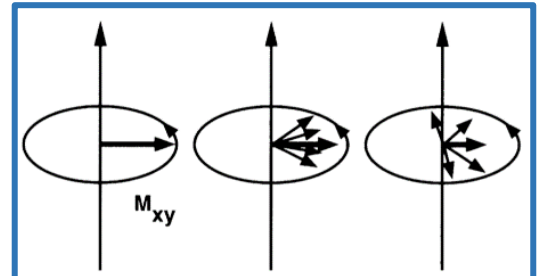
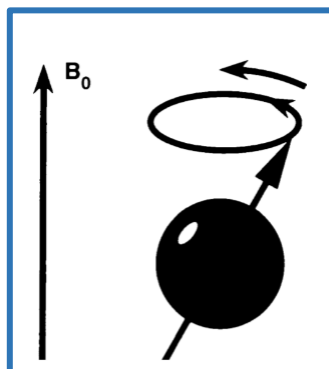
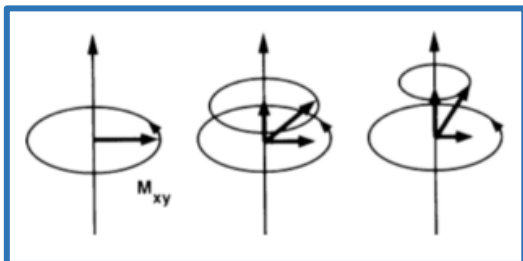
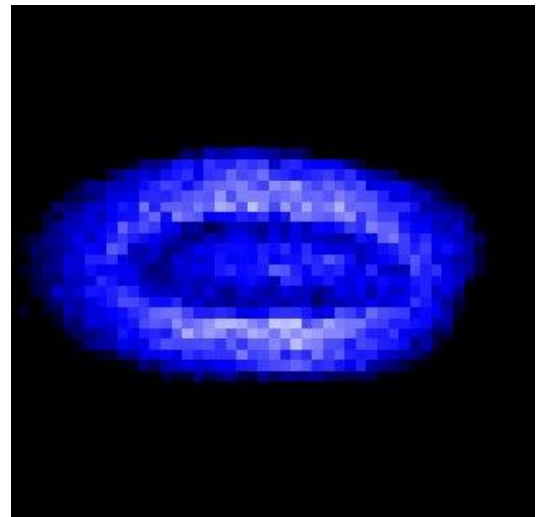
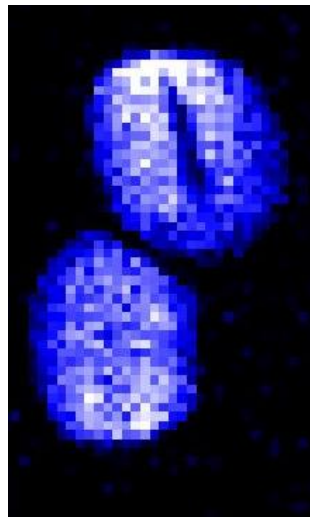
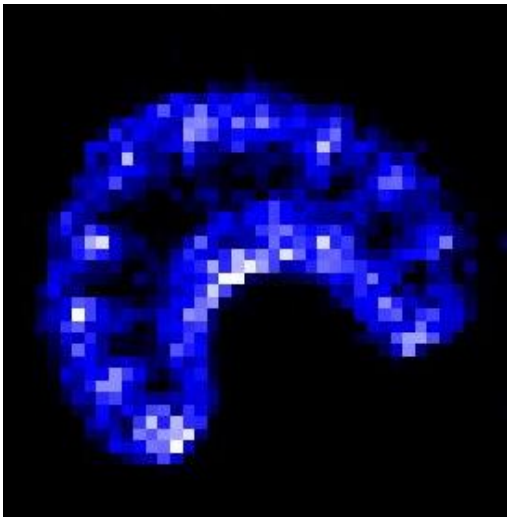


8. und 9. Februar 2016

# F61: KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE

Lange Auswertung von Sandra Bogen und Anna Schroeder



## Inhalt

Theoretische Grundlagen .....	2
Aufspaltung der Energieniveaus.....	2
Kernspin.....	2
Was ist der Kernspin?.....	2
Auswirkung eines statischen Magnetfeldes .....	3
Schwachtes Magnetfeld: Zeemaneffekt .....	3
Starkes Magnetfeld: Paschen-Back Effekt.....	4
Funktionsweise des Kernspintomographen .....	4
statisches Magnetfeld .....	4
Hochfrequenzsystem.....	5
T1: Longitudinale Relaxation .....	5
T2: Transversale Relaxation.....	6
Spin-Echo .....	7
Carr-Purcell.....	7
Gradientensystem .....	8
Gradientenfeld in z-Richtung.....	8
Gradientenfeld in y-Richtung: Phasenkodierung .....	8
Gradientenfeld in x-Richtung: Frequenzkodierung .....	9
Datenverarbeitung .....	9
Chemical shift .....	10
Durchführung und Auswertung.....	10
Vorbereitung .....	10
Part I: Measurements of relaxation times.....	10
Measurement $T_2$ by spin echo method .....	10
Measurement $T_2$ by Carr-Purcell .....	11
Measurement $T_1$ .....	11
Auswertung der gefitteten Werte .....	12
Part II: Chemical shift .....	12
Fragen zu Part I und Part II .....	14
Part III: Imaging with NMR .....	14
Eindimensional .....	14
Zweidimensional.....	15
Diskussion.....	16
Quellen .....	17

## Theoretische Grundlagen

### Aufspaltung der Energieniveaus

Zunächst stellen wir uns die Frage, wie die NMR (=nuclear magnetic resonance) entdeckt wurde? Betrachtet man die Übergänge beim Wasserstoffatom zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand immer genauer, stellt man fest, dass die Resonanzlinie aus 2 Linien besteht. Misst man noch genauer, stellt man fest, dass die beiden in noch weitere Linien aufspalten. Was ist dafür die Erklärung, also der physikalische Hintergrund?

Man fängt mit dem Bohr'schen Atommodell an. Dies beschreibt, wie sich die Elektronen quantenmechanisch um den Kern bewegen. Eine wesentliche Größe dieser Bewegung stellt die Drehimpulsquantisierung  $\vec{L}$  dar. Diese wird durch ganzzahlige Quantenzahlen charakterisiert; also 0,1,2,... . Nun hat man festgestellt, dass sich das Elektron zusätzlich noch um sich selbst dreht, was ebenfalls einen Drehimpuls darstellt; nämlich den Spin  $\vec{S}$ . Hier misst man eine halbzahlige Drehimpulsquantenzahl, nämlich  $\frac{1}{2}$ .

Dieser Spin koppelt mit dem Drehimpuls  $\vec{L}$  zu einem Gesamtsピン  $\vec{J}$ , dies nennt man die Spinbahnkopplung  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Dadurch ergibt sich die Feinstruktur, also eine Aufspaltung der Energieniveaus für Bahnen mit unterschiedlichem J, was für L ungleich 0 möglich ist.

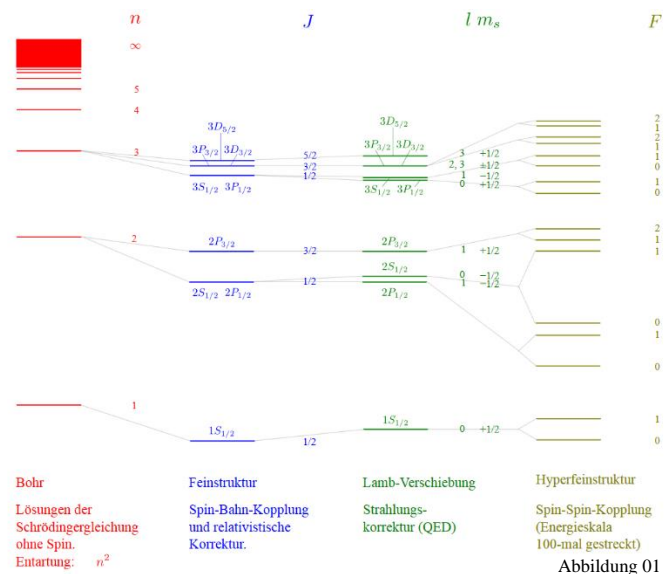


Abbildung 01

Die Lamb-Verschiebung überspringen wir, da sie für die Kernspinresonanz nicht relevant ist und betrachten als nächstes die Hyperfeinstruktur. Diese ist auf die Feststellung, dass auch der Kern einen Spin haben kann, zurückzuführen. Dieser Kernspin  $\vec{I}$ , der für ein Proton ebenfalls  $\frac{1}{2}$  beträgt, koppelt nun auch an die Spinbahnkopplung  $\vec{J}$ , wodurch sich die Spin-Spin-Bahnkopplung in der Hyperfeinstruktur  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$  ergibt, eine noch kleinere weitere Aufspaltung der Resonanzlinien.

## Kernspin

### Was ist der Kernspin?

Wie wir bereits wissen, haben Elektronen einen Spin. Das gleiche gilt nun auch für ein Proton. Es ist positiv geladen und dreht sich um sich selbst, hat also einen Spin. Somit liegt eine rotierende elektrische Ladung vor und diese besitzt ein magnetisches Moment  $\mu_P$ . Es verhält sich also wie ein kleiner magnetischer Kreisel, der von Magnetfeldern und elektromagnetischen Wellen beeinflusst werden kann.

Für das magnetische Moment gilt  $\vec{\mu}_P = \gamma_P \cdot \vec{I}$  also  $\mu_P = \gamma_P \cdot \sqrt{I(I+1)}\hbar$

Wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des jeweiligen Kerns, in diesem Fall für Protonen  $\gamma_P = 2,6752 \cdot 10^8 / \text{sT}$ , ist.

## Auswirkung eines statischen Magnetfeldes

Wir wissen, dass sich das Proton um sich selbst dreht und dabei die Drehachse über alle möglichen Richtungen verschmiert ist, es torkelt also vor sich hin. Was passiert nun, wenn ein Magnetfeld – oBdA in z-Richtung – auf ein Proton wirkt?

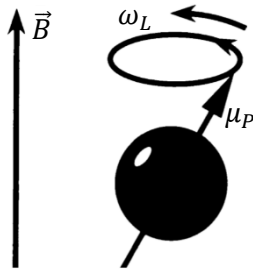


Abbildung 02

Dadurch zeichnen wir eine z-Richtung aus und greifen somit in die Symmetrie des Systems ein. Die Spinachse, um die das Proton präzediert, ist die z-Achse. Es führt dabei eine Ausweichbewegung durch, die Präzessionsbewegung genannt wird. Sie erfolgt mit einer charakteristischen Frequenz, der „Larmorfrequenz“  $\omega_{Larmor}$ . Diese ist proportional zur Stärke des Magnetfelds  $B_0$ . (analog klassischer Kreisel)

$$\omega_{Larmor} = \gamma_P \cdot B_0$$

$\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis (für Protonen  $\gamma_P = 2,6752 \cdot 10^8 / \text{sT}$ )

$$\omega_{Larmor} = g_P \cdot \frac{q_P}{2m_P} \cdot B_0$$

$g$ : Landé-Faktor (für Protonen  $g_P = 5,6$ ),  $q$  Ladung und  $m$  die Masse

Jetzt stellen wir uns die Fragen, was passiert, wenn wir ein Ensemble von Atomkernen haben - z.B. im menschlichen Körper – und nun ein Magnetfeld anlegen?

Das gemittelte magnetische Moment ist – nach einer gewissen Zeit – entweder parallel oder antiparallel zum Magnetfeld, gemäß der quantenmechanischen Regel für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme, ausgerichtet. Dabei richten sich mehr Spins parallel als antiparallel aus, da dies der energetisch günstigere Zustand für den Kern ist. Dies wird als Grundzustand bezeichnet. Außerdem laufen die Präzessionsbewegungen nicht synchron ab, sodass sich im Mittel eine Magnetisierung in Richtung des Magnetfelds ergibt. Dieses gemittelte Bild ist in Abbildung 03 dargestellt.

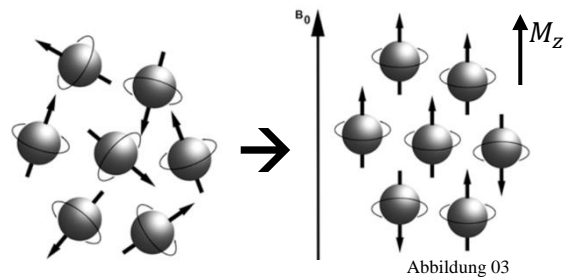


Abbildung 03

Diese Magnetisierung wird auch longitudinale Magnetisierung  $M_z$  genannt.

### Schwaches Magnetfeld: Zeemaneffekt

Nun kommen wir nochmal kurz zur Energieaufspaltung des Atoms zurück.

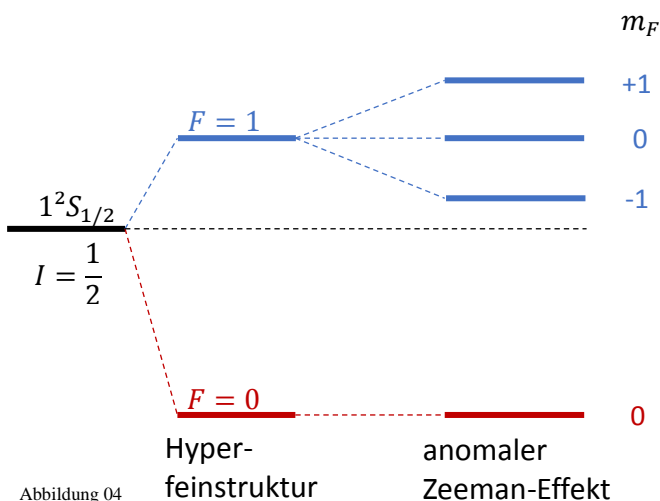
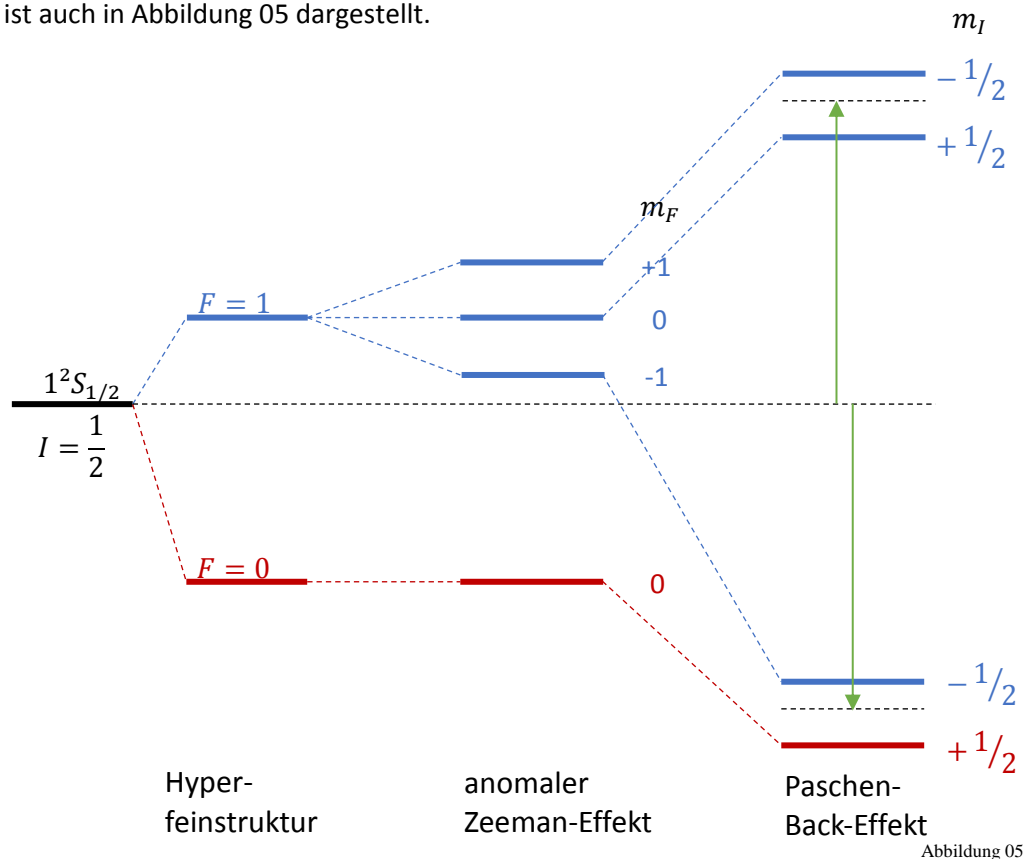


Abbildung 04

Legt man nun ein schwaches Magnetfeld an, dann spürt man, dass auch die Z-Komponente der gesamten Hyperfeinstruktur quantelt. Es handelt sich hierbei um den „anomaler Zeeman-Effekt“. Dabei entspricht die Anzahl der Aufspaltungen der Anzahl der jeweils möglichen Z-Komponenten. Da dies für energetisch höhere Zustände mit höheren möglichen F natürlich immer mehr Aufspaltungen ergibt, wird dies unübersichtlich. In Abbildung 04 haben wir deshalb nur die Aufspaltung für  $S_{1/2}$  dargestellt.

### Starkes Magnetfeld: Paschen-Back Effekt

Legt man ein starkes Magnetfeld an, dann bricht dieses die Kopplungen zwischen  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  und  $\vec{I}$  ganz auf und somit können alle 3 Beiträge in guter Näherung einzeln betrachtet werden. Für uns interessant sind nun die Kernzustände. Beim Wasserstoffatom sind es immer jeweils genau 2 ( $+\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$ ). Dies ist auch in Abbildung 05 dargestellt.



Dabei spalten die Kernzustände gleich auf; haben also gleiche Abstände, egal zu welchem L und S sie gehören.

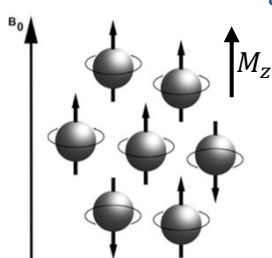
Bei der Aufspaltung, verhalten sich Kerne gleicher Sorte gleich. Strahlt man eine Frequenz ein, die dem Energieunterschied entspricht, kann man Übergänge induzieren und dies dann auf verschiedene Weise feststellen.

Was können wir damit tun? Um diese Frage zu beantworten, möchten wir jetzt auf den Aufbau eines Kernspintomographen zu sprechen kommen und dabei genauer auf die physikalischen Hintergründe dieses Aufbaus eingehen.

## Funktionsweise des Kernspintomographen

Die Kernspintomographie nutzt die magnetischen Eigenschaften des Wasserstoffatoms, welches Bestandteil aller organischen Molekülketten ist, um Bilder zu erzeugen.

### statisches Magnetfeld



Zunächst müssen wir uns wieder daran erinnern, was wir als erstes über die Auswirkung eines Magnetfelds auf den Kernspin gesagt haben: Das Magnetfeld gibt eine z-Richtung vor. Durch den Paschen-Back-Effekt wissen wir nun auch, dass wir hier nur die Auswirkung auf die Kerne – und für das Wasserstoffatom eben für das Proton – anschauen können.

Es richten sich gemäß Boltzmannverteilung mehr Spins parallel als antiparallel zum Magnetfeld aus, denn das ist der günstigere Energiezustand, und die Präzessionsbewegungen der Spins sind nicht synchron. Damit ergibt sich in Summe eine Magnetisierung genau in z-Richtung. Eigentlich folgen Protonen der Fermi-Dirac Statistik, aber für eine hohe thermische Energie  $k_B T$  im Vergleich zur elektromagnetischen Energie  $\hbar\omega$ , entspricht die Fermi-Dirac-Verteilung näherungsweise der Boltzmannverteilung. Diese ergibt sich zu:  $N_{\pm} = N_0 e^{\frac{E_0 \pm \Delta E}{k_B T}}$

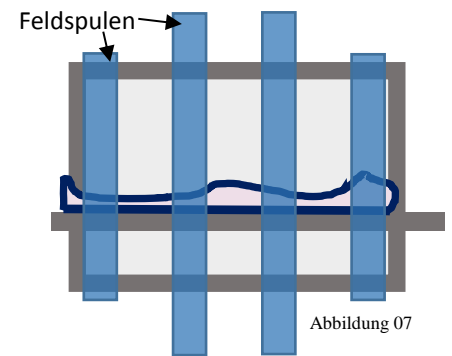


Abbildung 07

Also liegt eine longitudinale Magnetisierung  $M_z$  vor. Diese berechnet sich:  $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i = \frac{1}{V} (N_+ - N_-) = \frac{\mu N}{V} \sinh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{e}_z$  für  $\mu B \ll k_B T$  ergibt sich das „Curie-law“:  $\vec{M} \approx \frac{N}{V} \frac{\hbar^2 \gamma^2 I(I+1)}{3 k_B T} \vec{B}_0 \sim \frac{\vec{B}_0}{T}$

## Hochfrequenzsystem

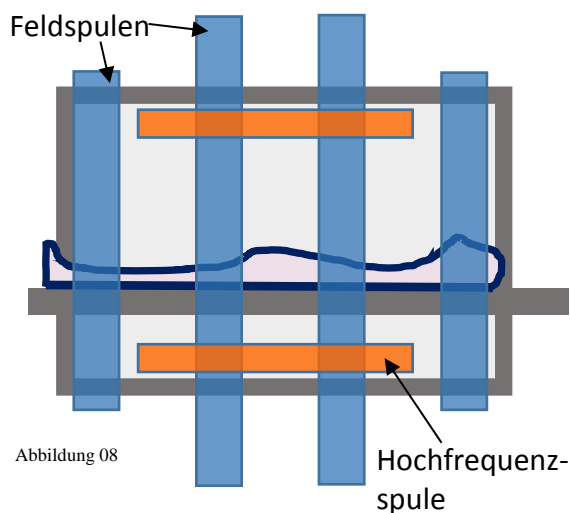


Abbildung 08

Nun wird noch ein weiteres Magnetfeld angelegt. Dieses rotiert effektiv in xy-Richtung – eigentlich verläuft es in x-Richtung mit  $\cos \omega t$ . Trifft man dabei die Eigenfrequenz, also die Larmorfrequenz  $\omega_{Larmor}$ , dann liegt Resonanz vor.

Bloch hat herausgefunden, dass sich die Erwartungswerte eines Ensembles eines 2-Niveau-System (z.B. Spin- $\frac{1}{2}$ -System) wie ein klassischer Kreisel verhalten, der im Ruhezustand in z-Richtung zeigt. Das vereinfacht das Folgende.

Der Winkel des magnetischen Gesamtmoments  $M_P$  zur z-Achse wird immer größer. Die Präzessionsbewegungen der Spins drehen sich jetzt mit dieser Frequenz in Phase mit.

Die Winkelzunahme erfolgt hierbei linear und das magnetische Moment dreht sich dann sogar noch unten – in die energetisch ungünstigere Richtung – und kommt dann auch wieder hoch. Der Auslenkwinkel ist dabei proportional zu der Zeit, die man das Magnetfeld angelegt hat:  $\alpha = \gamma B_x \Delta t$ .

### T1: Longitudinale Relaxation

Zur Bestimmung von  $T_1$  wird zunächst durch ein rotierendes Magnetfeld, das mit der Resonanzfrequenz eingestrahlt wird, ein  $180^\circ$ -Puls angelegt. Das bedeutet, dass am Ende des Pulses das magnetische Gesamtmoment  $M_P$  um  $180^\circ$  gedreht ist; die Spins werden also vom Grundzustand in den angeregten Zustand gebracht, sie befinden sich somit nicht mehr im thermischen Gleichgewicht, es liegt Inversion vor. Durch das Abschalten des Magnetfelds können die Spins durch spontane Übergänge vom angeregten in den Grundzustand wieder zurück ins thermische Gleichgewicht relaxieren. Der Zerfall in den Grundzustand erfolgt exponentiell mit der charakteristischen Zeitkonstanten  $T_1$ . Jetzt stellt sich die Frage, wie man diese Zeitkonstante bestimmen kann:

Man kann nur die transversal rotierende Komponente des resultierenden Spins – also des magnetischen Gesamtmoments  $M_P$  – messen, deshalb muss man nach dem  $180^\circ$  Puls mit einem  $90^\circ$  Puls die Spins in die xy-Ebene drehen. Anschließend wird in weiteren Spulen, die z.B. in y-Richtung

angebracht sind, ein Strom induziert; das „Magnetresonanz-Signal“. Die Stärke dieses Signals, das direkt nach dem 90° Puls gemessen wird, hängt nun von der Zeit ab, die zwischen dem 180° und dem 90° Puls vergangen ist; in dieser Zeit haben die Spins Zeit zur Relaxation in den Grundzustand. Sind genau die Hälfte der Spins relaxiert, befinden sich vor dem 90° Puls gleich viele oben wie unten, dann ist der resultierende Gesamtspin Null. Nach dem 90° Puls, wird also kein Signal gemessen.

Wartet man kürzer, dann sind mehr Spins antiparallel und wartet man länger, dann sind mehr Spins parallel zum Magnetfeld ausgerichtet. In beiden Fällen misst man nach dem 90° Puls ein von Null verschiedenes Signal.

Man muss also keine Absolutmessung der Signalstärke durchführen, sondern nur den zeitlichen Pulsabstand  $t$ , bei dem das Signal verschwindet, bestimmen. Dies ist der Fall, wenn die Hälfte zerfallen ist, also  $e^{-t/T_1} = \frac{1}{2}$ .

## T2: Transversale Relaxation

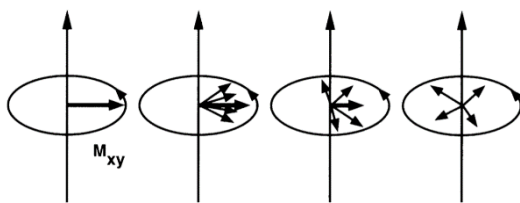


Abbildung 09

Auch um die transversale Relaxationszeit zu messen, benutzt man ein rotierendes Magnetfeld, das mit der Resonanzfrequenz eingestrahlt wird. Hier beginnt man allerdings mit einem 90° Puls, d.h. dass am Ende des Pulses das magnetische Gesamtmoment  $M_P$  um 90° ausgelenkt ist. Dann liegen die Spins in der xy-Ebene und rotieren weiter um die z-Achse. Man spricht hier von einer transversalen Magnetisierung  $M_{xy}$ .

Dadurch kann in den oben erwähnten Messspulen, die beispielsweise in y- Richtung angebracht sind, das „Magnetresonanz-Signal“ gemessen werden.

Zunächst sind die Präzessionsbewegungen zwar noch in Phase, allerdings laufen die Phasenkorrelationen der magnetischen Momente durch innere Magnetfelder – eine antiparallele Spin-Spin-Ausrichtung ist energetisch günstiger – auseinander. Die Zeit, bis das MR-Signal durch die Spin-Spin-Wechselwirkung verschwunden ist, wird als  $T_2$ - oder auch „Transversale Relaxation“ bezeichnet.

Allerdings ergibt sich ein Problem: durch nicht perfekte Homogenität des angelegten Feldes, kann die Relaxation nicht korrekt gemessen werden. Das Signal zerfällt durch das Auseinanderlaufen der Spins schneller, nämlich mit der Zeit  $T_2^*$  „free induction decay“. Es gilt  $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2,inhomogen}} + \frac{1}{T_2}$ .

Wie man dennoch  $T_2$  bestimmen kann, siehe „Spin Echo“ (Seite 7).

$T_1$ - und  $T_2$ - Relaxationen sind voneinander vollkommen unabhängig und laufen gleichzeitig ab. Wegen der  $T_2$ - Relaxation, ist das MR-Signal meist bereits nach 100-300ms zerfallen.

Dies hat Bloch festgestellt und in seinen berühmten Blochgleichungen zusammengefasst, diese beschreiben den Erwartungswert eines Ensembles von Teilchen und gelten für 2-Niveau-Systeme sogar exakt. Sie entsprechen genau dem Verhalten eines klassischen Kreisels:

$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}_a - \vec{e}_x \frac{M_x}{T_2} - \vec{e}_y \frac{M_y}{T_2} - \vec{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1}$ , dabei beschreibt der 1. Term die Präzessionsbewegung, die dem klassischen Kreisel entspricht. Die restlichen Terme sind dem klassischen nur ähnlich und beschreiben die Relaxation in x-, y- und z-Richtung. Wobei  $M_x$  und  $M_y$  die senkrechte

Magnetisierung  $M_\perp$  darstellen:  $M_\perp(t) = M_\perp^0 e^{-t/T_2}$ , die durch  $T_2$  bestimmt wird. Die parallele Komponente  $M_\parallel(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$  wird durch  $T_1$  bestimmt.



Wir brauchen jetzt eine Lösung, damit wir das abklingende Signal eindeutig mit  $T_1$  und  $T_2$  ohne das zuvor genannte Problem des inhomogenen Magnetfelds mit  $T_2^*$  vermessen können.

### Spin-Echo

Dazu nutzt man das Spin-Echo. Hierbei geht man folgendermaßen vor: Man lenkt das magnetischen Gesamtmoment  $M_P$  zunächst, wie bereits beschrieben, auf  $90^\circ$  aus und schaltet das rotierende Magnetfeld ab. Nun wartet man für eine gewisse Zeit  $t$  und schaltet dann das rotierende Magnetfeld wieder an, diesmal aber doppelt so lange wie zuvor. Da die Auslenkung weg von der z-Achse konstant ist, wird das magnetischen Gesamtmoment  $M_P$  dann um weitere  $180^\circ$  ausgelenkt. Nun läuft das Auseinanderlaufen der Spins praktischerweise genau umgekehrt ab, da die Inhomogenität ja konstant ist; die magnetischen Momente laufen wieder zusammen, bis sie synchron sind. Dafür brauchen sie logischerweise exakt die zuvor gewartete Zeit  $t$ . Anschließend laufen sie wieder auseinander. Den dabei induzierten Strom kann man leichter messen. Hierbei handelt es sich um das sogenannte „Spin-Echo“.

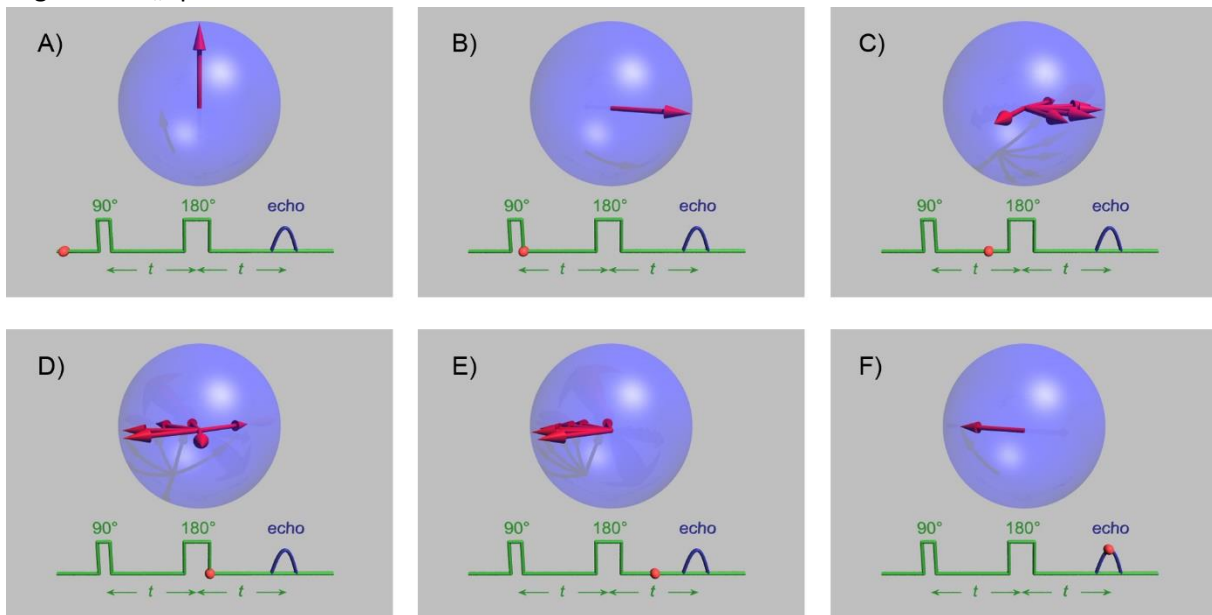


Abbildung 10

Nun wiederholt man diesen Vorgang für verschiedene Zeiten  $t$ . Je größer man  $t$  hierbei wählt, desto kleiner wird das gemessene MR-Signal, denn je länger man wartet, desto mehr Phasenkorrelationen

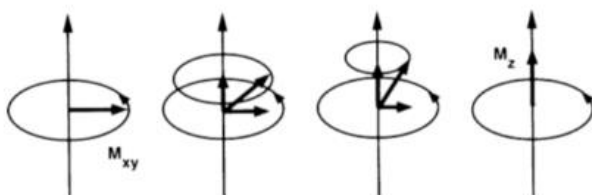


Abbildung 11

der magnetischen Momente sind schon auseinander gelaufen; also desto mehr hat sich das magnetischen Gesamtmoment  $M_P$  aus der  $90^\circ$ -Position in Richtung z-Achse bewegt (siehe Abbildung 11).

Nun kann man also das reine  $T_2$  durch einen  $90^\circ$  und einen anschließenden  $180^\circ$  Puls messen.

### Carr-Purcell

Diese Messmethode stellt eine Alternative zu den vielen Einzelmessungen von  $T_2$  bei verschiedenen Zeiten  $t$  dar. Hier wird nicht nur einmal ein  $180^\circ$  Puls nach dem  $90^\circ$  Puls ausgeführt, sondern mehrere. Hierbei wird ein größerer Wert erwartet, weil die Diffusionseffekte geringer sind als bei den Einzelmessungen. Die Spin-Echo-Methode gleicht inhomogene Magnetfelder aus, dabei setzt sie aber voraus, dass die Kernspins am gleichen Ort bzw. in einem Gebiet identischen Magnetfelds bleiben, bis das Echo kommt. Sonst laufen die Spins nichtmehr perfekt zusammen, wodurch sich eine scheinbar kürzere Relaxationszeit ergibt; was einem Messfehler entspricht. Dieser Effekt wird mit der Carr-Purcell-Methode minimiert, indem man nicht nach langer Zeit ein Echo, sondern viele  $180^\circ$ -



Pulse anlegt. Somit verfälscht das Driften nur noch die Messung zwischen zwei Einzelmessungen; der Effekt ist somit sehr viel kleiner.

An dieser Stelle sollten wir uns die Frage stellen, was von dem zu vermessenden Körper wir bis jetzt eigentlich bestimmt haben: Wir haben nun eine Stoff-Mittelung über die ganze Probe.

Unser Ziel ist es aber eigentlich, ein räumliches Bild des Körpers zu erhalten. Deshalb brauchen wir noch eine Veränderung an unserem Kernspintomographen:

## Gradientensystem

Solange das Magnetfeld über den ganzen Körper hinweg gleich stark (also homogen) ist, haben alle Spins genau dieselbe Larmorfrequenz. Deshalb würde so mit einem Anregungsimpuls immer der ganze Körper gleichzeitig angeregt werden.

Dazu verändern wir nochmal unser erstes Magnetfeld, also das welches in z-Richtung zeigt und die Kernspins ausgerichtet hat.

### Gradientenfeld in z-Richtung

Dieses Feld soll nun einen Gradienten in z-Richtung haben; so ist beispielsweise das Magnetfeld am Kopf stärker, als an den Füßen, oder eben andersrum. Was bringt das? Nun haben wir den Körper in Schichten der xy-Ebene aufgeteilt, die alle von unterschiedlich starken Magnetfeldern  $B_0$  in z-Richtung durchsetzt sind.

Das bedeutet auch, wie wir bereits am Anfang besprochen haben, dass die Präzessionsbewegungen jeder Schicht eine andere Larmorfrequenz haben, denn  $\omega_{Larmor} = \gamma_P \cdot B_0$ .

Abhängig von der Frequenz, die man nun bei der Einstrahlung des rotierenden Magnetfelds nutzt, gehen dann also die Spins einer bestimmten Ebene in Resonanz und man kann diese mit vorher genannter Methode der Relaxationszeit untersuchen. Hierbei handelt es sich um das sogenannte „Frequency Coding“

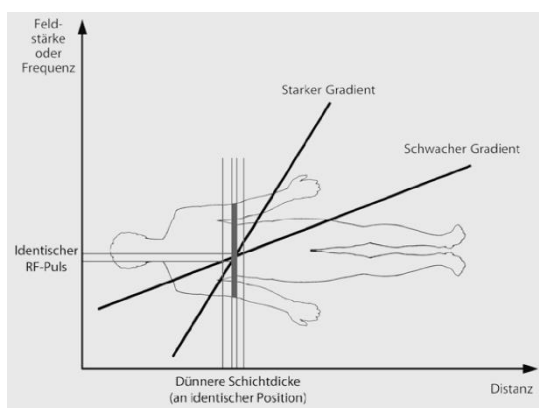


Abbildung 13

### Gradientenfeld in y-Richtung: Phasenkodierung

Um nun eine Zeile im Körper zu vermessen, brauchen wir noch ein Gradientenfeld in y-Richtung. Dieses ist aber, im Gegensatz zu dem in z-Richtung nicht die ganze Zeit in Betrieb, denn dann würde sich die Schicht einfach nur drehen, es wäre aber weiterhin eine Schicht. Das bringt also nichts.

Deshalb wird der Gradient nur kurz angeschaltet, nachdem die Gesamtmagnetisierung um  $90^\circ$  gedreht wurde. Da die Spins bereits angeregt sind und in der xy-Ebene präzidieren, kreisen nun die oberen etwas schneller als die unteren. Das hat eine Phasenverschiebung der Spins gegeneinander

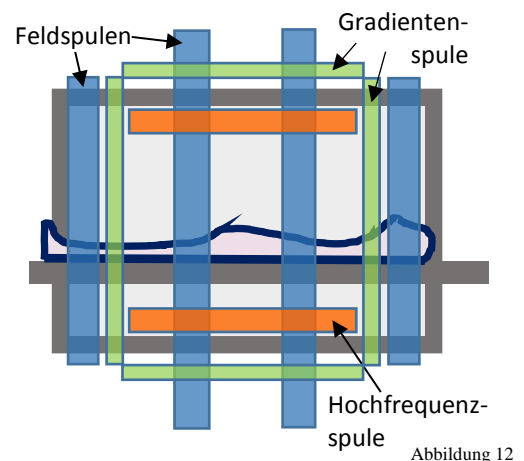


Abbildung 12

Nun haben wir also die Stoff-Mittelung einer Schicht. Dabei hängt die Schichtdicke von der Gradientenstärke ab. Eine geringere Gradientenstärke ergibt dickere Schichten und ein starker Gradient erzeugt dünnere.

Das endgültige Ziel ist es natürlich, eine Ortskodierung zu erhalten. Dazu verwendet man noch zwei weitere Gradientenspulen, einmal in x- und einmal in y-Richtung. Diese sollen helfen, das MR-Signal weiter aufzuschlüsseln.

zur Folge. Wie stark diese Phasenverschiebung ist, hängt von der Stärke und der Dauer des Gradienten in y-Richtung ab.

Schaltet man nun den Gradienten wieder ab, haben zwar alle Spins einer xy-Schicht wieder die gleiche Larmorfrequenz, allerdings hat das kurze Einschalten des 2. Gradienten zu einem Phasenvorsprung einer oberen gegenüber einer unteren Linie geführt.

Hierbei handelt es sich um das sogenannte „Phase Coding“, was rechnerisch das gleiche mit dem „Frequency Coding“ ist, allerdings wird bei letzterem die Gradientenstärke während der gesamten Messung konstant gehalten und die Signalstärke durch Induktion nach konstanten Zeitintervallen gemessen. Beim „Phase Coding“ werden mehrere Messungen mit verschiedenen Gradientenstärken durchgeführt, aber eine Gradientenstärke wird immer nur während eines Zeitintervalls eingestrahlt. Zwischen jeder Einzelmessung muss bei dieser Messmethode allerdings abgewartet werden, bis der Grundzustand wieder erreicht ist.

Somit kann jede Zeile innerhalb einer Schicht durch ihre Phase des Echos identifiziert werden. Beim Spin-Echo kann man damit einzelne Zeilen separieren. Dabei ist allerdings zu beachten, dass es durchaus eine Einschränkung in der Auflösung gibt, denn der Phasendifferenz zwischen zwei Schichten muss immer kleiner als  $2\pi$  sein, sonst würde man mehrere Zeilen gleichzeitig ausmessen.

Wir sind also schon ganz nah am Ziel, individuelle Punkte bestimmen zu können.

### Gradientenfeld in x-Richtung: Frequenzkodierung

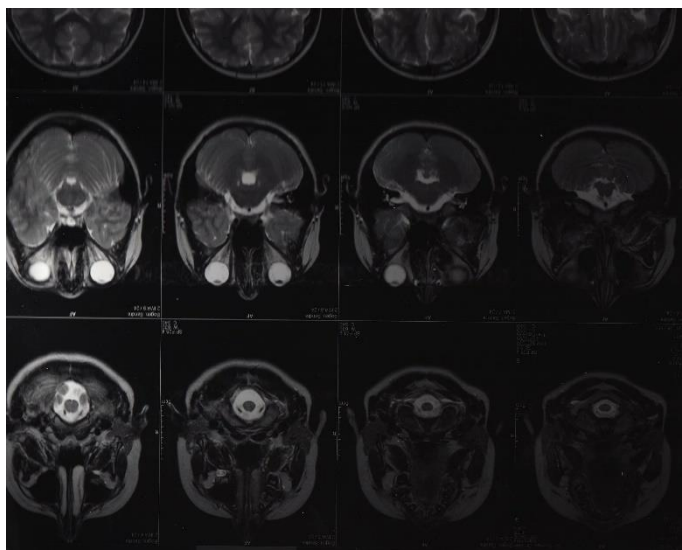
Wir brauchen noch ein 3. Gradientenfeld, das seinen Gradienten in x-Richtung hat. Legt man dieses zur Zeit des Echos an, dann hat dies zur Folge, dass das ganz am Anfang angelegte Magnetfeld, das in z-Richtung zeigt, von rechts nach links zunimmt. Die Larmorfrequenz verhält sich natürlich wieder abhängig vom jeweiligen Magnetfeld: links präzedieren die Spins jetzt schneller als rechts.

Misst man nun das Echo des MR-Signals, dann empfängt man nicht eine einzige Frequenz, sondern ein ganzes Frequenzspektrum. Die hohen Frequenzen kommen dabei beispielsweise von links und die tiefen vom rechten Rand der Schicht. Somit kann nun jede Spalte durch ihre Frequenz identifiziert werden.

Deshalb ist die Messmethode des Echos so hilfreich, denn es ermöglicht, dass man die Gradientenfelder nacheinander wirken lassen kann.

Durch Auswahl der Schicht und dann durch Frequenz und Phase, ist jedes Volumenelement eindeutig charakterisiert. Allerdings kommen alle Frequenzen gleichzeitig an, eben überlagert.

## Datenverarbeitung



Durch Fourier Transformation, bekommt man dann im Frequenzraum ein Bild: Dabei entspricht jeder Frequenz ein Punkt. An welchem Punkt genau welches B-Feld gewirkt hat, weiß ich ja, da ich es selbst angelegt habe und so kann man Punkt für Punkt, Zeile für Zeile und Schicht für Schicht bestimmen, bis man den ganzen Körper zusammen hat.

Abbildung 14

## Chemical shift

Nun betrachten wir die Larmorfrequenz noch etwas genauer. Bis jetzt haben wir nur die von einzelnen Protonen im Magnetfeld betrachtet, aber nicht berücksichtigt, dass die Protonen insgesamt in Molekülen gebunden sind. Auch hier greift das Magnetfeld  $\vec{B}_0$  wieder an die Protonen an und richtet die Spins aus, aber zusätzlich kommen noch Abschirmungseffekte  $\delta\vec{B}$  durch die Elektronenorbitale hinzu. Auch diese Abschirmeffekte hängen von ab:  $\delta\vec{B} = -\sigma\vec{B}_0$

## Durchführung und Auswertung

### Vorbereitung

Zunächst muss die Arbeitsfrequenz  $\omega_{HF} - \omega_L$  auf  $1\text{kHz}$  eingestellt werden.

Unsere Einstellung:  $(1,020 \pm 0,050)\text{ms}$ , also  $(980 \pm 48)\text{Hz}$ .

Für Puls 1 soll eine maximale Amplitude gemessen werden, dies erreichen wir durch Einstellung 2 bei  $(21,2 \pm 0,05)\text{V}$  und für Puls 2 sollte eine minimale Amplitude gemessen werden, was wir ebenfalls bei Einstellung 2 mit  $(8,0 \pm 0,05)\text{V}$  erreichen.

### Part I: Measurements of relaxation times

#### Measurement $T_2$ by spin echo method

##### Probe 1 (Anhang 1)

Echo Zeit	Mittelwert	Fehler
20	54,51	0,125
40	44,64	0,082
60	36,48	0,084
80	29,91	0,073
100	24,59	0,049
120	19,89	0,094
140	16,04	0,082
180	10,05	0,081
200	7,75	0,097
240	4,66	0,085

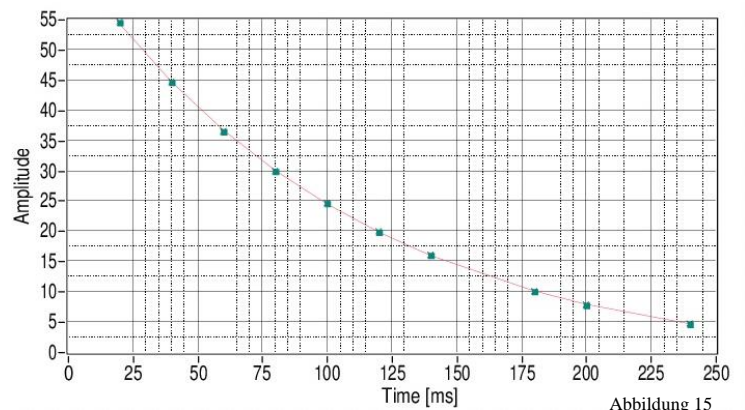


Abbildung 15

##### Probe 3 (Anhang 2)

Echo Zeit	Mittelwert	Fehler
40	15,62	0,072
60	14,26	0,078
80	12,24	0,059
100	10,75	0,069
120	9,54	0,095
140	9,05	0,042
160	7,15	0,053
180	6,18	0,087
240	3,90	0,041
280	2,79	0,070

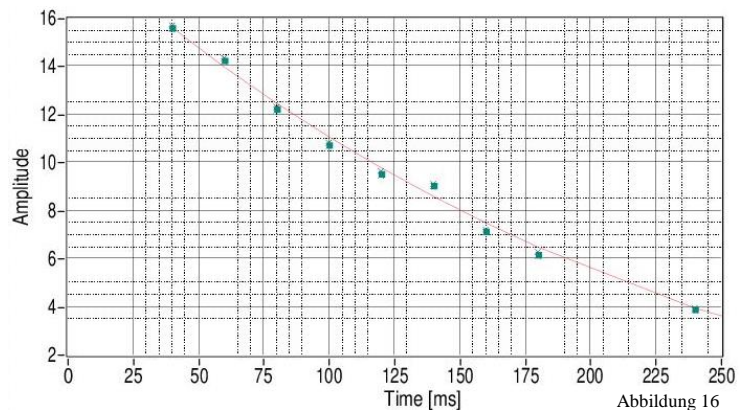
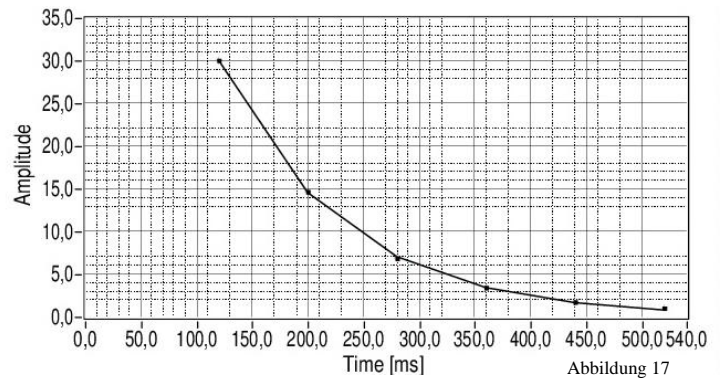


Abbildung 16

Measurement  $T_2$  by Carr-Purcell

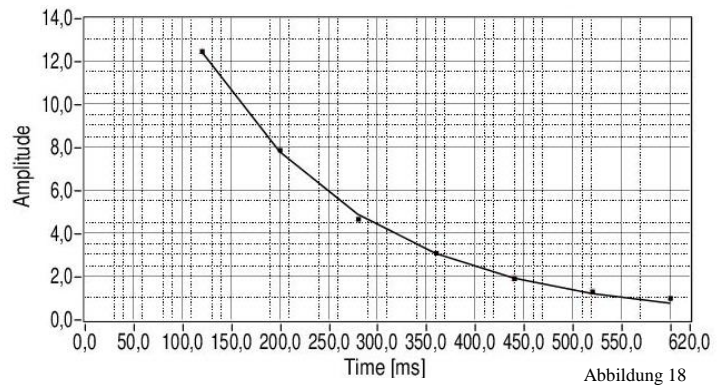
## Probe 1 (Anhang 3)

Spin-Echo Zeit	Mittelwert	Fehler
120	30,03	0,10
200	14,66	0,10
280	6,88	0,07
360	3,45	0,13
440	1,76	0,08
520	1,04	0,07



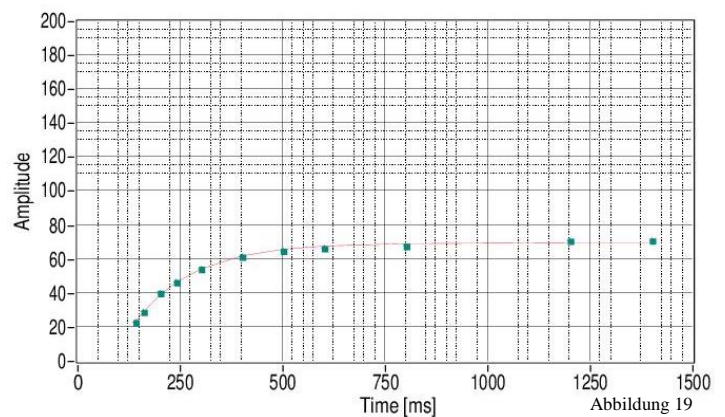
## Probe 3 (Anhang 4)

Spin-Echo Zeit	Mittelwert	Fehler
120	12,47	0,09
200	7,89	0,10
280	4,68	0,08
360	3,10	0,08
440	1,92	0,12
520	1,31	0,12
600	1,00	0,08

Measurement  $T_1$ 

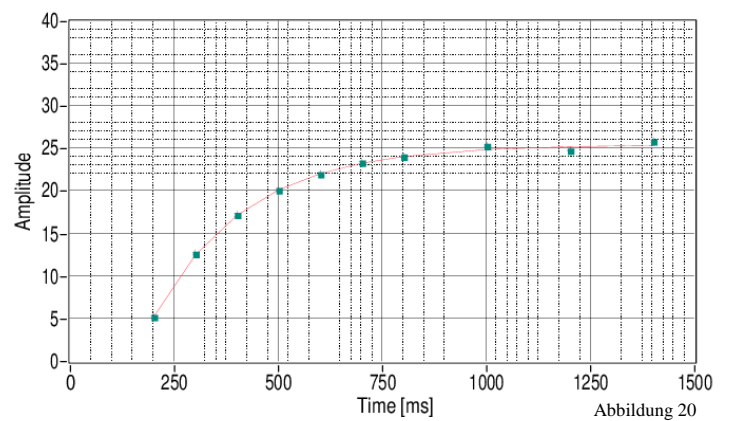
## Probe 1 (Anhang 5)

Echo Zeit	Mittelwert	Fehler
142	22,69	0,100
162	28,82	0,161
202	39,94	0,163
242	46,35	0,066
302	54,10	0,124
402	61,36	0,168
502	64,73	0,132
602	66,33	0,143
802	67,67	0,182
1402	70,82	0,130



## Probe 3 (Anhang 6)

Echo Zeit	Mittelwert	Fehler
202	5,17	0,106
302	12,59	0,135
402	17,18	0,146
502	20,08	0,090
602	21,97	0,151
702	23,32	0,181
802	24,03	0,103
1002	25,29	0,120
1202	24,75	0,095
1402	25,83	0,132





## Auswertung der gefitteten Werte

Probe	$T_2$ [ms]	$T_2$ mit CP [ms]	$T_1$ [ms]
1	$103,6 \pm 0,5$	$110,3 \pm 0,6$	$144,7 \pm 0,8$
3	$185,4 \pm 2,8$	$171,2 \pm 2,1$	$224,3 \pm 3,1$

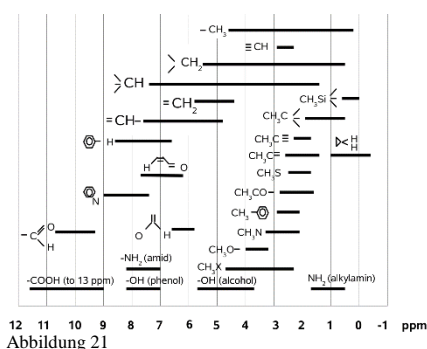
$T_2$  (CP) und  $T_2$  werden jeweils durch die Funktion  $M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-t/T_2}$  angefitet. Erwartet ist, dass  $T_2$  (CP) größer  $T_2$ , das ist bei Probe 1 auch der Fall; bei Probe 3 nicht. Diese Abweichung bei Probe 3 kann durch Fehlerfortpflanzung erklärt werden, da bei CP alle Werte auf eine  $90^\circ$  Auslenkung zurückzuführen sind, die dann n  $180^\circ$  Pulse erfährt. Dadurch multiplizieren sich Messfehler mit einer Potenz von n; hat man also eine Ungenauigkeit – z.B. die Kalibrierung des  $180^\circ$  Pulses – wird diese weiter gegeben. Insgesamt wird  $T_2$  kleiner als  $T_1$ , was durch die Funktion  $M_{\parallel}(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$  angefitet wird, erwartet, was hier auch jeweils der Fall ist. Bei  $T_2$  dominiert die Spin-Spin-Wechselwirkung: Dipole wollen sich antiparallel ausrichten, da dies energetisch günstiger ist. Das geht schneller als die Spin-Gitter Wechselwirkung, die bei  $T_1$  betrachtet wird, denn diese beschreibt die Zeit, die gewartet wird, bis sich die mittlere Magnetisierung von antiparallel wieder parallel zum angelegten MF ausgerichtet hat; dies geschieht, indem sich einzelne Spins nach und nach von  $-1/2$  wieder zu  $+1/2$  ausrichten.

Außerdem sieht man, dass die Relaxationszeiten der 1. Probe kürzere als die der 3. Probe sind. Bei den Proben handelt es sich um eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit unterschiedlicher Konzentration. Da Cu-Kerne einen Spin von  $3/2$  haben, was – wie oben beschrieben – ein magnetisches Moment verursacht, ist eine weitere Dipol-Dipol-Wechselwirkung möglich. Dadurch können Wassermoleküle an Kupferatome koppeln. Je mehr Kupferatome also da sind, desto mehr Kopplungen zwischen Wasser und Kupfer können entstehen und desto kürzer ist Relaxationszeit. Somit kann man Probe 1 als die Probe mit höherer  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration identifizieren.

## Part II: Chemical shift

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben A-E gehen wir folgendermaßen vor:

Zunächst einmal wird ein Frequenzspektrum aufgenommen, dabei kommt es zu verschiedenen Peaks, die bei den Larmorfrequenzen der jeweiligen chemischen Gruppe liegen. Die Anzahl der Peaks hängt von den verschiedenen Abschirmungen durch Moleküle ab, die die Protonen in der Probe erfahren. Die Intensität der jeweiligen Peaks wird dabei durch die Anzahl der Protonen, die durch eine bestimmte Sorte Moleküle abgestrahlt wird, bestimmt.



Da die Halbwertsbreite der gemessenen Resonanzfrequenz bei inhomogenem B-Feld breit ist, werden die Proben mithilfe von Druckluft in Rotation versetzt, sodass die Teilchen im Mittel ein konstantes B-Feld erfahren.

Für alle zu vermessenden Proben existieren 2 (X und X+), dabei enthält X+ zusätzlich zur Probe noch einen Referenzstoff: Tetramethyl-Silan (TMS). Vergleicht man nun die Frequenzspektren der beiden, sieht man, welcher Peak durch den Referenzstoff

entstanden ist. Anschließend werden die verbleibenden Peaks gefittet und ihre Peakdifferenz zur Referenzprobe bestimmt. Mit Hilfe dieser Referenz, kann aus einer Grafik (Abbildung 21) für jede Peakdifferenz der jeweilige Stoff bestimmt werden.

**Probe A+ (Anhang 7)**

Tabelle 1

Peak	Frequenz	ppm	Differenz zu Referenz	Was?
1	324	16,4	Referenz	
2	367,9	18,6	2,2	CH <sub>3</sub>
3	400,1	20,2	3,8	FCH <sub>2</sub>
4	447,8	22,6	6,2	FCH <sub>2</sub>

Bei Probe A handelt es sich um „**Fluoracetone**“. Fluoratome (ug-Kerne) haben selbst einen Spin  $\frac{1}{2}$ , der an das Proton koppeln kann; sowohl parallel als auch antiparallel, wodurch es zu einer Aufspaltung des Energieniveaus kommt, was man mit Störungstheorie berechnen kann. Deshalb gibt es hier 2 Differenzen zum Peak des Referenzstoffs. Der CO-Term ergibt wegen Spin 0 keine Resonanz.

**Probe B+ (Anhang 8)**

Tabelle 2

Peak	Frequenz	ppm	Differenz zu Referenz	Was?
1	280,3	14,2	Referenz	
2	323,9	16,4	2,2	CH <sub>3</sub>
3	418,0	21,1	6,9	Benzolring

Damit kann die Probe B entweder „Toluol“ oder „P-Xylol“ enthalten, da hier aber im Vergleich zur Probe E die Intensität der Peaks des CH<sub>3</sub> höher ist, muss es sich bei Probe B um „**P-Xylol**“ handeln.

**Probe C+ (Anhang 9)**

Tabelle 3

Peak	Frequenz	ppm	Differenz zu Referenz	Was?
1	268	13,5	Referenz	
2	308,6	15,6	2,1	CH <sub>3</sub>
3	497,8	25,1	12,4	COOH (Säurerest)

Damit sollte die Probe C „**Acetic acid**“ beinhalten.

**Probe D+ (Anhang 10)**

Tabelle 4

Peak	Frequenz	ppm	Differenz zu Referenz	Was?
1	612,2	30,9	Referenz	
2	689,1	34,8	3,9	FCH <sub>2</sub>
3	736,7	37,2	6,3	FCH <sub>2</sub>

Bei Probe D handelt es sich um „**Fluoracetonitril**“. Auch hier gibt es wieder – wie zuvor beschrieben – eine Aufspaltung der Energieniveaus. Der CN-Term ergibt wegen Spin 0 keine Resonanz.

**Probe E+ (Anhang 11)**

Tabelle 5

Peak	Frequenz	ppm	Differenz zu Referenz	Was?
1	249,7	12,6	Referenz	
2	292,6	14,8	2,2	CH <sub>3</sub>
3	388,0	19,6	7,0	Benzolring

Wie bereits bei Probe B erwähnt, kommt auch für Probe E entweder „Toluol“ oder „P-Xylol“ enthalten, da hier aber im Vergleich zur Probe B die Intensität des Peaks von CH<sub>3</sub> kleiner ist, handelt es sich bei Probe E um „**Toluol**“.

## Fragen zu Part I und Part II

1. Zunächst soll grob das  $B_0$  Feld in z- Richtung bestimmt werden. Dazu benutzen wir die Formel:  $\omega_{Larmor} = \gamma_P \cdot B_0$  mit  $\gamma_P = 2,6752 \cdot 10^8 / sT$  und für  $\omega_L$  wählen wir  $\omega_0 = 2\pi \cdot 20 MHz$ , da die Arbeitsfrequenz  $\omega_A = 1 kHz$  vernachlässigt werden kann  $\rightarrow B_0 = \frac{\omega_L}{\gamma_P} \approx 470 mT$ .
2. Außerdem soll noch die Magnetfeldstärke des rotierenden Magnetfelds bestimmt werden. Dazu benutzen wir die Formel:  $\alpha = \gamma B_x \Delta t$ . Nun müssen noch die Zeiten in Abhängigkeit der Winkel bestimmt werden. Diese ergaben sich zu:  $\Delta t_{\pi/2} \approx 1,15 \mu s$  und  $\Delta t_{\pi} \approx 2,50 \mu s$ .  
 $\rightarrow B_{\pi/2} = \frac{\alpha}{\gamma \Delta t} \approx 5,11 mT$  und  $B_{\pi} = \frac{\alpha}{\gamma \Delta t} \approx 4,70 mT$ , im Mittel ergibt sich also:  $B_x \approx 4,9 mT$ .
3. Nun soll noch die Energieaufspaltung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt werden. Dazu betrachten wir die Aufspaltung bei Fluor.  $\Delta E_{Dipol-Dipol} = h(v_1 - v_2) = 0,20 peV$ .
4. Schlussendlich soll noch die Aufspaltungsenergie durch NMR bestimmt werden, dabei schätzen wir die Halbwertsbreite auf ca. 10Hz:  $\Delta E_{NMR} = 0,05 peV$ . Hierbei wird deutlich, dass sich die Energieaufspaltungen in einer sehr kleinen Skala bewegen, im Gegensatz zu Zerfällen, die im deutlichen  $keV$  Bereich liegen.

## Part III: Imaging with NMR

### Eindimensional

Hier wird – wie oben beschrieben - nur der Gradient in Richtung des  $B_0$  Felds angelegt. Zunächst betrachten wir reines Öl und Wasser, ersteres ergibt eine Stufenfunktion. Bei Wasser kann man eine Abweichung von der erwarteten Stufenfunktion erkennen. Erstens weil das Feld nicht perfekt homogen ist und zweitens die sinc-Funktion, die die Fouriertransformierte der Stufenfunktion ist und somit den Frequenzverlauf darstellt, nur endlich viele Hauptschwingungen in der Messung hat. Das Signal von Wasser ist stärker als das des Öls, weil die Dichte an Protonen größer ist. Bei Wasser kommt es des Weiteren noch zu Randeffekten, die wegen dem Glasboden und der Oberflächenspannung auftreten. Außerdem wird dann noch Öl, das 5 Teflonscheiben umhüllt, betrachtet. Teflon ergibt kein Signal und so sind in der ursprünglichen Stufenfunktion des Öls Einschnitte an den Stellen, wo sich das Teflon befindet, erkennbar. Damit kann man dann auch eine Aussage über die Auflösung treffen; man kann die Einschnitte durch die Teflonscheiben – die eine Dicke von 1mm haben – deutlich erkennen, allerdings werden sie auch nicht durch perfekte Stufenfunktionen dargestellt. Insofern ist die Auflösung einiges besser als 1mm, allerdings auch nicht perfekt.

Anschließend soll die Ausbreitung von Öl in Sand beobachtet werden, indem man auf ca. 1,5cm Sand – Sand erzeugt ebenfalls kein Bild - etwas Öl träufelt und dann die Ausbreitung des Öls durch die Messung beobachtet. Dieser Prozess beschreibt keine Diffusion, da bei einer Diffusion eine konvexe Funktion (vgl Abb 22) erwartet, wir aber eine konkave gemessen haben. (Anhang 12)

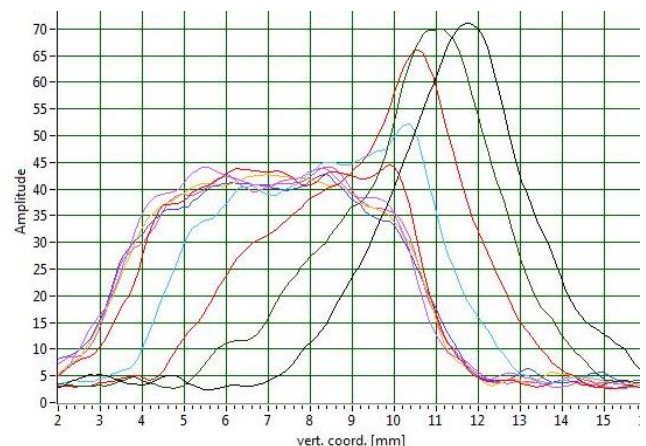


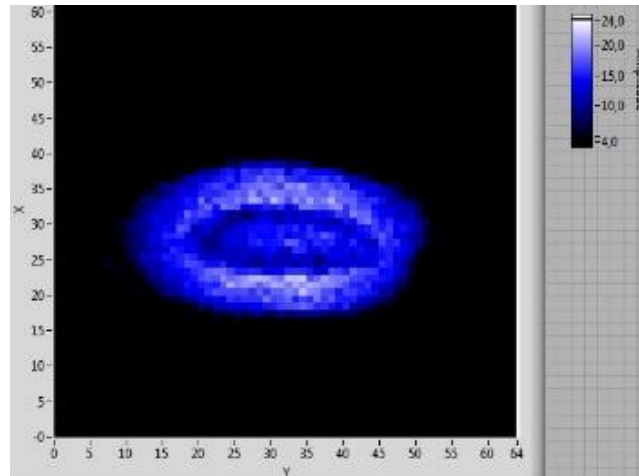
Abbildung 22



### Zweidimensional

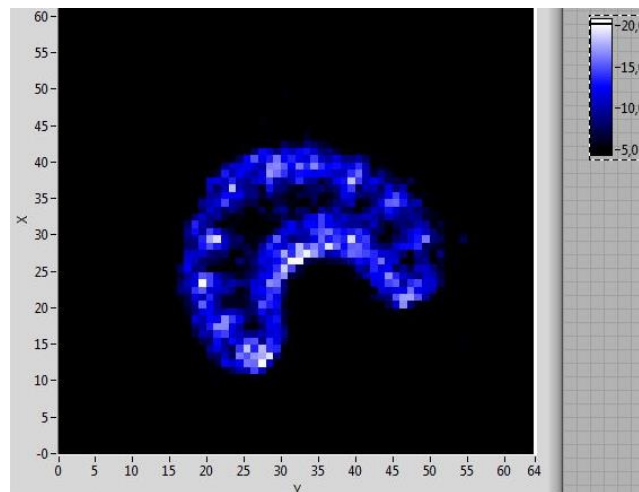
Auch hier soll zunächst wieder Öl betrachtet werden. Diesmal wird ein horizontaler Schnitt durch das Reagenzglas gemacht, was einen Kreis ergibt. Anschließend wird die Probe noch in einem vertikalen Schnitt vermessen, was ein Rechteck, allerdings mit einer „Dalle“ am oberen Rand; Diese „Dalle“ liegt daran, dass das Öl am Rand am Reagenzglas haftet („Oberflächenspannung“).

Zum Schluss können wir noch Objekte unserer Wahl betrachten.



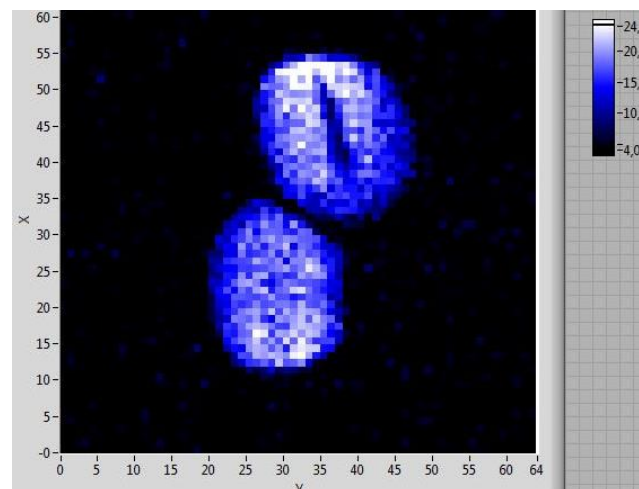
Olive

Abbildung 23



Staudensellerie

Abbildung 24



Erdnuss

Abbildung 25

## Diskussion

In den ersten beiden Teilen haben wir mit einem alten „selbst gebauten“ Gerät gemessen, welches keine gute thermische Abschirmung hat. Was zur Folge hat, dass das  $B_0$ -Feld sehr sensibel ist. Dies war bei der Messung der Relaxationszeiten durch die ständige Verschiebung der Arbeitsfrequenzen deutlich erkennbar. Durch noch häufigeres Nachjustieren, hätte man die Ergebnisse wohl besser vergleichen können. Hier wäre ein thermisch konstant gehaltenes Gerät – wie im 3. Versuchsteil – angenehm. Eine weitere Optimierungsoption wären mehr Wertepaare gewesen; dadurch wären die Fitparameter der Blochgleichungen noch genauer geworden. Außerdem hätte man erwartet – wie in der Auswertung erwähnt –, dass die  $T_2$  Messung mit Carr-Purcell kleiner ist als die  $T_2$  Messung. Das war bei uns allerdings nicht der Fall, was man allerdings mit Fehlerfortpflanzung trotzdem physikalisch erklären kann. Somit finden sich für beide möglichen Ergebnisse – größer und kleiner – Erklärungen. Somit hatten wir nicht das Gefühl, dass diese Messung uns hilft, etwas nachzuweisen. Ein erneutes Messen und genaueres Einstellen der Pulse wäre hierbei eventuell sinnvoller gewesen.

Der selbe Gerätefehler wie in Teil 1, war auch bei der Messung der chemischen Verschiebung vorhanden, spielt hierbei allerdings keine tragende Rolle, da die chemische Verschiebung unabhängig von der Größe des B-Feldes ist. Interessant zu sehen war, dass der Inhomogenität des B-Feldes durch schnelles Drehen mit Druckluft entgegengewirkt werden konnte.

Für die Bildgebung, haben wir das wesentlich neuere „Bruker NMR analyzer mq7.5“ benutzt, bei dem die Gradientenfelder aus einem System von Helmholtzspulen angelegt werden. Außerdem wird die Temperatur im Gerät annähernd konstant gehalten. Aus den ein- und zweidimensionalen Bildern konnte man gute Rückschlüsse zu den untersuchten Proben ziehen; z.B. das beim Versickern von Öl in Sand keine Diffusion stattfinden kann. Bei der 2dimensionalen NMR war das anschließend dargestellte Bild der Probe nicht wie erwartet homogen, allerdings liegt dies vermutlich an kleinen Softwareungenauigkeiten und ist vernachlässigbar.

Alles in allem hat dieser Versuch sehr geholfen, das über die letzten Semester gelernte theoretische Wissen aus vielen Bereichen der Physik zusammenzuführen und einmal zur Anwendung zu bringen. Der Versuch war sehr interessant, nicht zuletzt durch das breite Anwendungsfeld der NMR in der medizinischen Physik, bei der Tumorerkennung oder auch in der Biologie bei der Phosphor-Analyse.

## Quellen

### Bücher

- „Wie funktioniert MRI“ 7. Auflage von Dominik Weishaupt, Victor D. Köchli, Borut Marincek  
Erschienen 2014 im „Springer-Verlag“
- „Entwicklung von Methoden zur schnellen 3D-Messung der T1 und T2-Relaxationszeit“ (Grundlagen)  
Doktorarbeit von Philipp Krämer (2014)
- „Diffusions-Poren-Bildgebung mittels kernmagnetischer Resonanz“ (Grundlagen)  
Doktorarbeit von Tristan Anselm Kuder (2014)
- Versuchsanleitung zu diesem FP-Versuch

### Internet

<http://wswww.physik.uni-mainz.de/F-Praktikum/SS2010/PierreSissol.pdf>

[http://www.idir.uniklinikum-jena.de/idir\\_media/kirad\\_multimedia/VL\\_Zahn/VLZahn\\_MRT.pdf](http://www.idir.uniklinikum-jena.de/idir_media/kirad_multimedia/VL_Zahn/VLZahn_MRT.pdf)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Spin-Echo>

[http://en.wikipedia.org/wiki/Relaxation\\_%28NMR%29](http://en.wikipedia.org/wiki/Relaxation_%28NMR%29)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Magnetresonanztomographie>

[http://en.wikipedia.org/wiki/Bloch\\_equations](http://en.wikipedia.org/wiki/Bloch_equations)

<https://www.youtube.com/watch?v=Ok9ILIYzmaY>

<https://www.youtube.com/watch?v=rJ9gV4yFMi8>

### Abbildungen

01 [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/94/Wasserstoff\\_Aufspaltung.svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/94/Wasserstoff_Aufspaltung.svg)

02, 03, 06 von Seite 04; 9, 11 von Seite 22; 13 von Seite 24  
„Wie funktioniert MRI“ 7. Auflage

04, 05, 06, 08, 12,  
selbst gezeichnet

10 [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/SpinEcho\\_GWM\\_stills.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/SpinEcho_GWM_stills.jpg)

14 eigenes Bild

15-20 und 22-25  
Grafiken aus eigener Messung

21 Praktikumsanleitung S. 15

26 <https://www.youtube.com/watch?v=SwH2OEB0DKU>

