

NMR

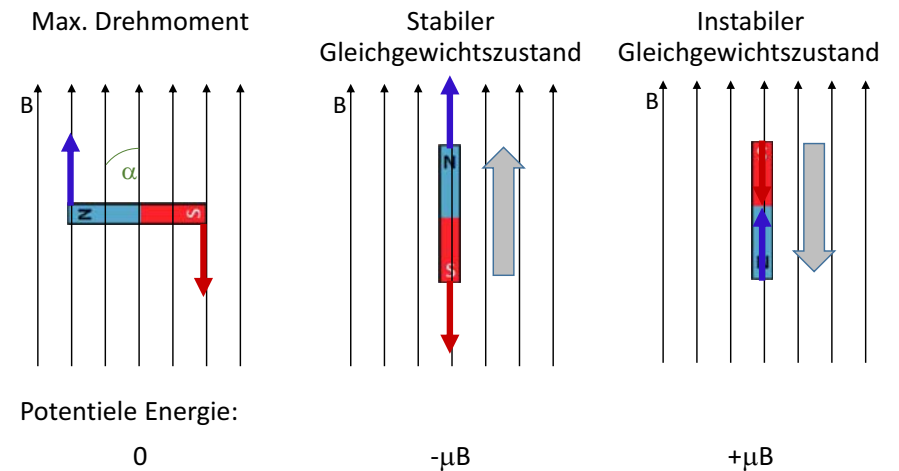
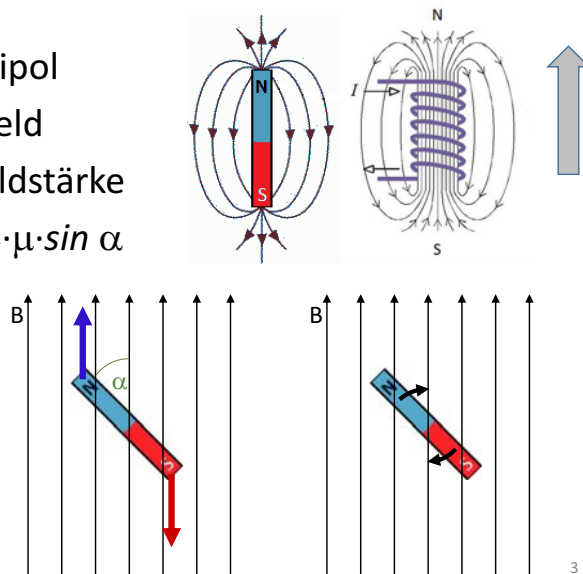
László Smeller

Benennungen

- NMR = Nuclear Magnetic Resonance
Kernmagnetische Resonanz
- NMR Spektroskopie NMR Tomographie
- MRI=Magnetic Resonance Imaging
Magnetische Resonanzbildgebung
- MRT=Magnetische Resonanztomographie

Einführung: Magnetismus

- Magnetischer Dipol
- Magnetisches Feld
- Magnetische Feldstärke
- Drehmoment: $B \cdot \mu \cdot \sin \alpha$

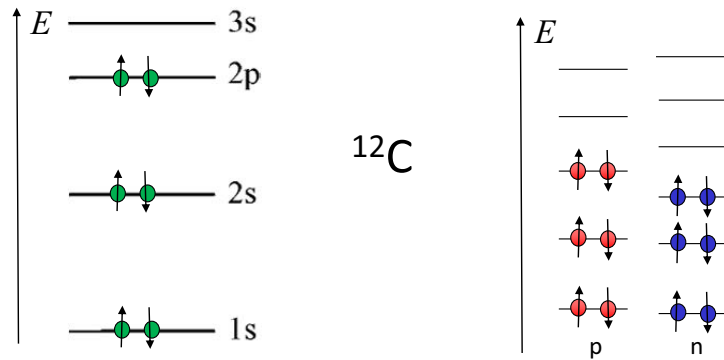


Spin

Spin (Spinquantenzahl)

Bei Elektronen: $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen:
Proton: $\frac{1}{2}$ Neutron: $\frac{1}{2}$



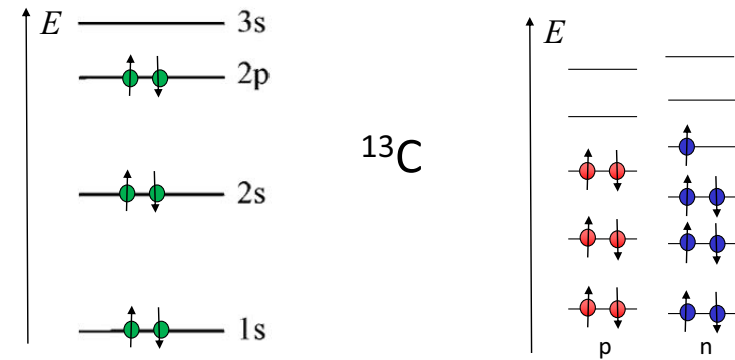
5

Spin

Spin (Spinquantenzahl)

Bei Elektronen: $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen:
Proton: $\frac{1}{2}$ Neutron: $\frac{1}{2}$



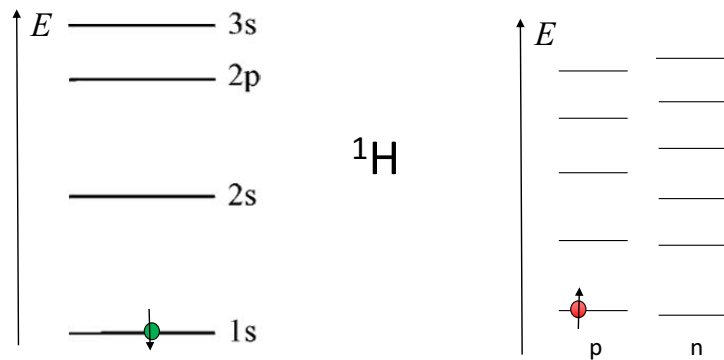
6

Spin

Spin (Spinquantenzahl)

Bei Elektronen: $\frac{1}{2}$

Bei Nukleonen:
Proton: $\frac{1}{2}$ Neutron: $\frac{1}{2}$



7

Für Kernspinresonanzverfahren geeignete Kerne

Die Kerne mit ungepaarter Protonen- oder Neutronenzahl

^1H , ^2H , ^3H , ^3He , ^4He , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P ...

Meistens verwendete Kerne ($s = 1/2$)

Spin, magnetisches Moment

Spin → magnetisches Moment (μ) [J/T]

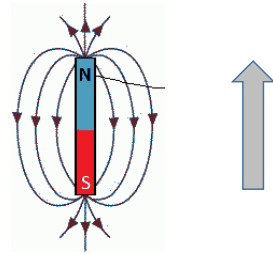
Elementarteilchen mit von null unterschiedlichem Spin weisen eigenes magnetisches Moment auf.

$$\mu = \gamma \hbar s$$

\uparrow spin \uparrow Planksche Wirkungskonstante
 $\hbar = h/(2\pi)$

giromagnetisches Verhältnis
 Unterschiedlich für alle
 Elementarteilchen und Kerne

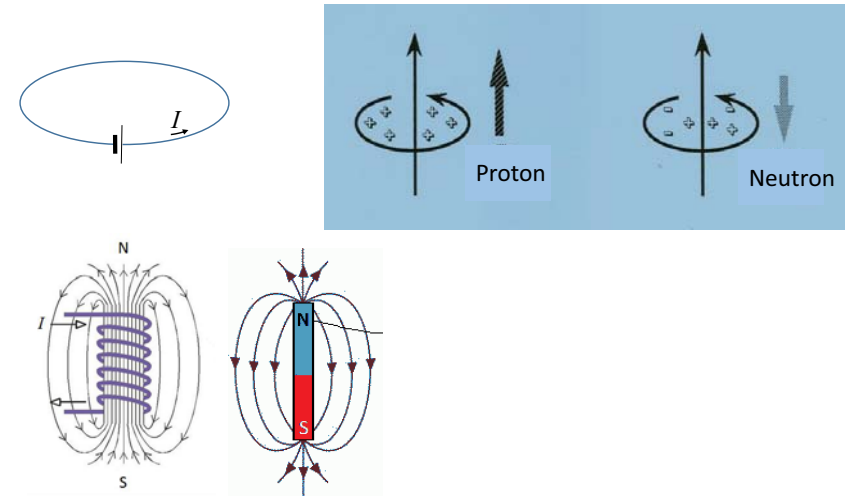
zB: $\gamma_{\text{Proton}} = 2,67 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Joule = SI Einheit der Energie
 Tesla = SI Einheit des Magnetfeldes

Spin, magnetisches Moment

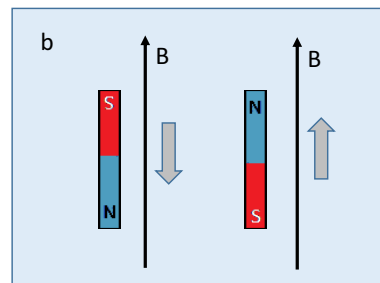
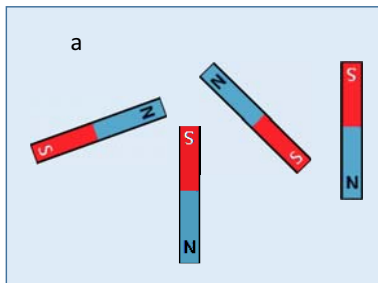
Naive Erklärung aus der klassischen Physik:



Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von $\pm \frac{1}{2}$

- Energiezustand:
- a.) ohne Magnetfeld — unabhängig vom Spinzustand
- b.) mit Magnetfeld: Aufspaltung des Energieniveaus — Zeemansche-Aufspaltung

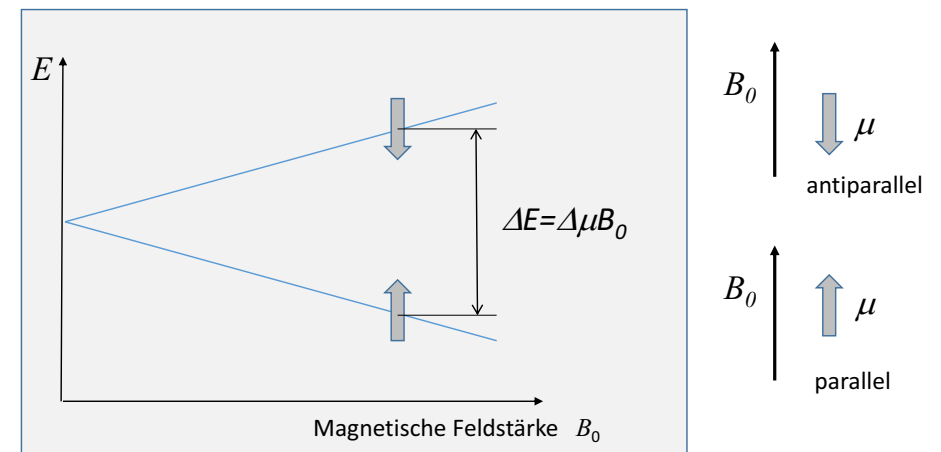


instabiler Zustand stabiler Zustand
 höhere Energie niedrigere Energie

Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von $\pm \frac{1}{2}$ (zB: Proton = H Atomkern ...)

- Energiezustände in einem Magnetfeld



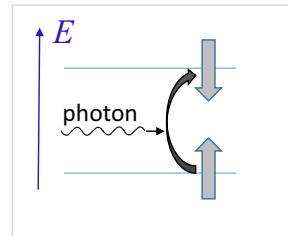
Zeemansche Aufspaltung

Teilchen mit einem Spin von $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \Delta s=1$

$$\Delta E = \Delta \mu B_0 = \gamma \hbar B_0$$

Photonen mit $E_{\text{photon}} = hf = \Delta E$ können Spinübergänge verursachen.

$$f = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$



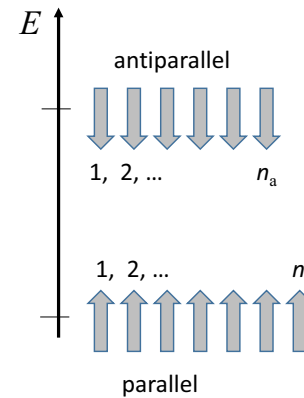
Bei $B_0=1\text{T}$ für ein Proton:

$$\Delta E = 2,8 \cdot 10^{-26} \text{ J } (= 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ eV})$$

$$f = \Delta E / h = 2,8 \cdot 10^{-26} \text{ J } / 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js } = 4,26 \cdot 10^7 \text{ Hz } = 42,6 \text{ MHz}$$

Radiowelle!

Boltzmannsche Verteilung



$$n_a / n_p = e^{-\Delta E / kT}$$

Bei $B = 0,6 \text{ T}$

$$\Delta E \approx 10^{-7} \text{ eV}$$

$$kT \approx 0,025 \text{ eV}$$

(bei Körpertemp.)

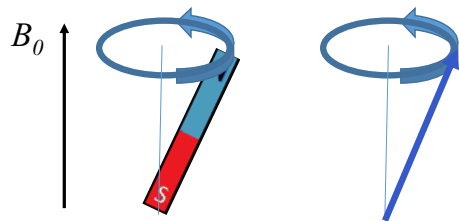
$$n_a \approx n_p$$

z.B.: wenn $n_a + n_p = 2\,000\,000$
dann $n_a - n_p = 4$

d.h.: 4 aus 2 000 000 Kerne sind nicht ausgeglichen

Klassische Beschreibung: Präzession

Präzession wegen des Drehmomentes



Frequenz der

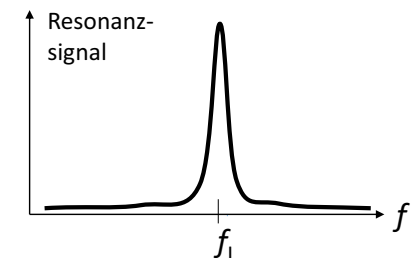
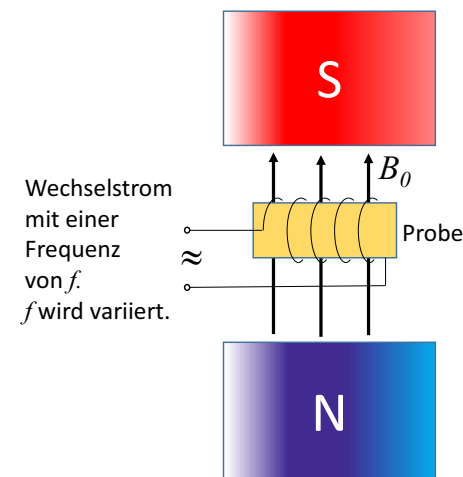
Präzession:

Larmor Frequenz

$$f_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

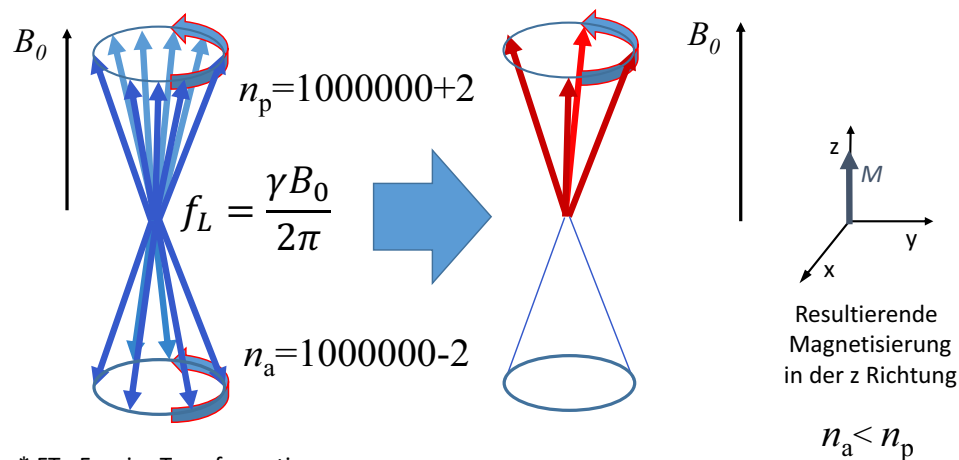
Resonanz mit dem äußeren Wechsell magnetfeld der zum Spinübergang angewandten Radiowelle

Konventionelle Messung der Kernresonanz



Moderne FT* Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

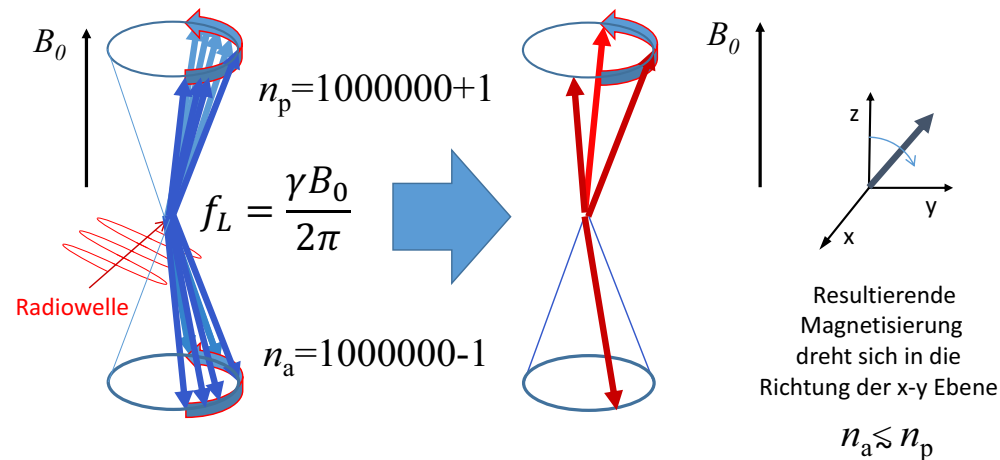
Eine Probe hat viele ($\approx 10^{23}$) Kerne die alle mit einer Larmor –Frequenz präzedieren.
Betrachten wir 2 000 000 Kerne:



* FT= Fourier Transformation

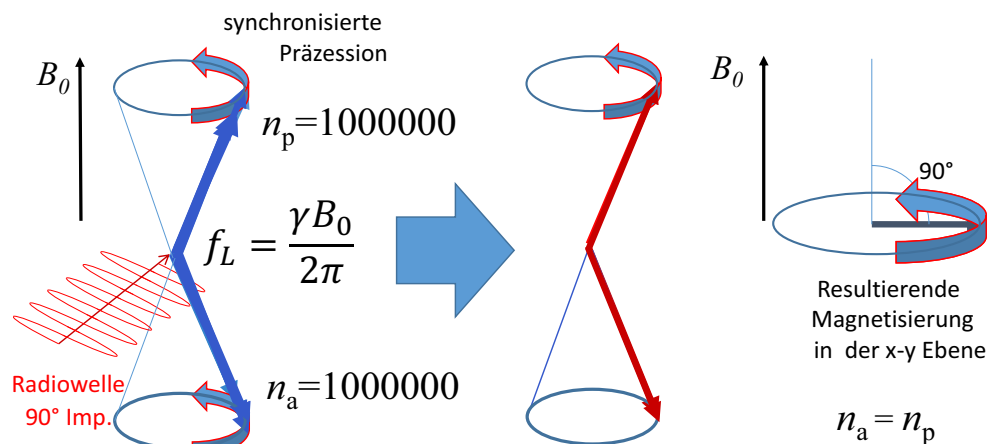
Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Nach einer Bestrahlung aus Richtung x mit Radiowellen, deren Frequenz gleich mit f_L ist:

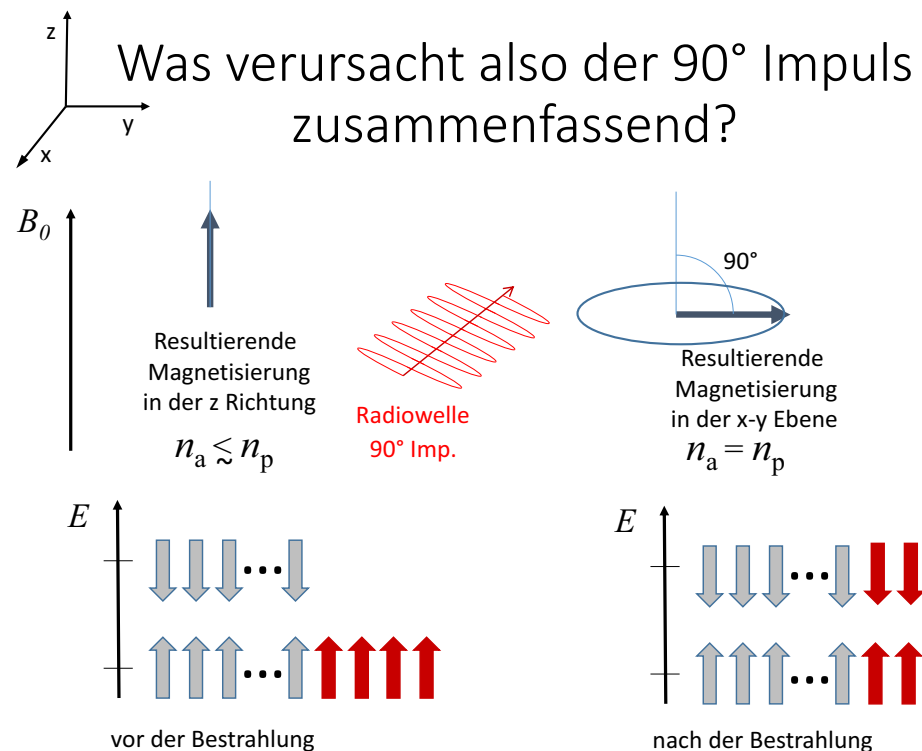


Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Nach einer Bestrahlung aus Richtung x mit einem 90° Impuls:

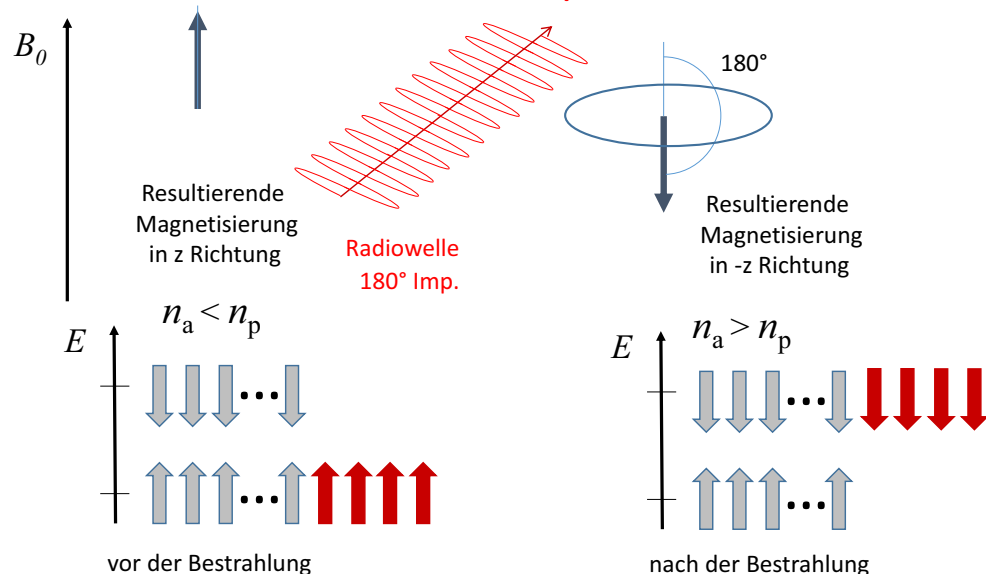


Was verursacht also der 90° Impuls zusammenfassend?



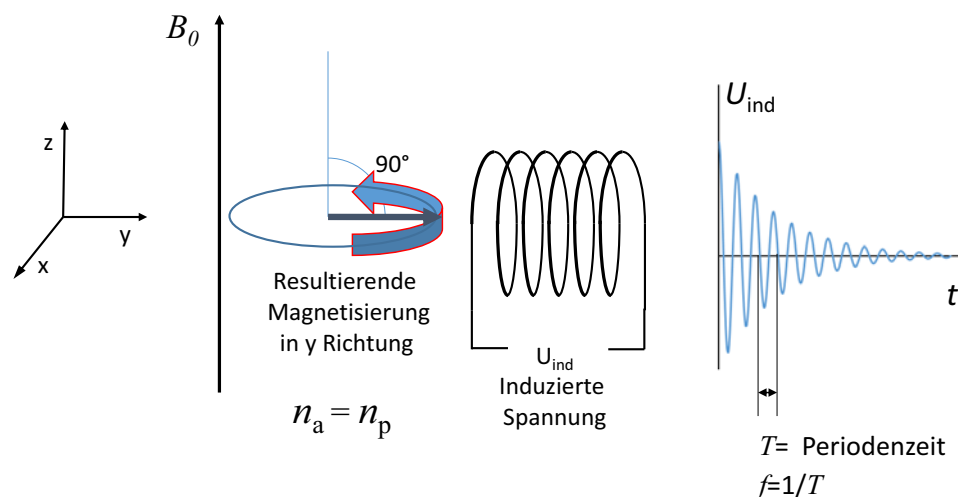
Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Der 180° Impuls

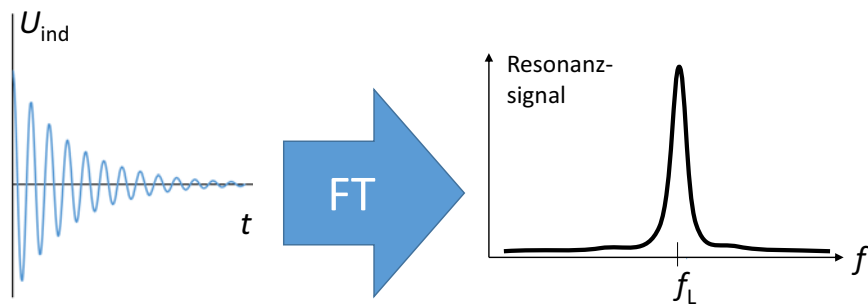


Moderne FT Methode zur Messung der Resonanzfrequenzen

Freier Induktionsabfall (Free Induction Decay: FID) nach einem 90° Impuls



Spektrum aus dem FID Signal



Fourier Transformation

NMR Spektroskopie

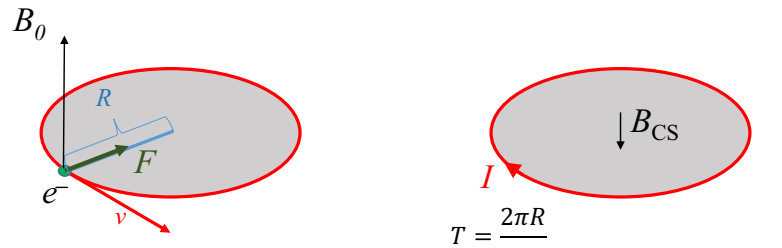
Wirksames Magnetfeld (B_{eff}) an einem Proton (H Atomkern) in einem Molekül ist unterschiedlich von B_0 wegen

- chemischer Abschirmung verursacht von der Elektronen (B_{CS})
- Wechselwirkung zwischen Protonen (B_{SC})
- ...

$$B_{eff} = B_0 + B_{CS} + B_{SC} + \dots = B_0(1 - \sigma)$$

Chemische Verschiebung: Lokales Magnetfeld

Ein Elektron im Magnetfeld bewegend verursacht ein eigenes Magnetfeld was gegen dem äußeren Magnetfeld wirkt (Abschirmung)



$$F = B_0 e v$$

$$F = m v^2 / R$$

$$R = \frac{m v}{B_0 e}$$

$$T = \frac{2 \pi R}{v}$$

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e v}{2 \pi R}$$

$$B_{CS} = - \frac{\mu_0 I}{2 R} = - \frac{\mu_0 e^2 B_0}{2 m} \sim B_0$$

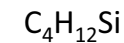
Chemische Verschiebung

Die Abschirmung hängt von der Elektronenstruktur ab.
Chemische Verschiebung gibt Information über der Molekülstruktur.

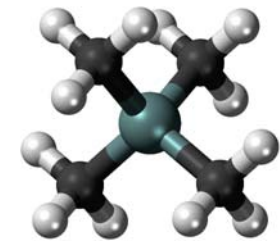
Abschirmung \Rightarrow vermindertes lokales Magnetfel
 \Rightarrow Larmor Frequenz nimmt ab.

Grössere Elektronendichte \Rightarrow Erhöhte Abschirmung

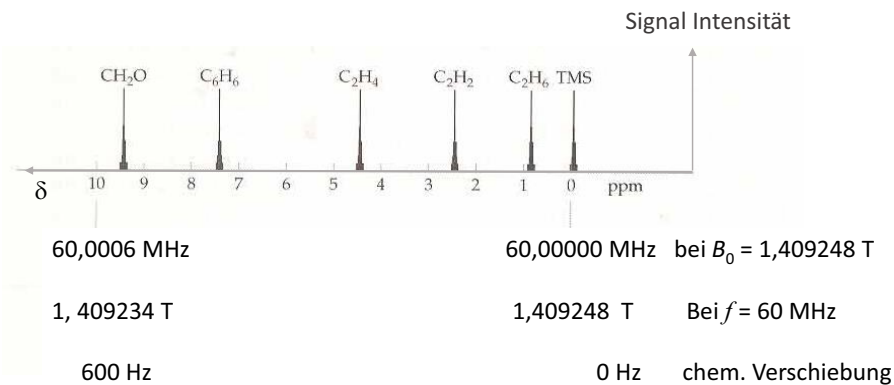
Referenzstoff: Tetramethylsilan



Überstarke Abschirmung



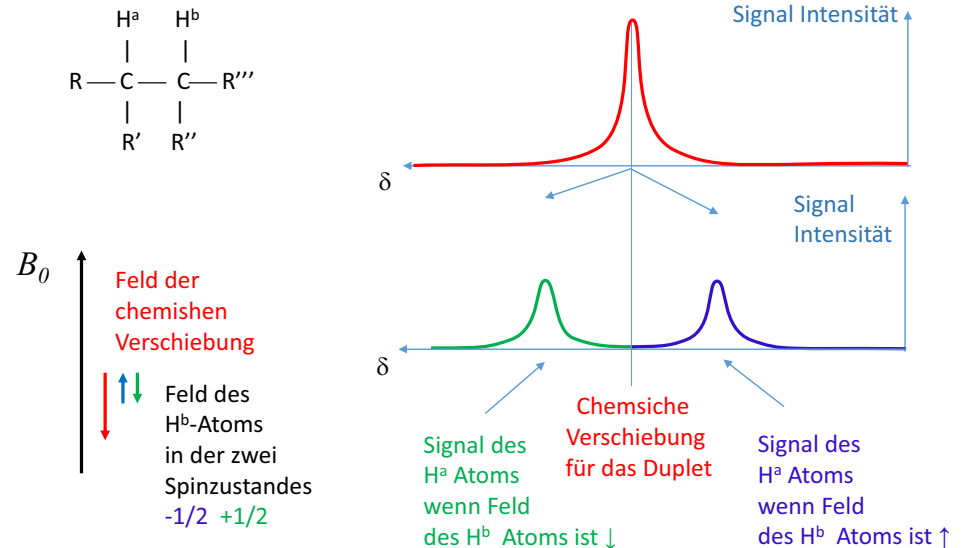
Das NMR-Spektrum



Chemische Verschiebung in ppm:
$$\delta = \frac{f_{H(Probe)} - f_{H(Standard)}}{f_{H(Standard)}} 10^6$$

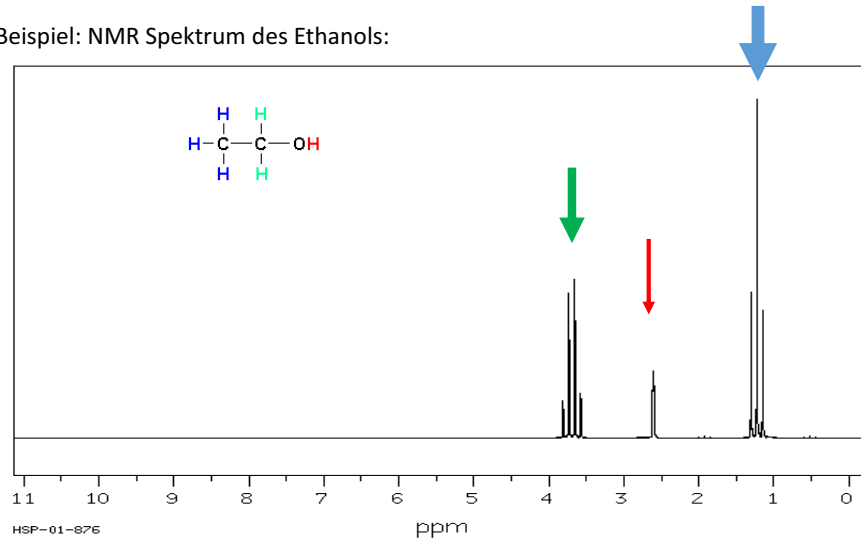
Spin-Spin Kopplung (*J-Kopplung*)

Wirkt durch kovalente Bindungen



Spin-spin Kopplung

Beispiel: NMR Spektrum des Ethanols:

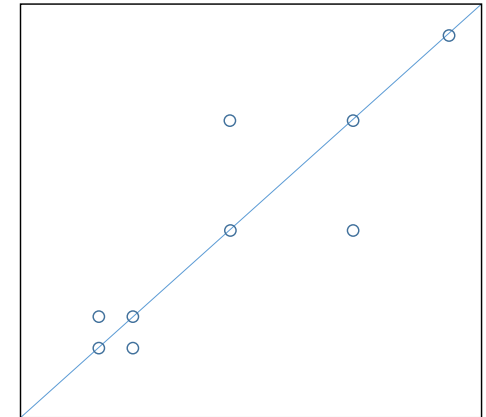


Mehrdimensionale NMR Spektroskopische Methoden

Allgemeine Informationen:

Intensität ist mit Hilfe der
Niveaulinien dargestellt.

Diagonale Spitzen:
Entsprechen zur 1D spektrum
bei homonuklearen Spektrum



Mehrdimensionale NMR Spektroskopische Methoden

COSY (engl. correlation spectroscopy)

-Homonuklear

-Heteronuklear

Misst die skalare Kopplung (miteinander verbundene Atome)

NOESY (engl. nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy)

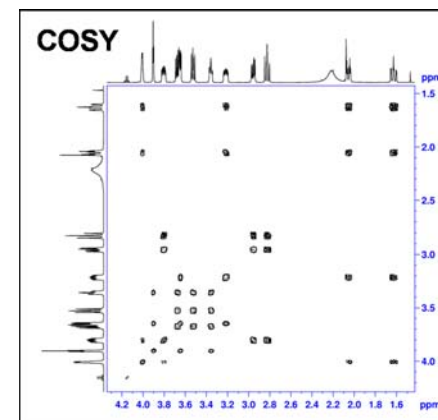
Das Signal zeigt räumlich benachbarte Kerne wenn sie nicht skalar miteinander koppeln (d.h. nicht mit chemische Bindung gebunden sind).

HSQC (engl. heteronuclear single quantum coherence)

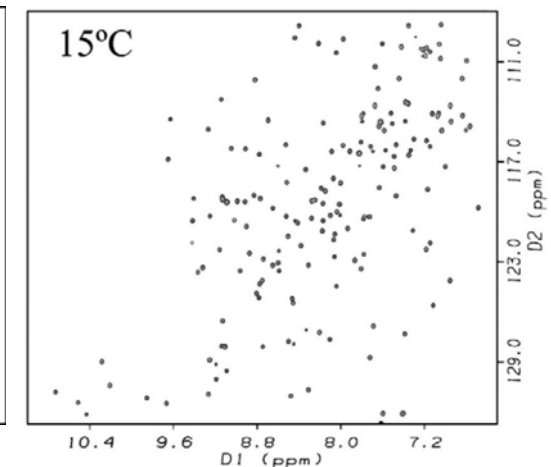
Das Signal zeigt die direkt aneinander gebundene Atome

...

Beispiele



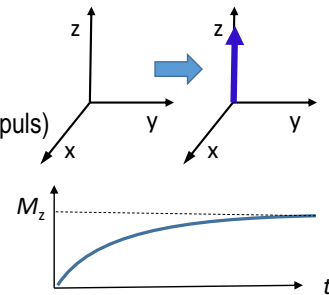
Lysozyme HQSC Spektrum



Zwei unabhängige Relaxationen

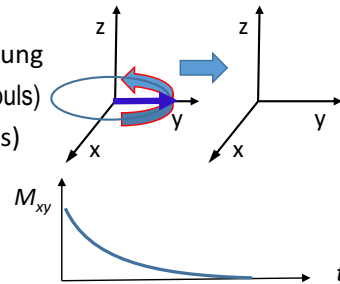
Longitudinale Relaxation:

Relaxation der z-Komponente der Magnetisierung
(von Null zu ihrem Gleichgewichtswert nach einem 90° Impuls)
Energieabgabe (in Form von Wärme)
Spin-Gitter Relaxation. Relaxationszeit: T_1



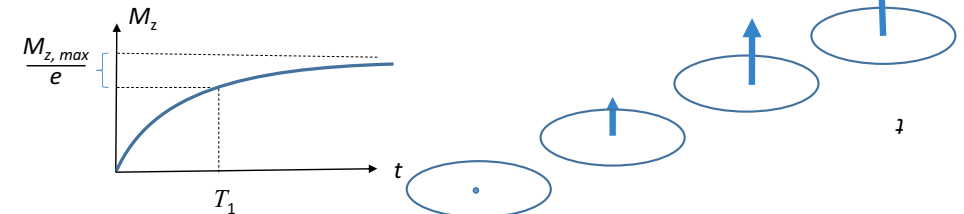
Transversale Relaxation:

Relax. der x und y Komponenten der Magnetisierung
(von ihrer maximalen Wert zu Null nach einem 90° Impuls)
Keine Energieabgabe (Energieaustausch zw. Spins)
Spin-Spin Relaxation. Relaxationszeit: T_2

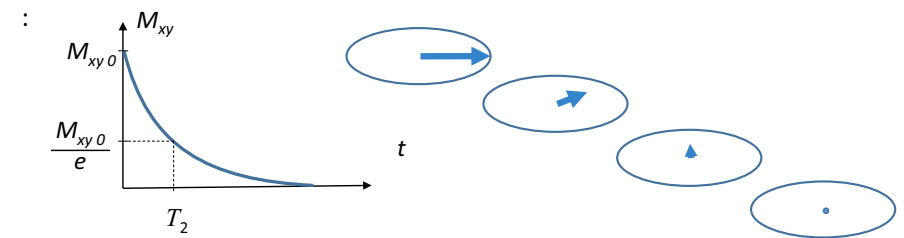


Zwei unabhängige Relaxationen

Longitudinale (Spin-Gitter) Relaxation nach einem 90° Impuls:

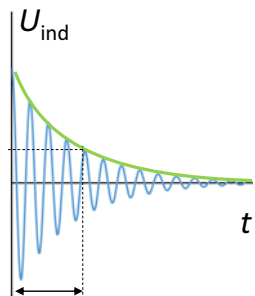


Transversale (Spin-Spin) Relaxation nach einem 90° Impuls:



Messung der Relaxationszeiten

T_2 : Abklingen des FID Signals (nur wenn die Spins in identischer Umgebung sind).



Wenn die Spins in unterschiedlicher Umgebung sich befinden (Inhomogenität), passiert eine Dephasierung wegen Präzession mit unterschiedlicher Frequenz. Lösung: Echowverfahren

T_2 in homogener Umgebung
 T_2^* in inhomogener Umgebung

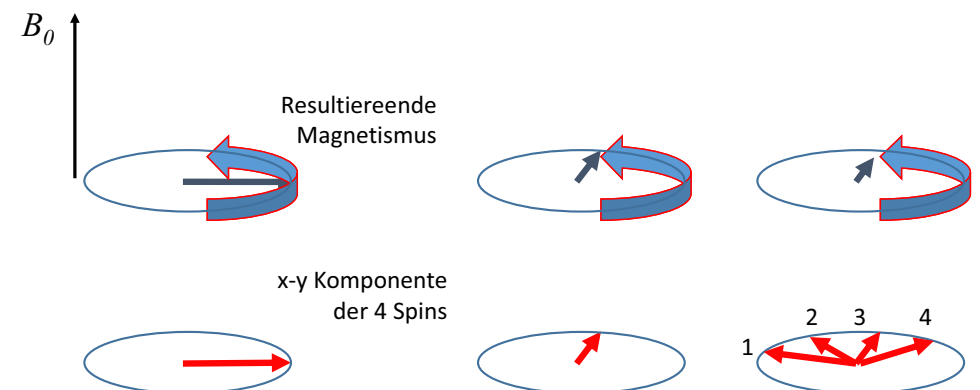
Dephasierung wegen Inhomogenität

Gerade nach einem 90° Impuls

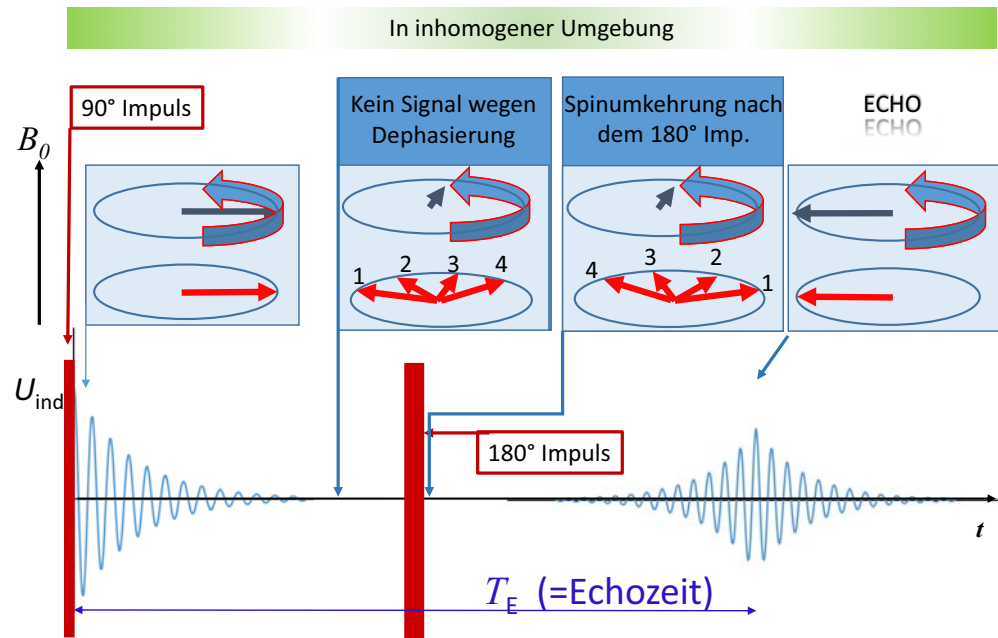
Eine gewisse Zeit nach dem 90° Impuls

Homogene Umgebung

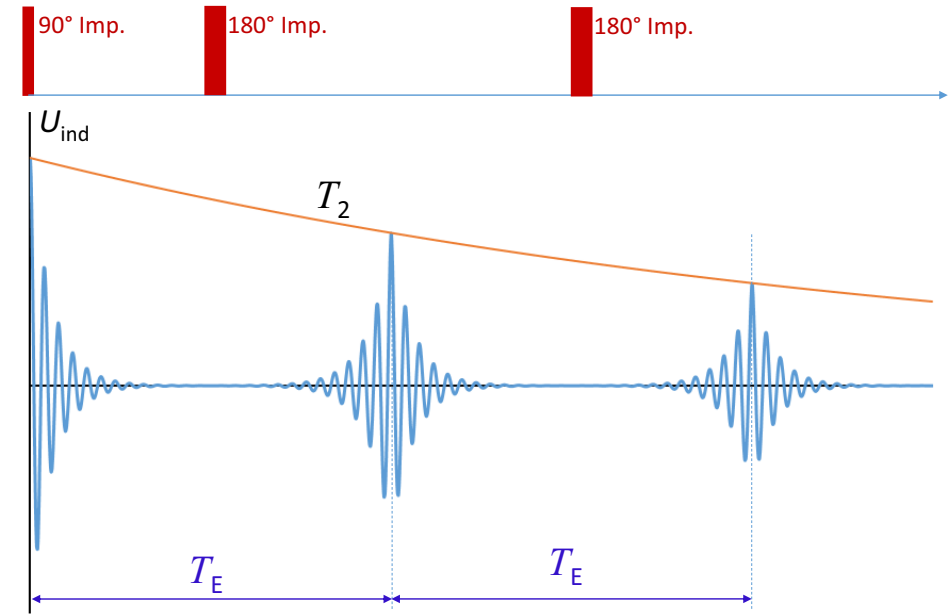
Inhomogene Umgebung



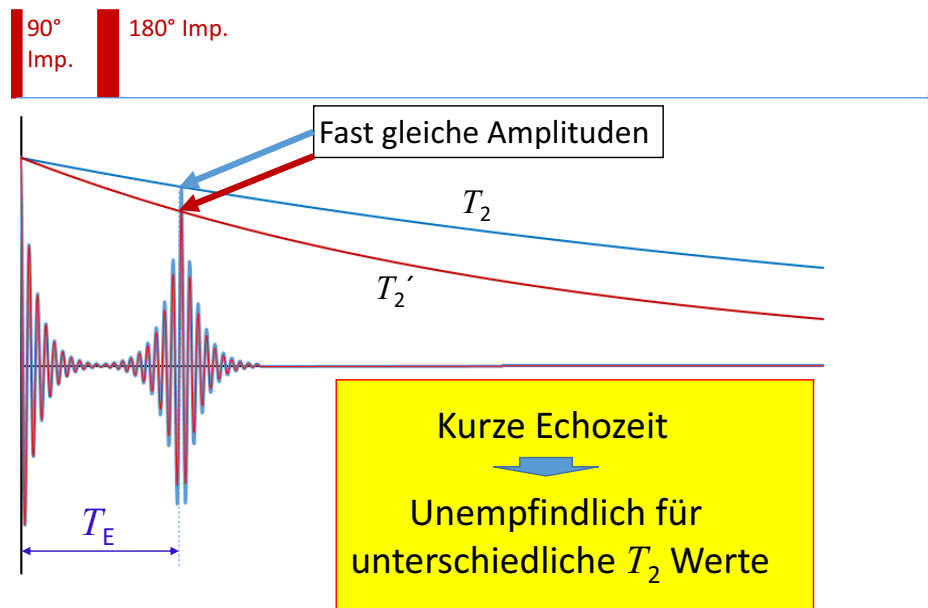
Echoverfahren



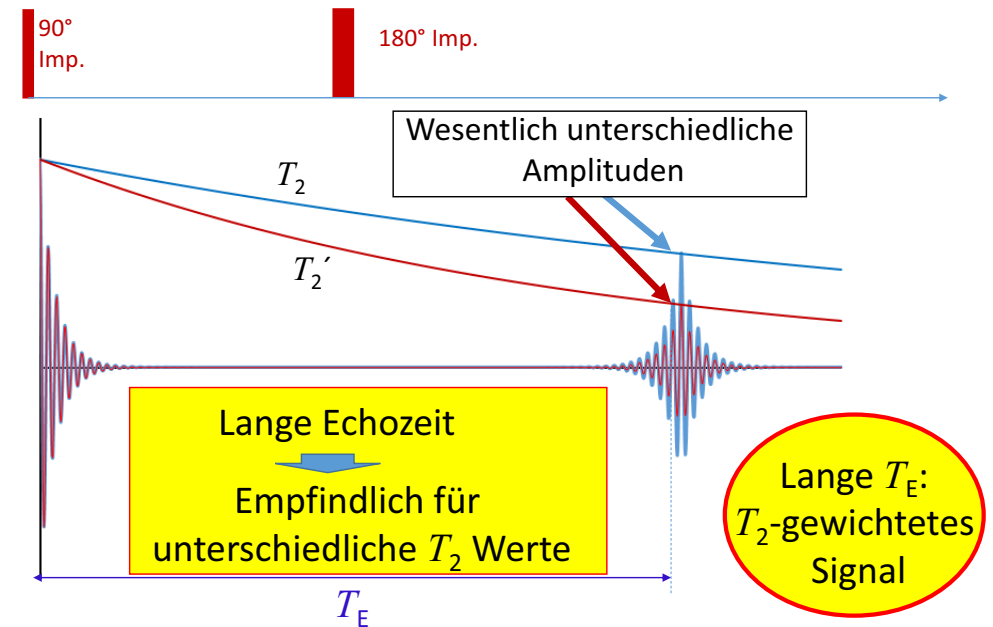
Messung der „echten“ T_2 Relaxationszeit



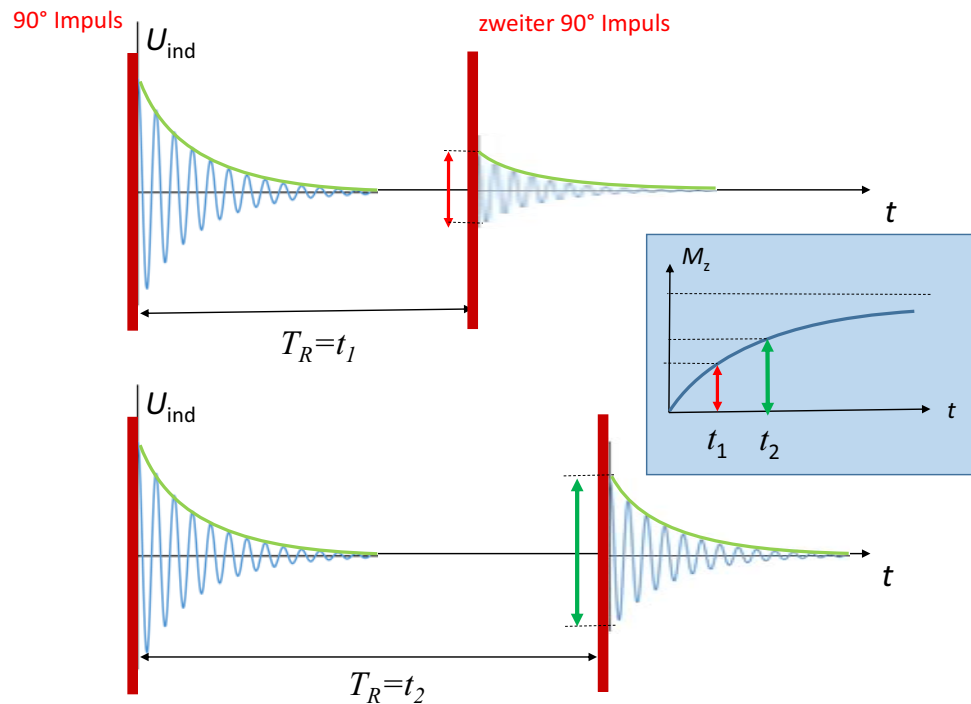
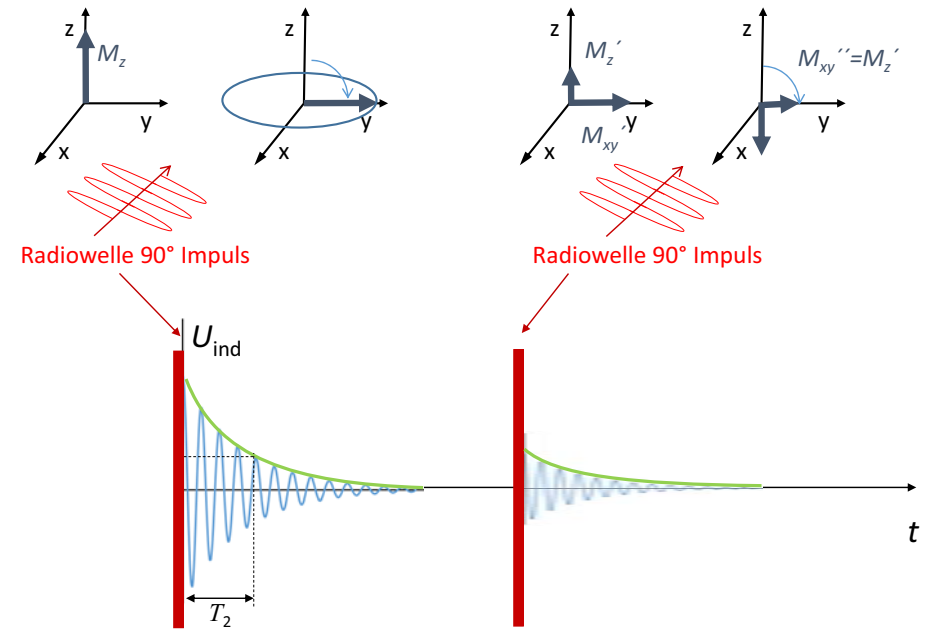
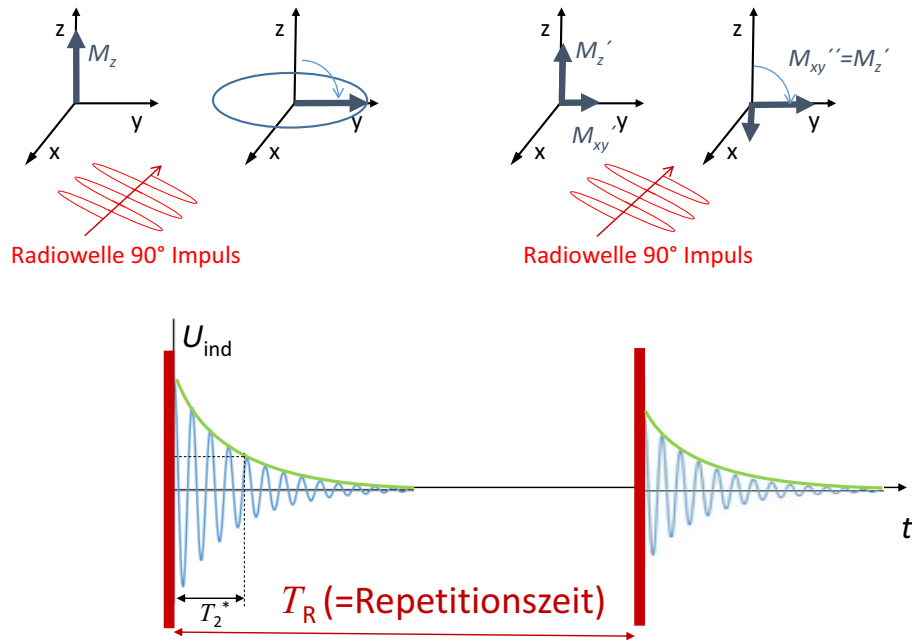
Zwei Geweben mit unterschiedlicher T_2



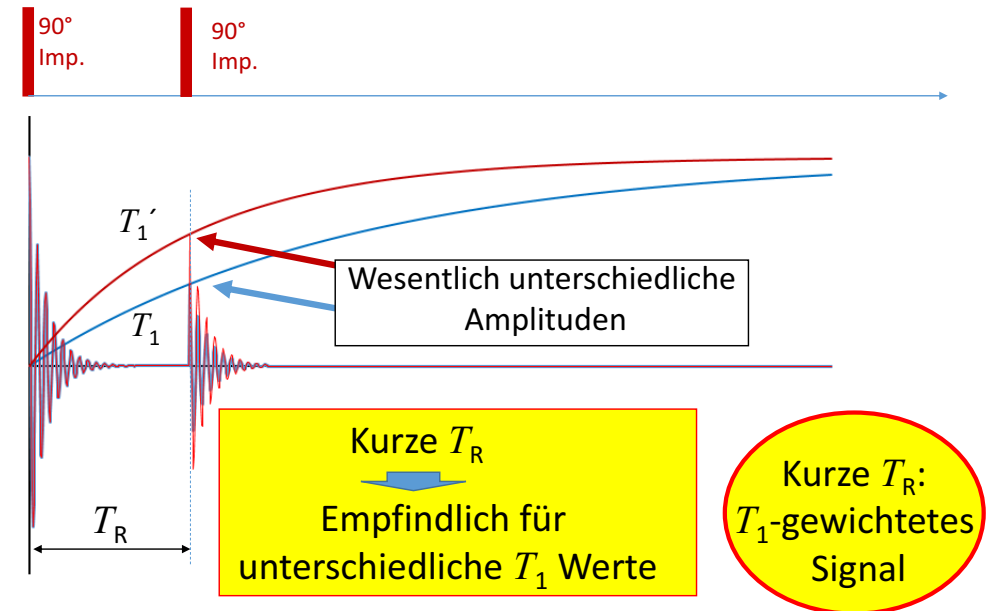
Zwei Geweben mit unterschiedlicher T_2



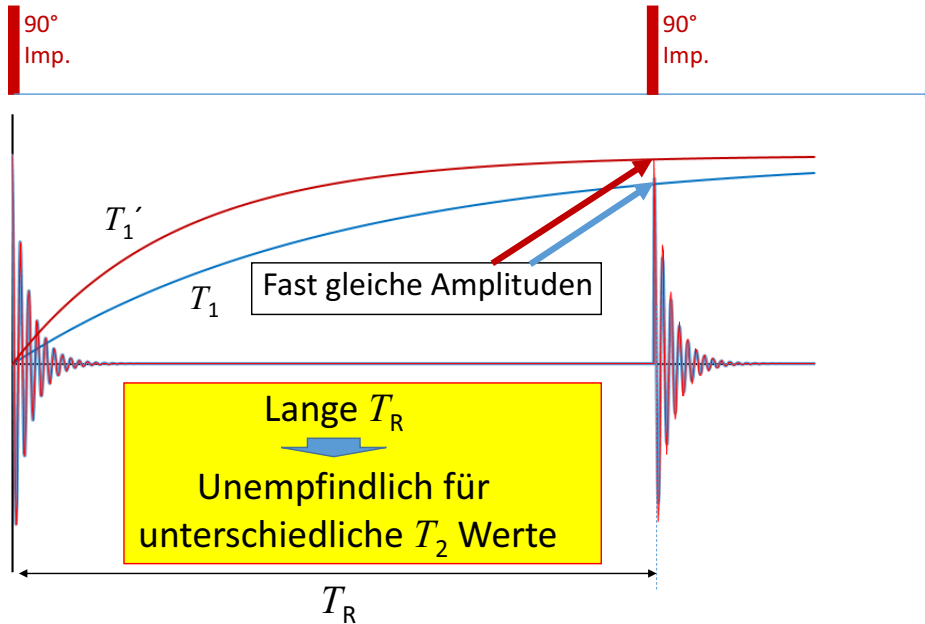
Messung der T_1 Relaxationszeit



Zwei Geweben mit unterschiedlicher T_1



Zwei Geweben mit unterschiedlicher T_1

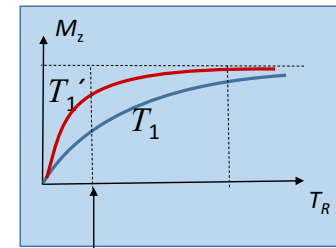


Messbare Parametern:

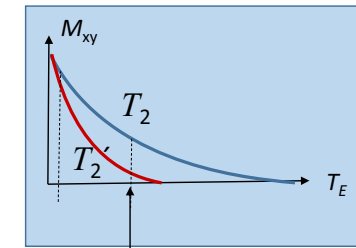
Spindichte (Dichte von H Atome)

Signalstärke ist mit Spindichte Proportional)

T_1 und T_2 Relaxationszeiten



Kurze $T_1 \Rightarrow$ starkes Signal



Lange $T_2 \Rightarrow$ starkes Signal

Information

Spindichte (Dichte von H Atome)

Signalstärke ist mit Spindichte Proportional

Nur schwacher Kontrast

T_1 Relaxationszeit:

Für (flüssiges) Wasser: einige Sekunden

T_1 sinkt mit Erhöhung der Viskosität

Körperflüssigkeiten (Blut, Liquor): einige Sekunden

Proteinhaltige Lösungen (zB: Tumorzyste) kürzere T_1

Körperfett 100 ms

„anatomisches Bild“

Information

Tissue	T1 (msec)	T2 (msec)
Water/CSF	4000	2000
Gray matter	900	90
Muscle	900	50
Liver	500	40
Fat	250	70
Tendon	400	5
Proteins	250	0.1- 1.0
Ice	5000	0.001

T_2 Relaxationszeit:

Flüssigkeiten:

schnelle Molekülbewegungen: lange T_2

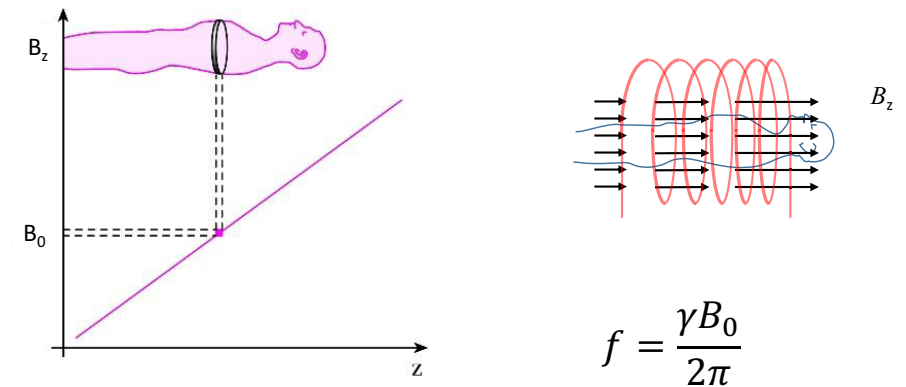
Wasserhaltige Geweben (z.B.: Ödem) erhöhte T_2

Wie Bekommt man ein Bild?

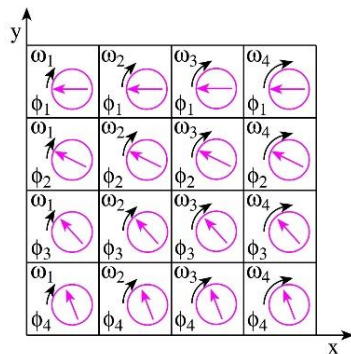


Auswahl einer Schicht

Der Patient befindet sich in einem inhomogenen Magnetfeld
Die Feldstärke und die Frequenz der Radiowellen stimmen
nur in einer Schicht überein. ➡ Eine Schicht wird ausgewählt



Kodierung in einer Schicht



Y- Kodierung: Phase

X-Kodierung:
Frequenz

Bilder

Protonendichte T_1 gewichtetes B. T_2 gewichtetes B.

Proton density
weighting

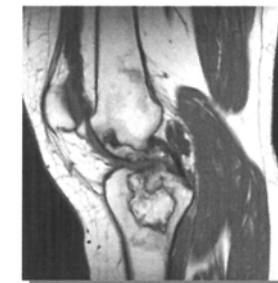
Relaxation weighting

T_1 -weighting

T_2 -weighting



TR long
TE short



TR short
TE short



TR long
TE long

Vorteile-Nachteile

Vorteile:

- Keine ionisierende Strahlung
- Besseres Weichteilkontrast

Nachteile:

- Lange Aufnahmezeit
- Klaustrophobie
- Keine Metallimplantate
- Kein Herzschrittmacher
- Groß, Teuer, Verbraucht viel Energie

