -Zeiten, durch verschiedene Echozeiten . . . . .	43

4.20	TODO!!; Zum tunen benutzte Daten des Puls and collect Experiments; Man soll noch die Integrale berechnen der einzelnen Peaks(aus den Integralen bekommt man dann das Verhältnuis von 1:2:3:3:2:1 oder so halt); Diese Peaks fitten bzw den abstand der Maximas berechnen=< daraus dann die Kopplungaskostante . . . . .	45
5.1	Die Abbildung veranschaulicht, wie ein PGSE-Experiment funktioniert. In der Abbildung (a) sieht man die zwei B <sub>1</sub> -Pulse, die man vom Hahn-Echo kennt. Nach diesen Pulsen sind zusätzlich zwei Gradientenpulse eingezeichnet. Die Dauer der Gradientenpulse wird als $\delta$ bezeichnet und die Zeit zwischen den beiden Pulsen wird als $\Delta$ bezeichnet. Die Abbildung (b) zeigt, wie sich die einzelne Spins in der Probe verhalten. Durch das Anlegen eines Gradientenfeldes, stellen sich unterschiedliche Lamorfrequenzen abhängig vom Ort ein. Dadurch präzidieren die Spins unterschiedlich schnell. Durch den 180°-Puls werden die Spins geflippt und durch das anlegen eines gleichen Gradientenfeldes werden die Spins wieder in Phase gebracht. [BaJ] . .	46
5.2	Stejskal-Tanner plot, wo die normierte Amplitude Logarhytmisch über $-\gamma^2 \delta^2 g^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right)$ aufgetragen wird. Hierbei wurde ein Diffusionskoeffizient von $3.11(26) \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ermittelt . . . . .	48

## Tabellenverzeichnis

4.1	Relaxivitäten von Kupfer und Mangan. . . . .	30
6.1	$T_1$ und $T_2$ abhängig vom Kontrastmittel und dessen Konzentration. . . . .	55

## Attachments



**Tabelle 6.1:**  $T_1$  und  $T_2$  abhängig vom Kontrastmittel und dessen Konzentration.

	T1	U(T1)-Fit	T2	U(T2)-Fit
Wasser	2199,46	0,003027	1901,06	89,83
$\text{Cu}^{2+}$ ( $0.5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	1394,84	0,001055	1215,51	0,0002529
$\text{Cu}^{2+}$ ( $1.0 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	1003,4	0,0004851	1066,44	0,0002621
$\text{Cu}^{2+}$ ( $2.0 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	646,849	71,54	748,404	0,0001937
$\text{Cu}^{2+}$ ( $4.0 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	431,268	0,0002906	341,83	0,0001228
$\text{Mn}^{2+}$ ( $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	1178,28	0,0009801	548,337	0,0001258
$\text{Mn}^{2+}$ ( $0.10 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	725,857	0,0006027	279,858	0,00008179
$\text{Mn}^{2+}$ ( $0.20 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	316,085	0,0003079	170,996	0,0001182
$\text{Mn}^{2+}$ ( $0.40 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ )	180,244	0,0001274	69,1512	0,0000547