

## Radiospektroskopische Methoden

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

Schay G.

### Grundlagen:

NMR : Nuclear magneic resonance  
(kernmagnetische Resonanz)

ESR : electron spin resonance  
(Elektronenspinresonanz)

Mikrowellenspektroskopie (Stoffanalyse)

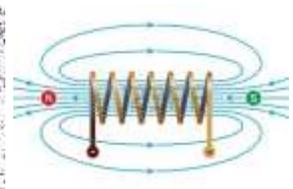
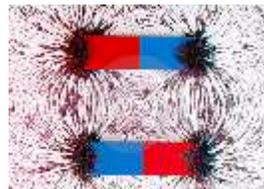
### Anwendungen:

MRT/MRI (magnetische Resonanztomographie / Resonanzbildung)

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 Norpol alleine) nur Dipole sind  
möglich. Eine bewegende (beschleunigte)  
Ladung produziert ein Magnetfeld.



Magnetische Feldlinien (Flussdichte)

Lines of Magnetic Flux

unterschiedliche Polen ziehen sich gegenseitig an.

gleiche Polen stoßen sich gegenseitig ab.

N.B: magnetische Fluss ( $\Phi$ ) ist die Flussdichensumme an eine Fläche.

Magnetisches moment ( $\mu$ )

Ist mit dem Drehmoment ( $\tau$ ) definiert (oder eigentlich ist B so definiert)

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

Da sind alle Vektoren,  $\times$  ist das Kreuzprodukt

Einheit: Nm/T = J/T

$$H = \frac{1}{\mu_0} (B - \mu)$$

H: magnetische Feldstärke  
 B: magnetische Flussdichte  
 M: Magnetisierung (der Materie)

Rechtshandregel

Drehmoment ist ähnlich bei elektrische und magnetische Felder

Magnetic field B

Electric field E

In einem Feld gibt es unterschiedliche Energiezustände

Torque (M)

Parallel (low energy)

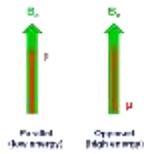
Opposed (high energy)

$$E_{pot} = -\mu \cdot B$$

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

Hängt von der Feldstärke ab!

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

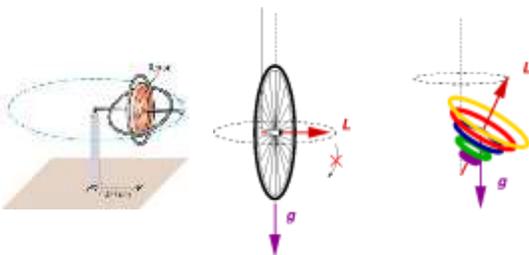


### Kern und electron spin



„Spin“ ist ein Spielzeug: Kreisel

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



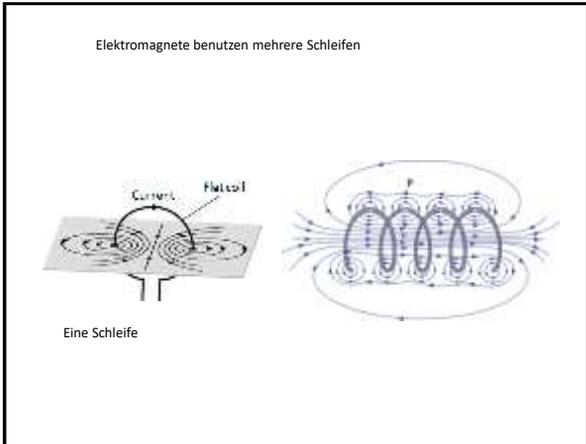
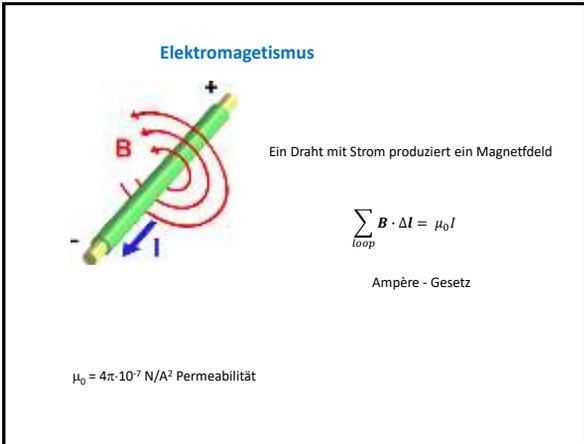
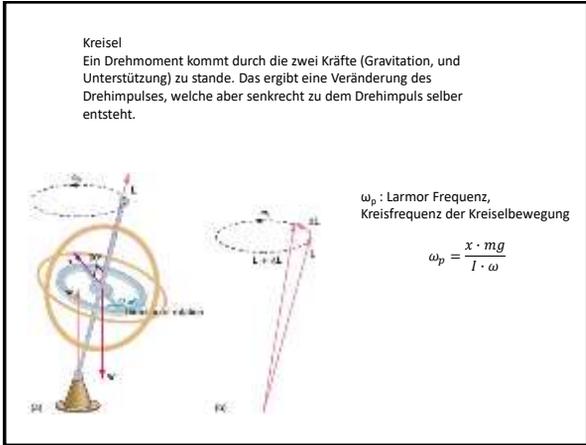
Drehimpulserhaltungssatz:

„Falls das Drehmoment ( $\tau$ ) null istm dann bleibt der Drehimpuls ( $L$ ) konstant. “

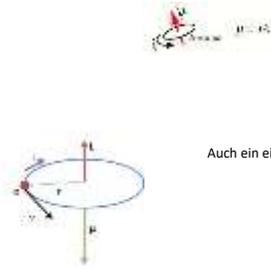
$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \tau$$

Alle sind Vektoren!



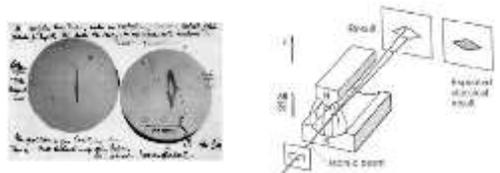


Eine Stromschleife besitzt auch ein magnetisches Moment



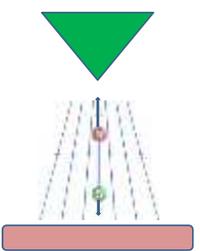
Auch ein einziges Elektron...

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)

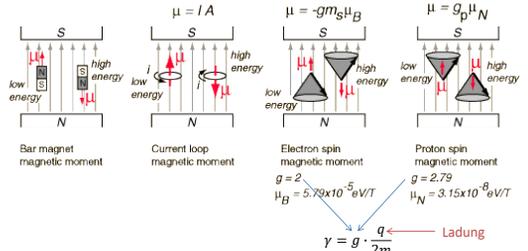
Die Einstellung ist quantiert.

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

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

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

Gyromagnetischer Faktor



Bar magnet magnetic moment:  $\mu = I \cdot A$

Current loop magnetic moment:  $\mu = -g m_B \mu_B$

Electron spin magnetic moment:  $g = 2$ ,  $\mu_B = 5.78 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$

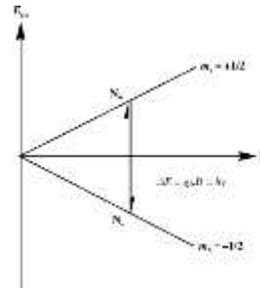
Proton spin magnetic moment:  $g = 2.79$ ,  $\mu_N = 3.15 \times 10^{-8} \text{ eV/T}$

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

Anwesenheitsliste : 15 sekunden!

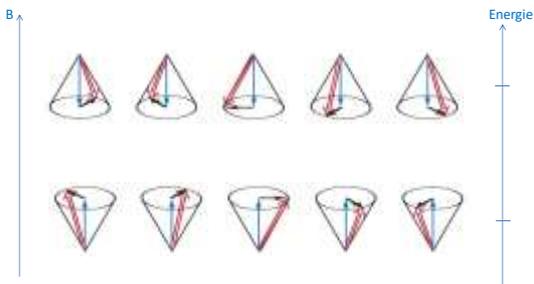


**Zeemansche Aufspaltung**



Spin = +/- 1/2

**Präzession**

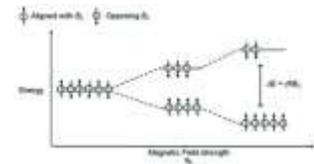


Protonen- (und electronen-) Spine haben einen Spinquantenzahl  $m_s = 1/2$  also es sind zwei Energiewerte möglich

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

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

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



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

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

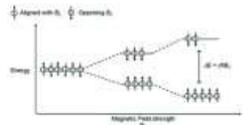
Ein Beispiel:  $\Delta E = g_p \cdot \mu_N \cdot H$   
 Falls  $H = 3T$  dann:  
 - Wie groß ist der Energiedifferenz?  
 - Die benötigte Photonenenergie in eV  $g_p = 5.59 ; \mu_N = 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T}$   
 - Frequenz  
 - Verhältniss von erregte/grundzustands Protonen  
 - aus 5000000 Protonen, wie viele werden in dem erregten Zustand sein?

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

n.B. :  $kT$  at  $25^\circ C$  is  $1.38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot (273+25)K = 4.11 \cdot 10^{-21} J$   
 Also  $\Delta E/kT = 2.06 \cdot 10^{-5} = 0.0000206$   
**Viel kleiner als die thermische Energie!**  
 $f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{8.469 \cdot 10^{-26} J}{6.63 \cdot 10^{-34} Js} = 1.27 \cdot 10^8 \frac{1}{s} = 127 MHz$

Radiofrequenz, genauso wie Musik – FM Radiosender

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



Auch bei sehr große Feldstärken ist der Unterschied klein: (Erde: 20-70  $\mu T$ )

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

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

Für Kernspinresonanzverfahren geeignete Kerne

Die Kerne mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl



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

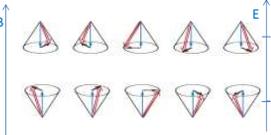
Die Zusatzspine sind im Gleichgewicht parallel mit dem Magnetfeld. Mit RF Photonen können die erregt werden in die antiparallele Einstellung.

Ein Photon wird einen Spin erregen. Die Photonendichte, und Einwirkungsdauer bestimmen den Erregungsgrad (%).  
 Nach Erregung folgt ein exponentielles Abklingen.

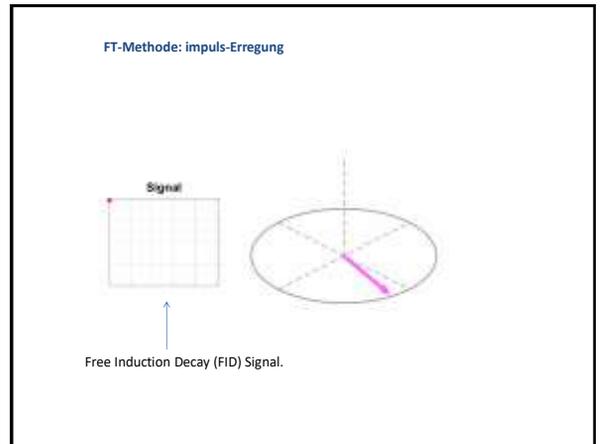
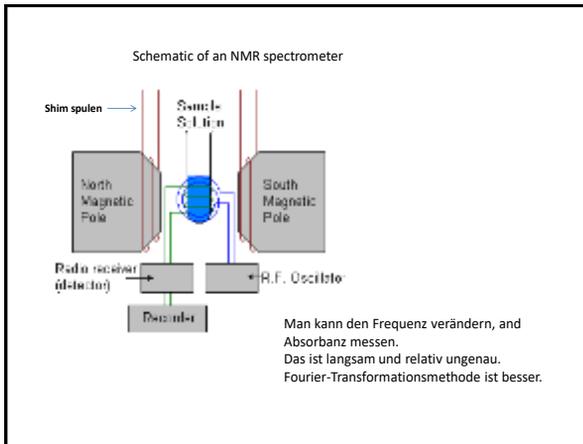
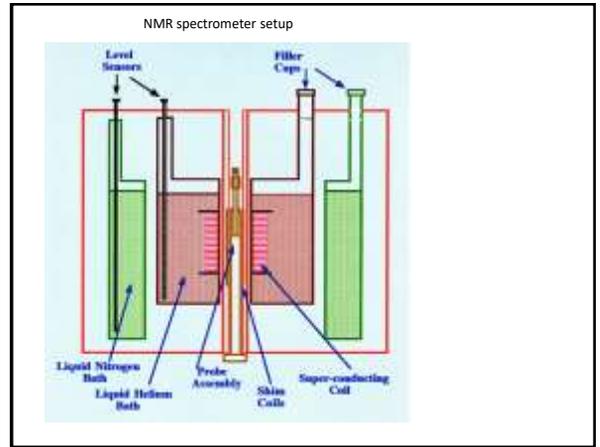
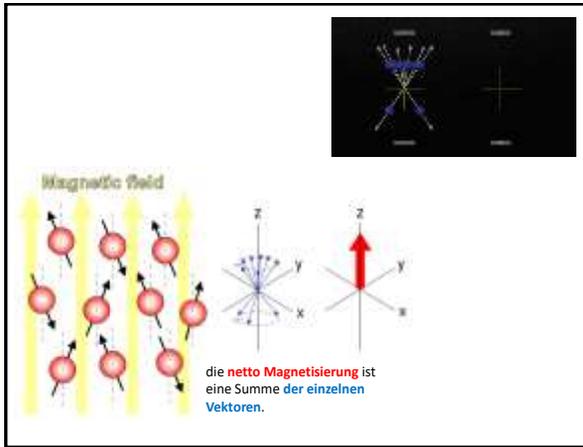
Es gibt aber auch die Kreisbewegung  $B$

$\omega_p = 2\pi f_{Larmor}$   
 $h \cdot f_{Larmor} = \Delta E$

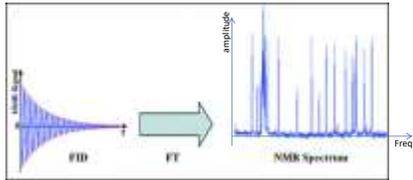
Die Präzession hat eine Phase und ein Frequenz.



Beide hängen von der Feldstärke ab.

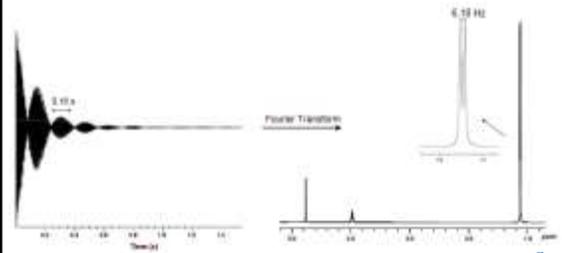


NMR spektrum wird durch FT hergestellt.



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!

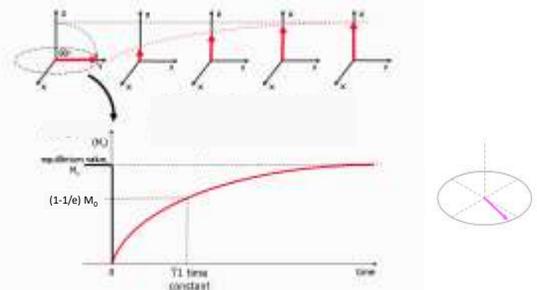
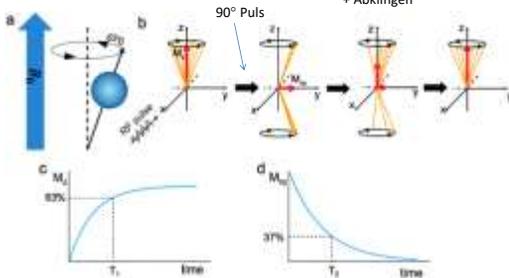


$$\delta = \frac{f - f_0}{f_0} \cdot 10^6 \text{ (ppm)}$$

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

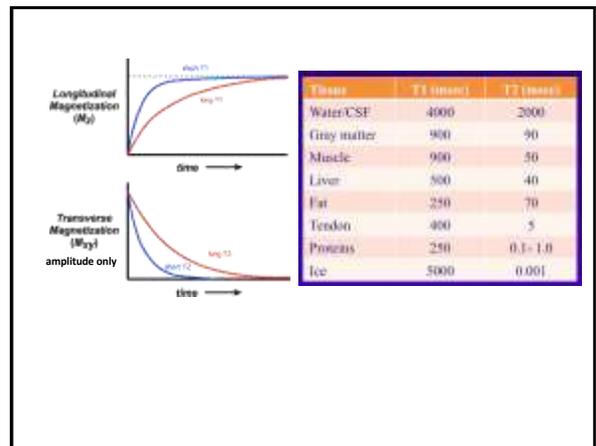
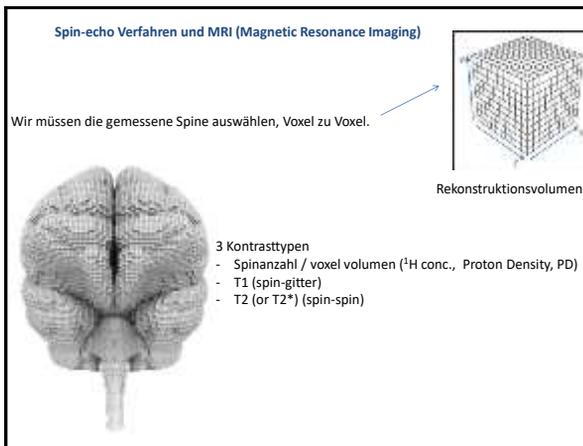
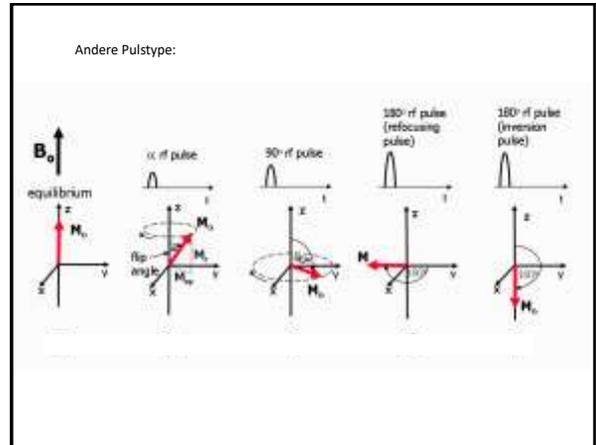
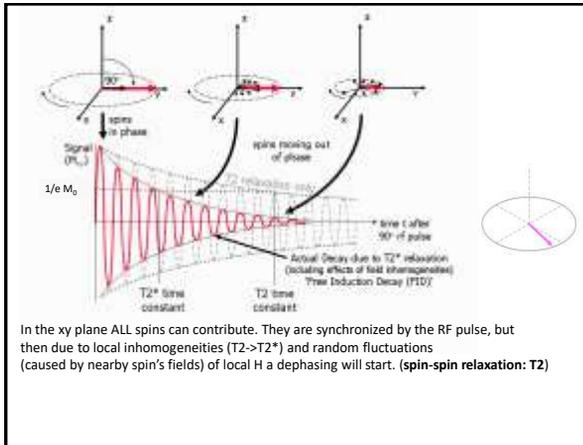
Dann ist aber die z-Magnetisierung 0, und in der xy Ebene ist die Magnetisierung maximal

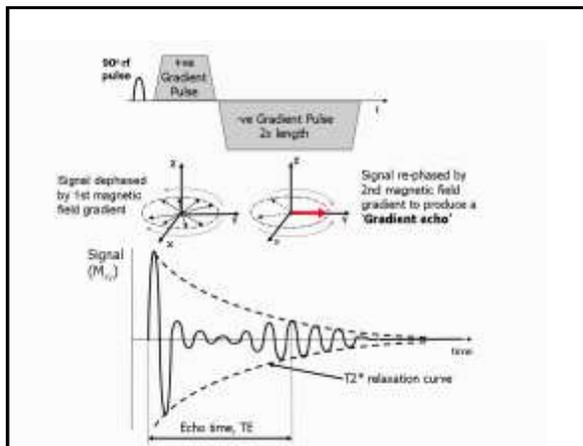
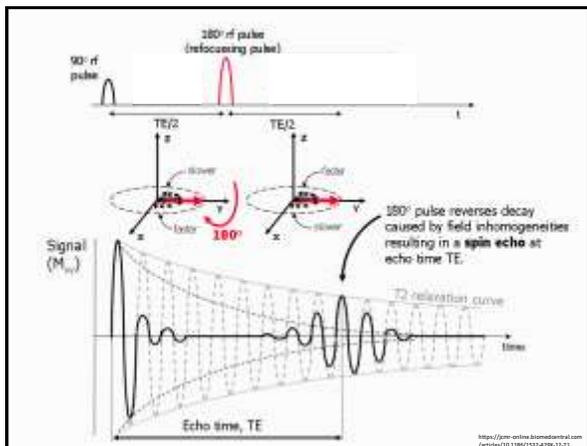
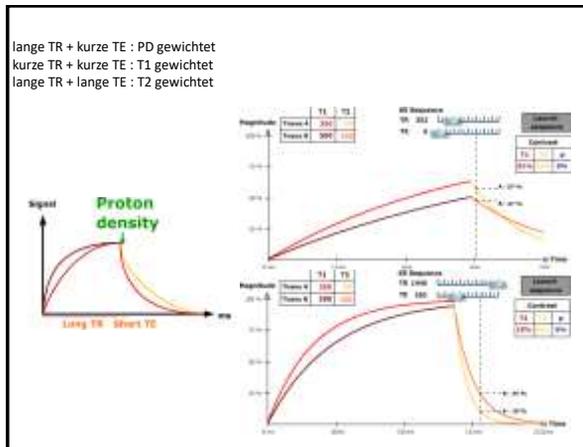
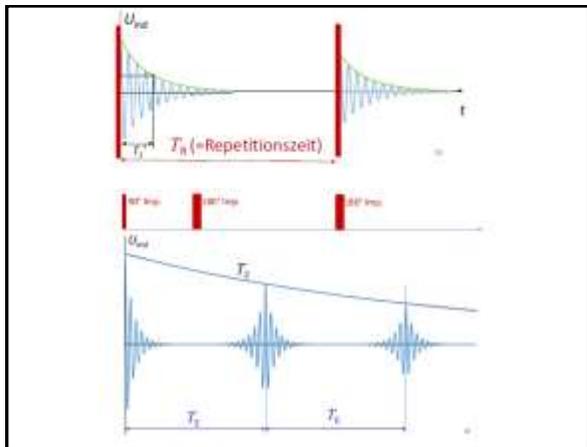
Dephasierung  
 + Abklingen

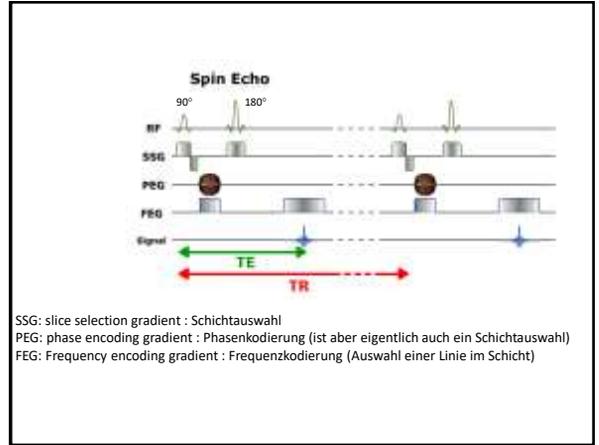
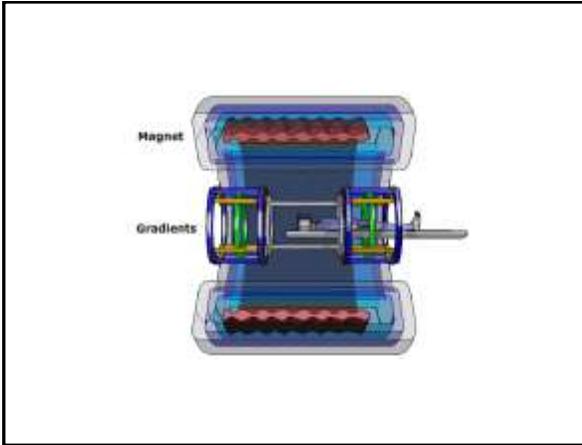


Exp. Abklingen, aber die Rate hängt von der lokalen Magnetfeldstärke ab.  
 Das wird von der Umgebungsmaterial ("Gitter") beeinflusst:

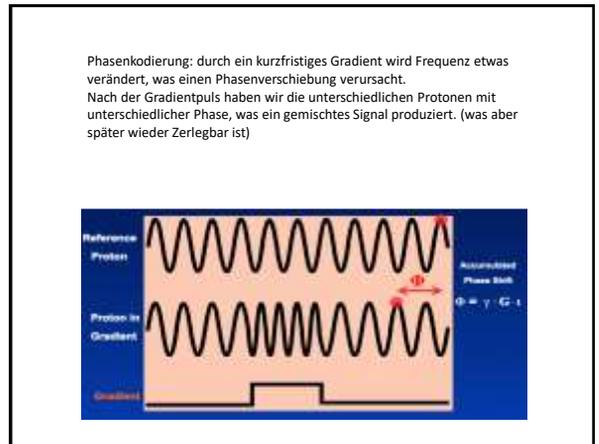
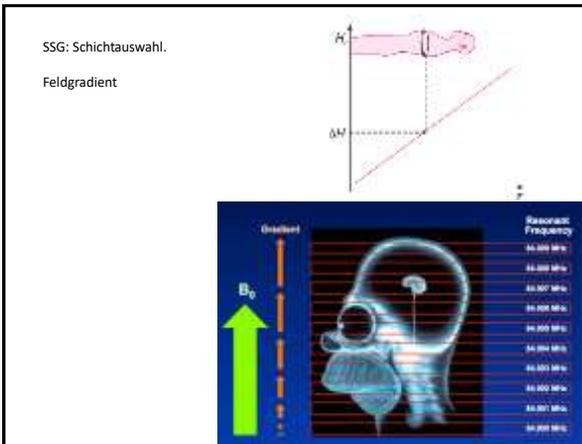
**Spin-Gitter Relaxation: T1**



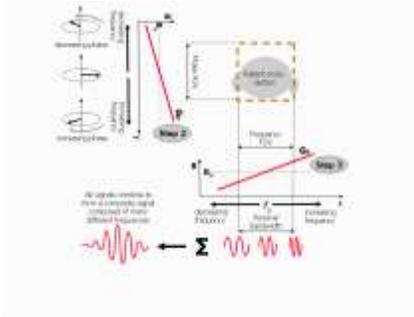




SSG: slice selection gradient : Schichtauswahl  
 PEG: phase encoding gradient : Phasenkodierung (ist aber eigentlich auch ein Schichtauswahl)  
 FEG: Frequency encoding gradient : Frequenzkodierung (Auswahl einer Linie im Schicht)

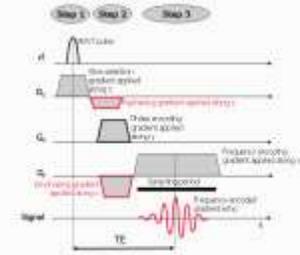


Frequenzkodierung: wieder mit Gradienten möglich.



- 1: SSG Schichtauswahl
- 2: Phasenkodierung, das muss man mehrmals wiederholen mit unterschiedlichen Gradienten
- 3: Frequenzkodierung

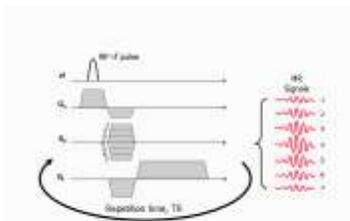
1+2+3 = x,y,z Richtungen:  
3D Bildgebung.



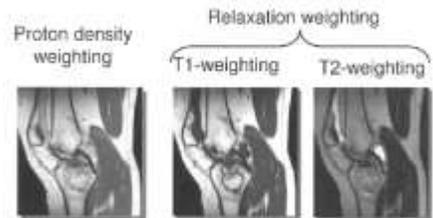
Man muss das ganze Prozess mehrmals wiederholen : lange Aufnahmezeiten!

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

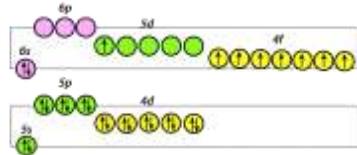
(Gehirnaufnahmen)



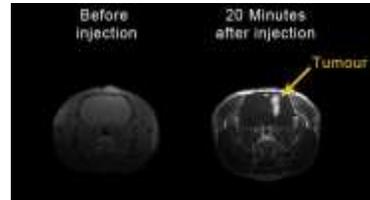
3 messbare Parameter -> es ist praktisch immer möglich ein kontrastreiches Bild zu bekommen



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

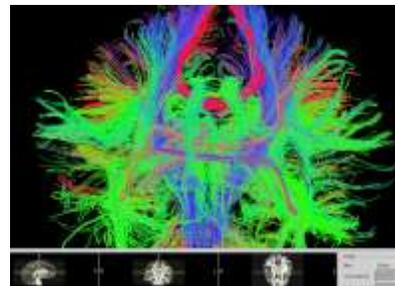
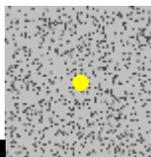
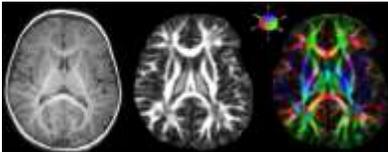


Gd-Kontrast



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



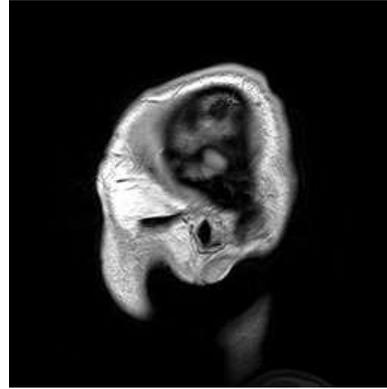
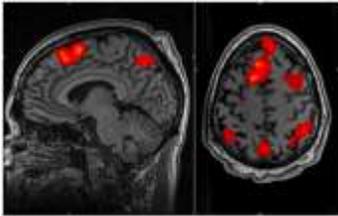
Tracking fibers in the white matter by constrained diffusion

**fMRI: functional MRI.**

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

**BOLD:** Blood Oxygen Level Dependent.

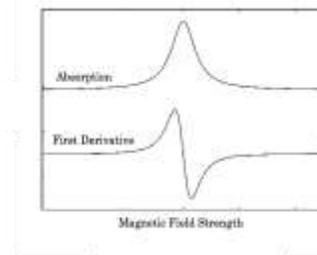
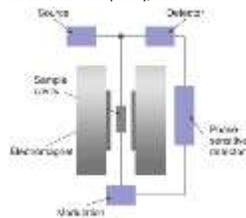
Deoxyhemoglobin is paramagnetic, Oxyhemoglobin is diamagnetic  
 $T2^*$  is sensitive to paramagnetism.

**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.

