

Radiospektroskopische Methoden

Radiowellen haben eine geringe Photonenenergie, wesentlich weniger als 1eV -> keine chemische veränderungen möglich!

Schay G.

Grundlagen:

NMR : Nuclear magnetic resonance
(kernmagnetische Resonanz)

ESR : electron spin resonance
(Elektronenspinresonanz)

Mikrowellenspektroskopie (Stoffanalyse)

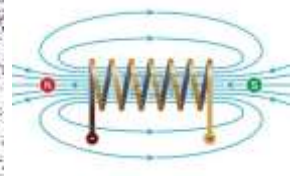
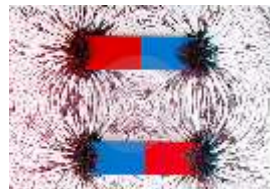
Anwendungen:

MRT/MRI (magnetische Resonanztomographie / Resonanzbildgebung)

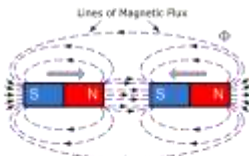
NMR (MRI) und ESR sind beide magnetische Erscheinungen
Also wir brauchen Einiges aus Magnetismuslehre.

Magnetische Polen

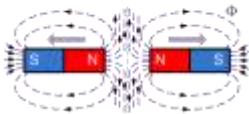
n.B.: es gibt keine magnetische Monopolen
(also Süd oder Nordpol alleine) nur Dipole sind
möglich. Eine bewegende (beschleunigte)
Ladung produziert ein Magnetfeld.



Magnetische Feldlinien (Flussdichte)



unterschiedliche Polen ziehen sich gegenseitig an.



gleiche Polen stoßen sich gegenseitig ab.

N.B: magnetische Fluss (Φ) ist die Flussdichensumme an eine Fläche.

Magnetisches moment (μ)

Ist mit dem Drehmoment (τ) definiert
(oder eigentlich ist B so definiert)

$$\tau = \mu \times B$$

Da sind alle Vektoren, \times ist das
Kreuzprodukt

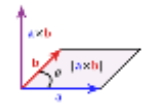
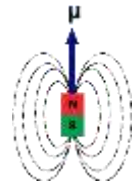
Einheit: $\text{Nm/T} = \text{J/T}$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

H : magnetische Feldstärke

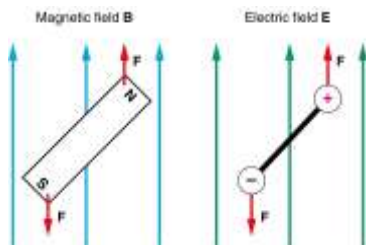
B : magnetische Flussdichte

M : Magnetisierung (der Materie)

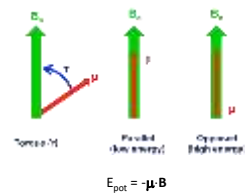


Rechtshandregel

Drehmoment ist ähnlich bei elektrische und magnetische Felder



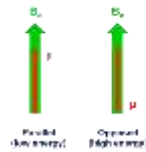
In einem Feld gibt es unterschiedliche Energiezustände



$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$$

Hängt von der Feldstärke ab!

$$\Delta E = 2 \cdot \mu \cdot B_0$$

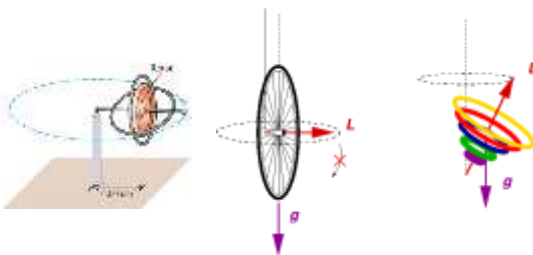


Kern und electron spin



„Spin“ ist ein Spielzeug: Kreisel

Kreiselbewegung kommt zu stande, wenn das Drehmoment durch eine äußere Kraft verändert wird.

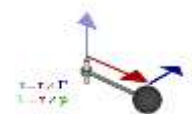


Drehimpulserhaltungssatz:

„Falls das Drehmoment (τ) null ist dann bleibt der Drehimpuls (L) konstant.“

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \tau$$

Alle sind Vektoren!

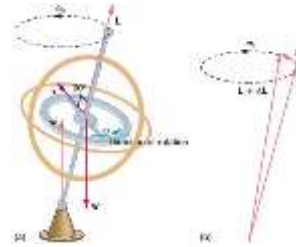


Kreisel, und Kreiselbewegung



Kreisel

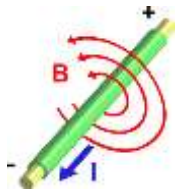
Ein Drehmoment kommt durch die zwei Kräfte (Gravitation, und Unterstützung) zu stande. Das ergibt eine Veränderung des Drehimpulses, welche aber senkrecht zu dem Drehimpuls selber entsteht.



ω_p : Larmor Frequenz,
Kreisfrequenz der Kreiselbewegung

$$\omega_p = \frac{x \cdot mg}{I \cdot \omega}$$

Elektromagnetismus



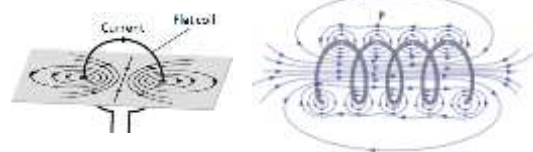
Ein Draht mit Strom produziert ein Magnetfeld

$$\sum_{loop} \mathbf{B} \cdot \Delta \mathbf{l} = \mu_0 I$$

Ampère - Gesetz

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ Permeabilität

Elektromagnete benutzen mehrere Schleifen



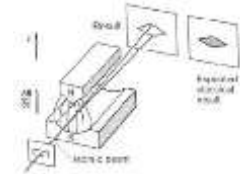
Eine Schleife

Eine Stromschleife besitzt auch ein magnetisches Moment



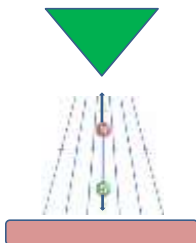
Auch ein einziges Elektron...

Aber, das ist nicht alles,
Kernteilchen und Elektronen
haben auch noch ein Spin.



Stern-Gerlach Experiment:
In einem inhomogenen Feld hat man zwei Richtungen beobachtet.

Erklärung: an einem Dipol wirkt ein netto Kraft in dem anisotropischen Feld.



ZWEI Wege -> ZWEI Einstellungen

(sonst hätten wir in alle Richtungen
atome gesehen)

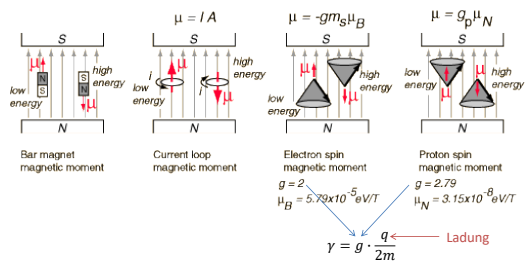
Die Einstellung ist quantisiert.

Dieser „extra“ magnetischer Moment nennt man Spin
(benimmt sich auch wie ein Kreisell)

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

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

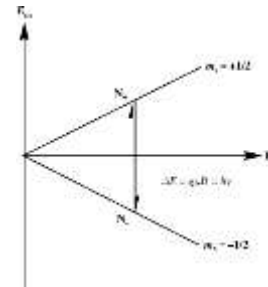
Gyromagnetischer Faktor



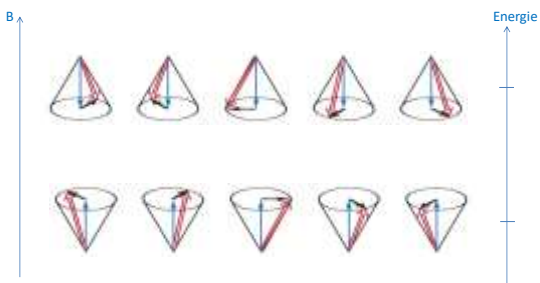
Anwesenheitsliste : 15 Sekunden!



Zeemansche Aufspaltung

Spin = $\pm \frac{1}{2}$

Präzession



Protonen- (und electronen-) Spine haben einen Spinquantenzahl $m_s = \frac{1}{2}$
also es sind zwei Energiewerte möglich

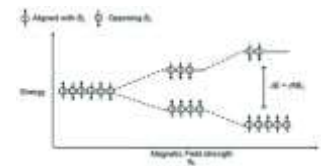
$$\Delta E = 2\mu B_0 = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$$

$$\mu = \hbar \cdot \gamma \cdot \left(\pm \frac{1}{2}\right)$$

$$\gamma = g \cdot \frac{q}{2m}$$

$$\Delta E = 2 \cdot \left(\hbar \cdot g \cdot \frac{q}{2m} \cdot \frac{1}{2} \right) \cdot B_0 = g \cdot \frac{q \cdot \hbar}{4\pi \cdot m} B_0 = g \cdot \mu_N \cdot B_0 = g_P \cdot \mu_N \cdot H$$

μ_N : Bohr Magneton, hier $q=e$, $m=m_{\text{proton}}$



Ein Beispiel:

$$\Delta E = g_p \cdot \mu_N \cdot H$$

Falls $H = 3T$ dann:

- Wie groß ist der Energiedifferenz? $g_p = 5.59$; $\mu_N = 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T}$
- Die benötigte Photonenenergie in eV
- Frequenz
- Verhältniss von erregte/grundzustands Protonen
- aus 5000000 Protonen, wie viele werden in dem erregten Zustand sein?

$$\Delta E = 5.59 \cdot 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T} \cdot 3T = 8.469 \cdot 10^{-26} J = 5.29 \cdot 10^{-7} eV$$

$$\text{n.B.: } kT \text{ at } 25^\circ\text{C is } 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot (273+25)\text{K} = 4.11 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

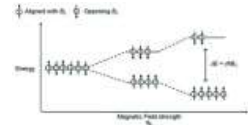
$$\text{Also } \Delta E/kT = 2.06 \cdot 10^{-5} = 0.0000206$$

Viel kleiner als die thermische Energie!

$$f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{8.469 \cdot 10^{-26} J}{6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s} = 1.27 \cdot 10^8 \frac{1}{s} = 127 \text{ MHz}$$

Radiofrequenz, genauso wie Musik – FM Radiosender

$$\frac{N_{\text{erregt}}}{N_{\text{grundzustand}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-2.06 \cdot 10^{-5}} = 0.9999794002$$



Auch bei sehr große Feldstärken ist der Unterschied klein: (Erde: 20-70 μT)

$$N_{\text{grundzustand}} - N_{\text{erregt}} = 102$$

Bei NMR messen wir eigentlich nur diese „unterschiedsprotonen“ da die anderen sich gegenseitig ausgleichen

Für Kernspinresonanzverfahren geeignete Kerne

Die Kerne mit ungepaarter Protonen- oder Neutronenzahl



Häufigste verwendete Kerne ($I = 1/2$)

Die Zusatzspine sind im Gleichgewicht parallel mit dem Magnetfeld. Mit RF Photonen können die erregt werden in die antiparallele Einstellung.

Ein Photon wird einen Spin erregen. Die Photonendichte, und Einwirkungsdauer bestimmen den Erregungsgrad (%).

Nach Erregung folgt ein exponentielles Abklingen.

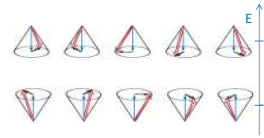
Es gibt aber auch die Kreisbewegung B

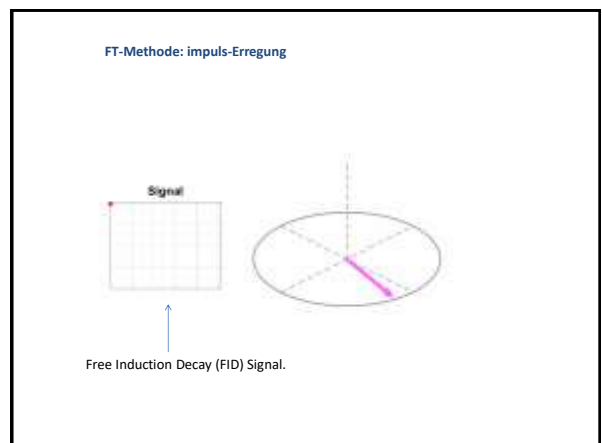
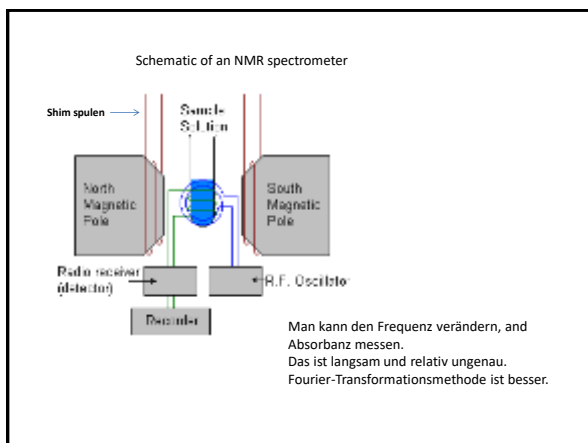
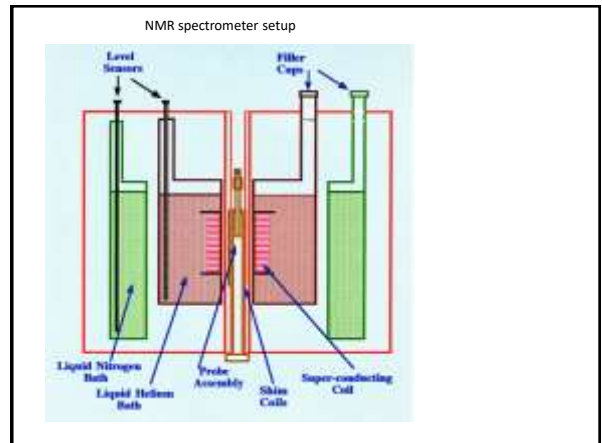
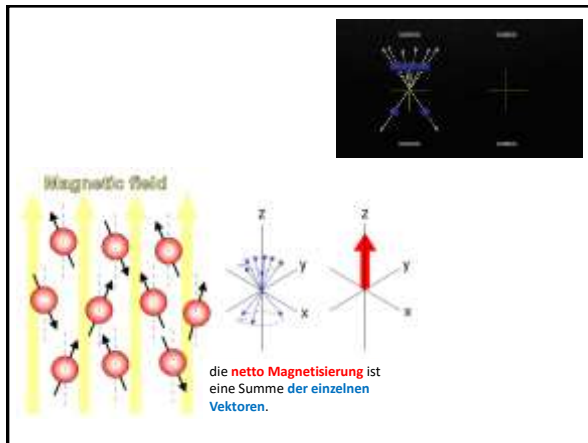
$$\omega_p = 2\pi f_{\text{larmor}}$$

$$h \cdot f_{\text{larmor}} = \Delta E$$

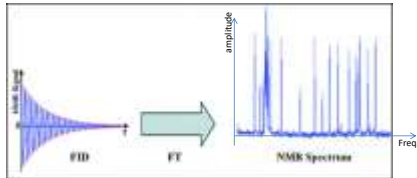
Die Präzession hat eine Phase und eine Frequenz.

Beide hängen von der Feldstärke ab.



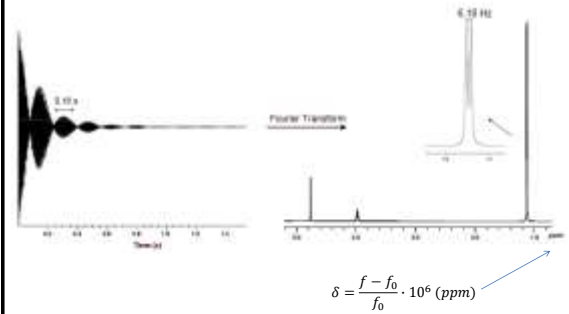


NMR spektrum wird durch FT hergestellt.



Häufig benutzt man die chemische Verschiebung: $\Delta f/f_0$ in ppm ($1/10^6$)
 f_0 : Larmor frequenz der Referenzprotonen

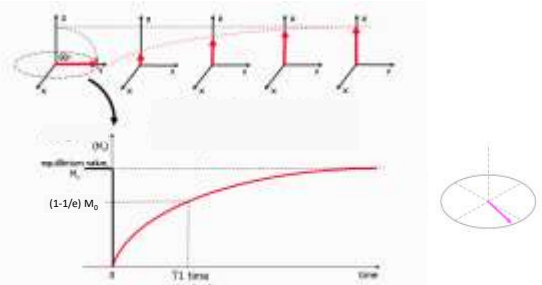
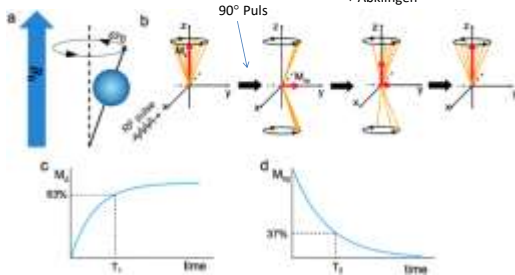
$H = H_0(1 - \sigma)$, die Elektronen schirmen das Magnetfeld etwas ab.
 Das ist aber sehr empfindlich!



90° pulse: nur 1/2 der Zusatzspine werden erregt (Pulsdauer und Photonendichte!)

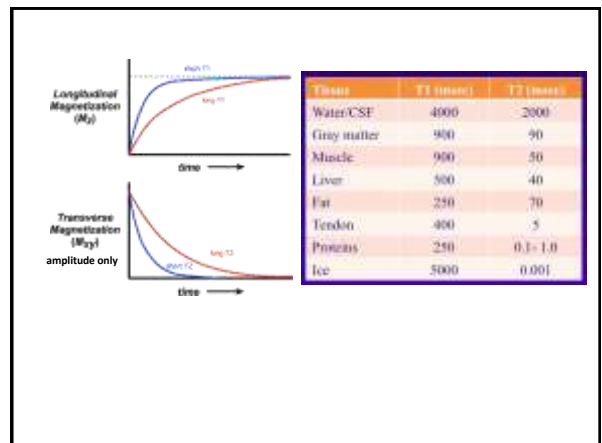
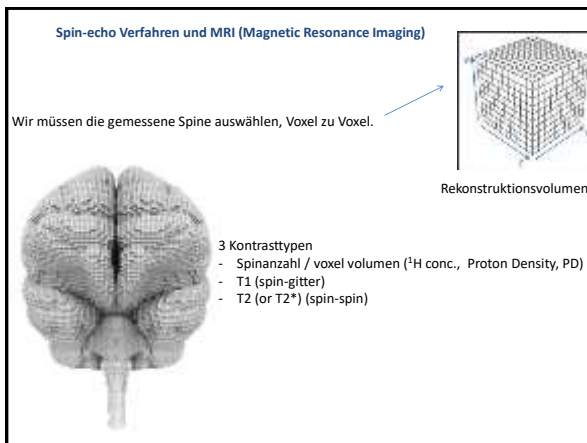
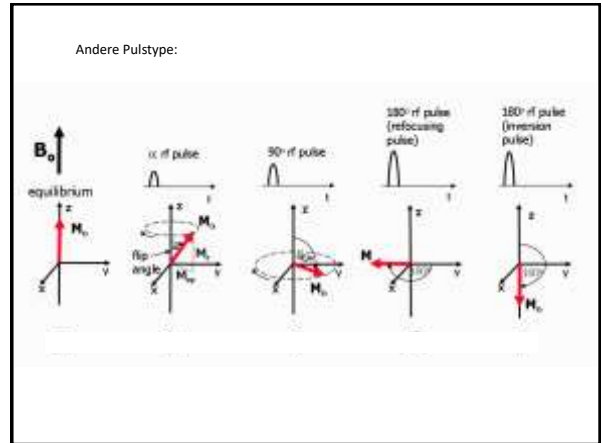
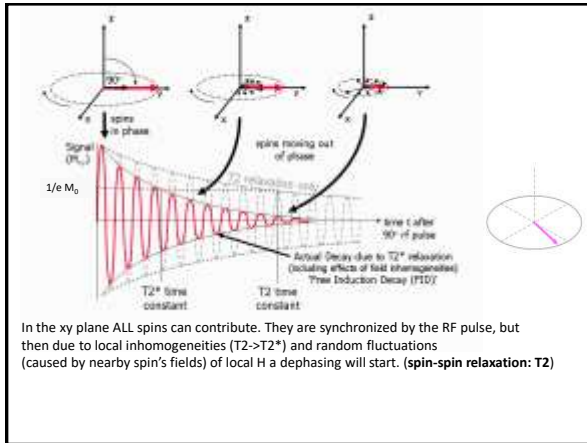
Dann ist aber die z-Magnetisierung 0, und in der xy Ebene ist die Magnetisierung maximal

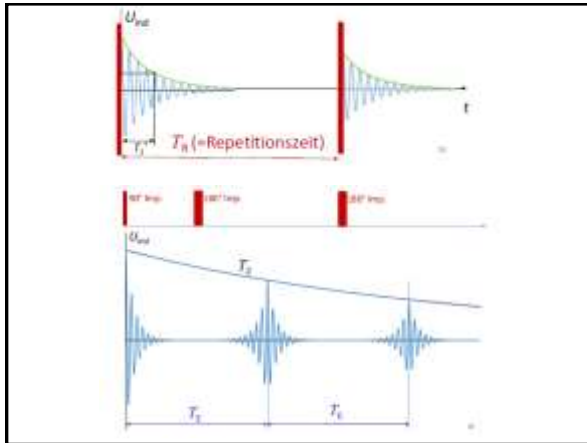
Dephasierung
+ Abklingen



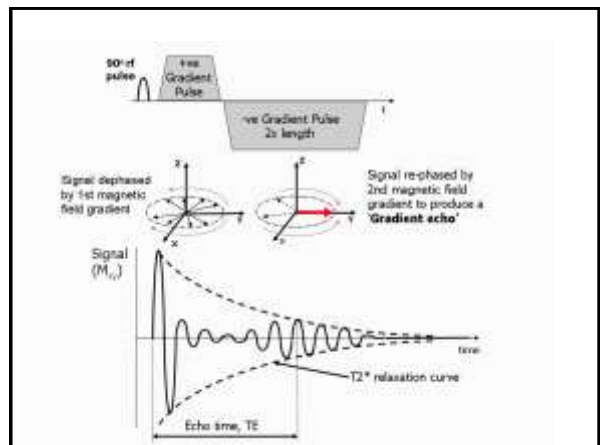
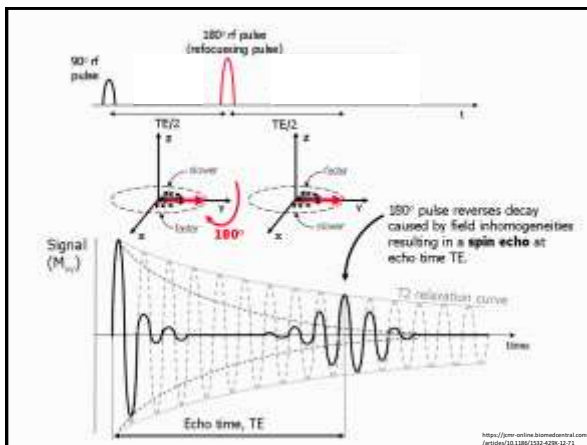
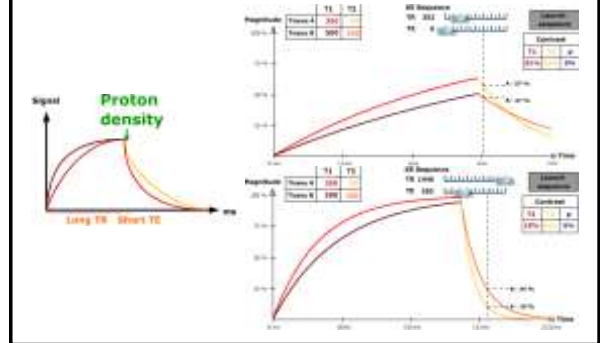
Exp. Abklingen, aber die Rate hängt von der lokalen Magnetfeldstärke ab.
 Das wird von der Umgebungsmaterial ("Gitter") beeinflusst:

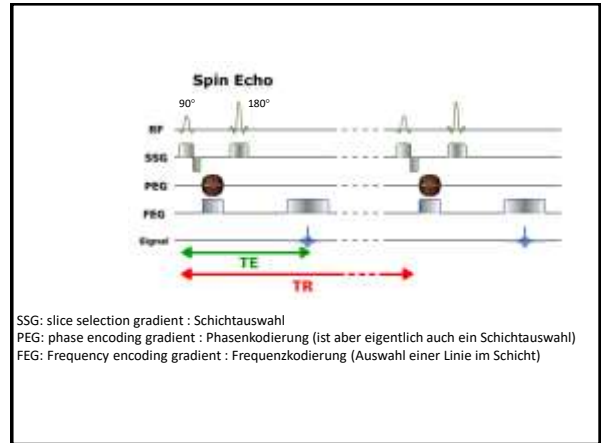
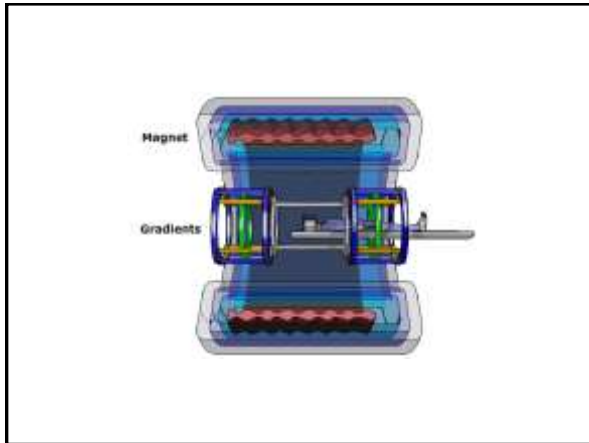
Spin-Gitter Relaxation: T1





lange TR + kurze TE : PD gewichtet
 kurze TR + kurze TE : T1 gewichtet
 lange TR + lange TE : T2 gewichtet

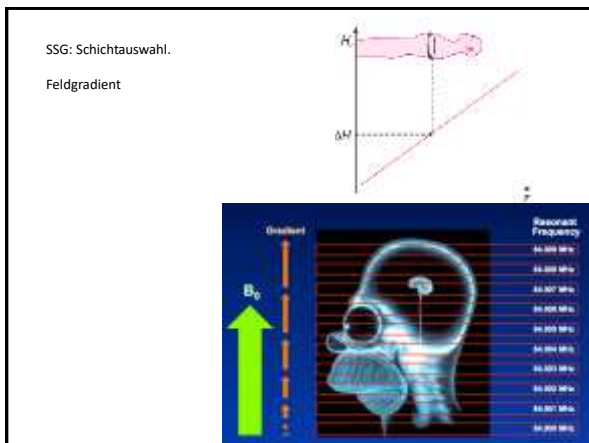




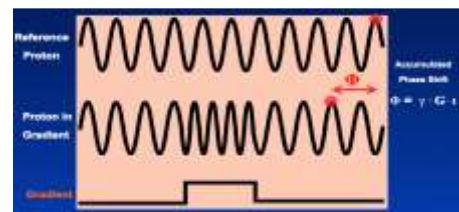
SSG: slice selection gradient : Schichtauswahl

PEG: phase encoding gradient : Phasenkodierung (ist aber eigentlich auch ein Schichtauswahl)

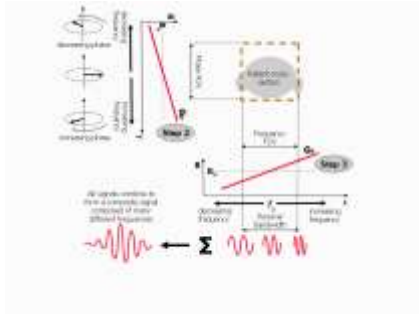
FEG: Frequency encoding gradient : Frequenzkodierung (Auswahl einer Linie im Schicht)



Phasenkodierung: durch ein kurzfristiges Gradient wird Frequenz etwas verändert, was eine Phasenverschiebung verursacht.
Nach der Gradientenpulswerte haben wir die unterschiedlichen Protonen mit unterschiedlicher Phase, was ein gemischtes Signal produziert. (was aber später wieder zerlegbar ist)



Frequenzkodierung: wieder mit Gradienten möglich.

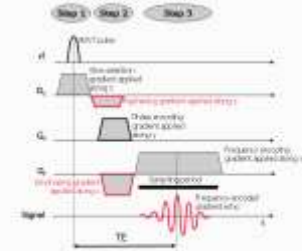


1: SSG Schichtauswahl

2: Phasenkodierung, das muss man mehrmals wiederholen mit unterschiedlichen Gradienten

3: Frequenzkodierung

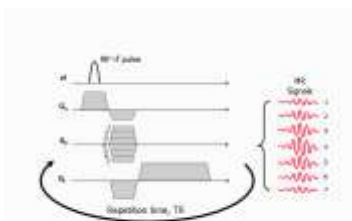
1+2+3 = x,y,z Richtungen:
3D Bildgebung.



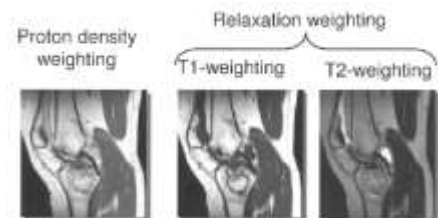
Man muss das ganze Prozess mehrmals wiederholen : lange Aufnahmezeiten!

Echo planar imaging:
Man kann mehrere echo-impulse benutzen, das macht es etwas schneller

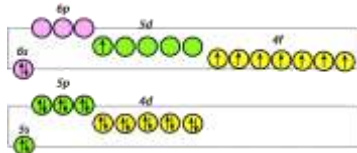
(Gehirnaufnahmen)



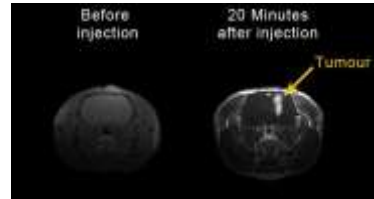
3 messbare Parameter -> es ist praktisch immer möglich ein kontrastreiches Bild zu bekommen



Gd: Gadolinium, (paramagnetisch)
T1 relaxation wird kürzer, das kann man als Kontrastmittel
benutzen. (ist leider giftig, und muss im Komplexform benutzt
werden)

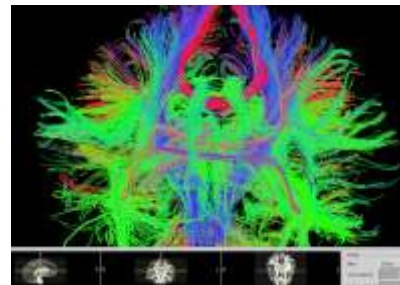
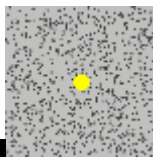
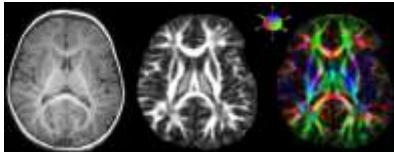


Gd-Kontrast



Diffusion tensor imaging: diffusion during the signal recording
modifies the signal, this can be combined with contrast agents.

If the diffusion is not free, than the different
gradients will show different sensitivity to
diffusion-> direction and magnitude can be
recovered



Tracking fibers in the white matter by constrained diffusion

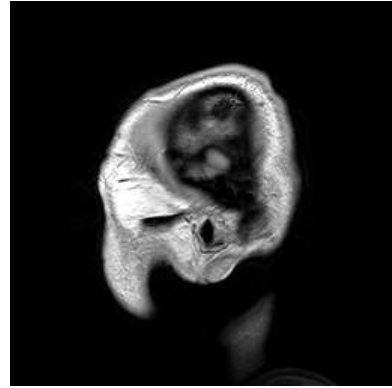
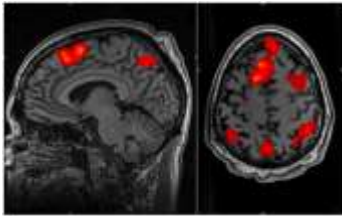
fMRI: functional MRI.

A special brain-imaging method: brain activity \Leftrightarrow blood flow.

BOLD: Blood Oxygen Level Dependent.

Deoxyhemoglobin is paramagnetic, Oxyhemoglobin is diamagnetic

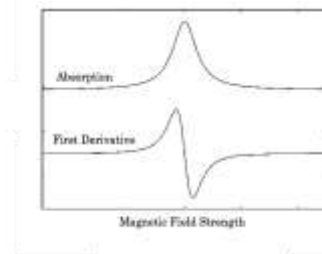
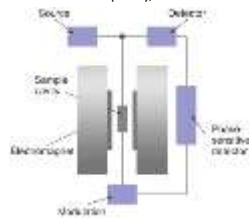
T2* is sensitive to paramagnetism.

**EPR/ESR: Electron spin resonance**

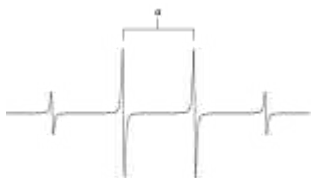
Electrons have spins, and spin+orbital magnetic moments.

The magnetic moment is larger \rightarrow GHz frequency photons are required.

Due to technical difficulties most EPR machines are not FT, but cw.
Moreover, often the GHz frequency source is fixed-frequency, and the magnetic field is varied.



Splitting of the spectrum occurs due to hyperfine interaction:
The electron spin interacts with the spin of it's own nucleus, or even of
a neighbouring nucleus (super hyperfine splitting)



Chemistry and environment sensitive!

Microwave spectroscopy: rotational excitation.

