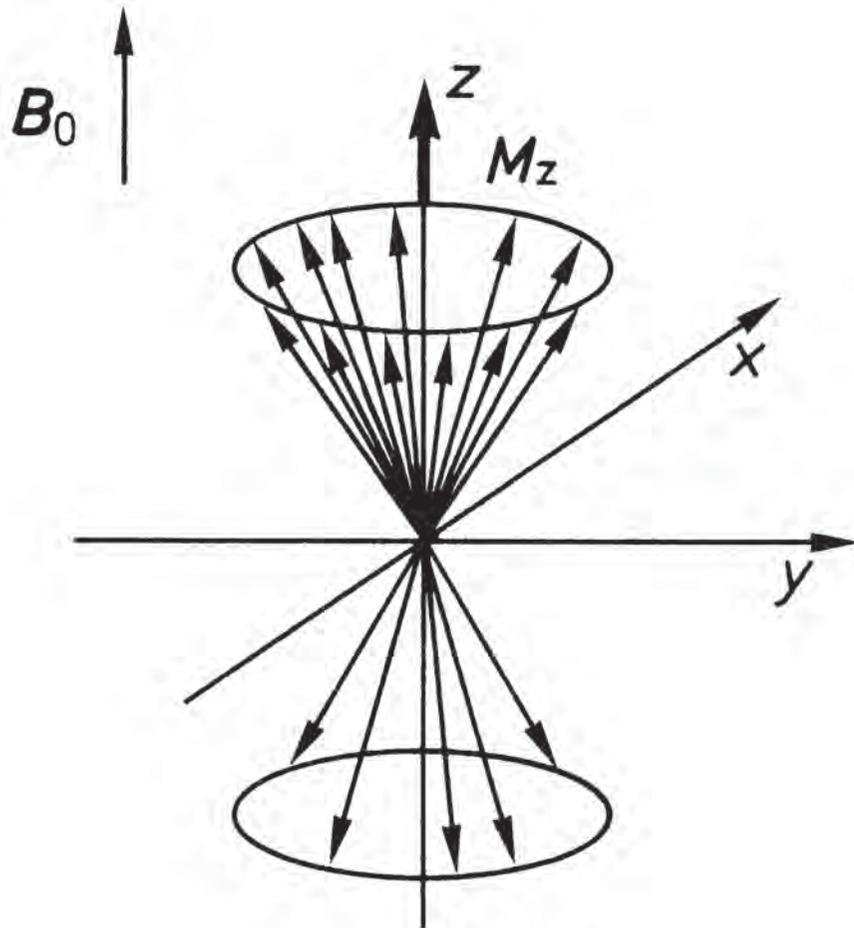


# Einführung in die NMR Spektroskopie



Präzession einer Gruppe von identischen Kernen in einem Magnetfeld. Das Feld  $B_0$  induziert eine makroskopische Magnetisierung der Probe in Richtung des angelegten magnetischen Feldes, dass die z-Richtung definiert. In x- und in y-Richtung gibt es eine statistische Verteilung der Kerne und deswegen keine Magnetisierung in x- oder y-Richtung.

Der NMR-Spektroskopie liegen die Wechselwirkung des Kernspins mit elektromagnetischer Strahlung im Radiowellenbereich (i.d.R. 60 Mhz bis 1 Ghz) zugrunde.

Während bei der optischen Absorption Wechselwirkungen des elektrischen Feldvektors mit den elektrischen Dipoleigenschaften von Materie stattfinden, beobachtet man bei der magnetischen Resonanzspektroskopie die Wechselwirkungen des magnetischen Feldvektors mit den magnetischen Dipoleigenschaften der Materie.

Um Absorption von Strahlung zu erreichen, müssen unterschiedliche Energiezustände vorhanden sein. Dies erreicht man, in dem man die Materie in ein Magnetfeld bringt.

# Kernspin und magnetisches Moment eines Kerns

Der Kernspin und sein magnetisches Moment sind zueinander proportional:

$$\vec{\mu} = g_N \beta_N \vec{I}$$

$$\beta_N = \frac{q \cdot h}{4m\pi} = \frac{q\hbar}{2m} = \gamma\hbar$$

$\mu$ : magnetisches Moment des Kerns

$g_N$ : Kern g-Faktor, eine Konstante die vom Kern selbst abhängt

$\beta_N$ : Bohr Magneton, benannt nach Niels Bohr

$q$ : elektrische Ladung des Kerns

$m$ : Masse des Kerns,

$h$ : Planck-Konstante, benannt nach Max Planck

$\hbar$ :  $h/(2\pi)$

$\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis,  $q/(2m)$

Nach der Quantentheorie kann der Kernspin durch eine Spin-Quantenzahl,  $I$ , ausgedrückt werden:

$$\vec{I} = \sqrt{I \cdot (I + 1)}$$

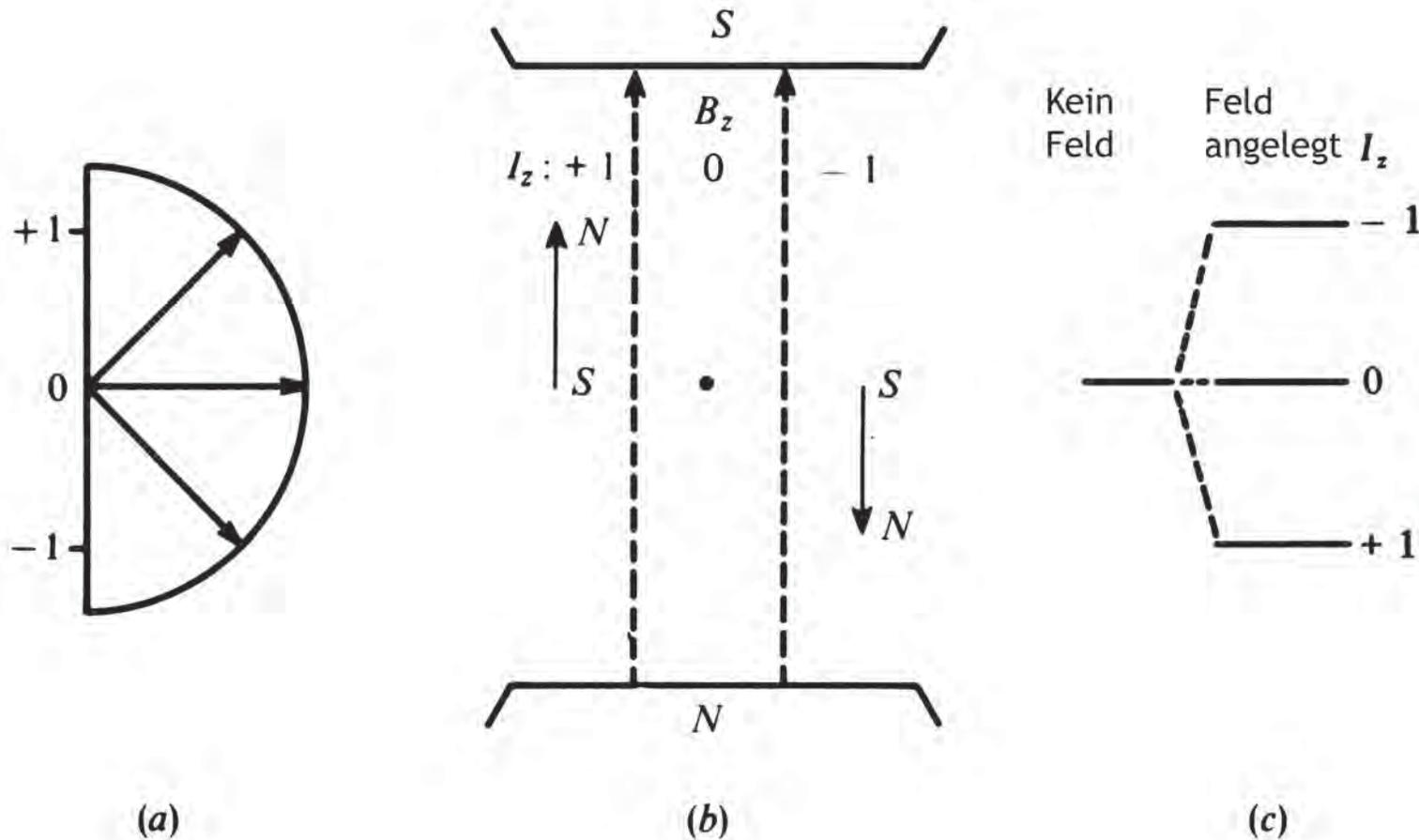
Die Frequenz, mit der Kernspins im magnetischen Feld  $B_0$  um die Richtung des  $B_0$ -Feldes präzedieren, nennt man Lamorfrequenz:

$$\omega = \frac{\text{magnetisches Moment}}{\text{Drehimpuls}} \cdot B_0 = \frac{\mu \cdot B_0}{2\pi I} = \frac{g\beta_N}{\hbar} B_0$$

# Kernspins einiger Isotope und NMR Sensitivität

<b>Nucleus</b>	<b>Mass (g/mol)</b>	<b>Charge (x e)</b>	<b>Spin</b>	<b>Natural abundance (%)</b>	<b>Relative sensitivity</b>
$^1\text{H}$	1	1	1/2	99.98	1.000
$^2\text{H}$	2	1	1	0.016	0.0096
$^{12}\text{C}$	12	6	0	98.96	-
$^{13}\text{C}$	13	6	1/2	1.11	0.016
$^{14}\text{N}$	14	7	1	99.64	0.001
$^{15}\text{N}$	15	7	1/2		
$^{16}\text{O}$	16	8	0		-
$^{17}\text{O}$	17	8	5/2		
$^{19}\text{F}$	19	9	1/2	100	0.834
$^{31}\text{P}$	31	15	1/2	100	0.066
$^{32}\text{S}$	32	16	0	95.06	-

# Einführung in die NMR Spektroskopie



- (a) Ein Kern mit Kernspinquantenzahl  $I = 1$  kann 3 Orientierungen annehmen.
- (b) Im Magnetfeld ist der magnetische Dipol und der Kernspin in drei möglichen Richtungen orientiert.
- (c) Die drei möglichen Richtungen des Dipols bzw. des Spins entsprechen mit drei unterschiedlichen Energieniveaus des Kerns im Magnetfeld.

# Quantenmechanische Begrenzung des kernmagnetischen Moments in Richtung z des $B_0$ -Feldes

Die Quantenmechanik begründet, dass die magnetischen Momente in einem externen Magnetfeld  $B_0$  in Feld-Richtung (z-Richtung) nur bestimmte Werte annehmen können.

$$\mu_z = m_I g_N \gamma \hbar = m_I g_N \beta_N \quad m_I: I, I-1, I-2, \dots, I-2I \quad m_I: \text{Komponente des Kernspins in z-Richtung}$$

Die Energie des Kerns in einem Magnetfeld ist gegeben durch:

$$E = -\vec{\mu}_z \cdot \vec{B}_0 = -m_I g_N \gamma \hbar B_0 = -m_I g_N \beta_N B_0; \text{ mit } \beta_N = \gamma \hbar \quad \beta_N = \frac{q \cdot h}{4m\pi} = \frac{q\hbar}{2m} = \gamma \hbar$$

Für Wasserstoffkerne (Protonen):  $m_I = +1/2, -1/2$ , das heißt zwei Energiezustände werden beobachtet:

$$E_L = -\frac{1}{2} g_N \gamma \hbar B_0, \quad \text{für } m_I = +\frac{1}{2}$$

$$E_H = +\frac{1}{2} g_N \gamma \hbar B_0, \quad \text{für } m_I = -\frac{1}{2}$$

(für die Erläuterung der Symbole: siehe zweites Bild)

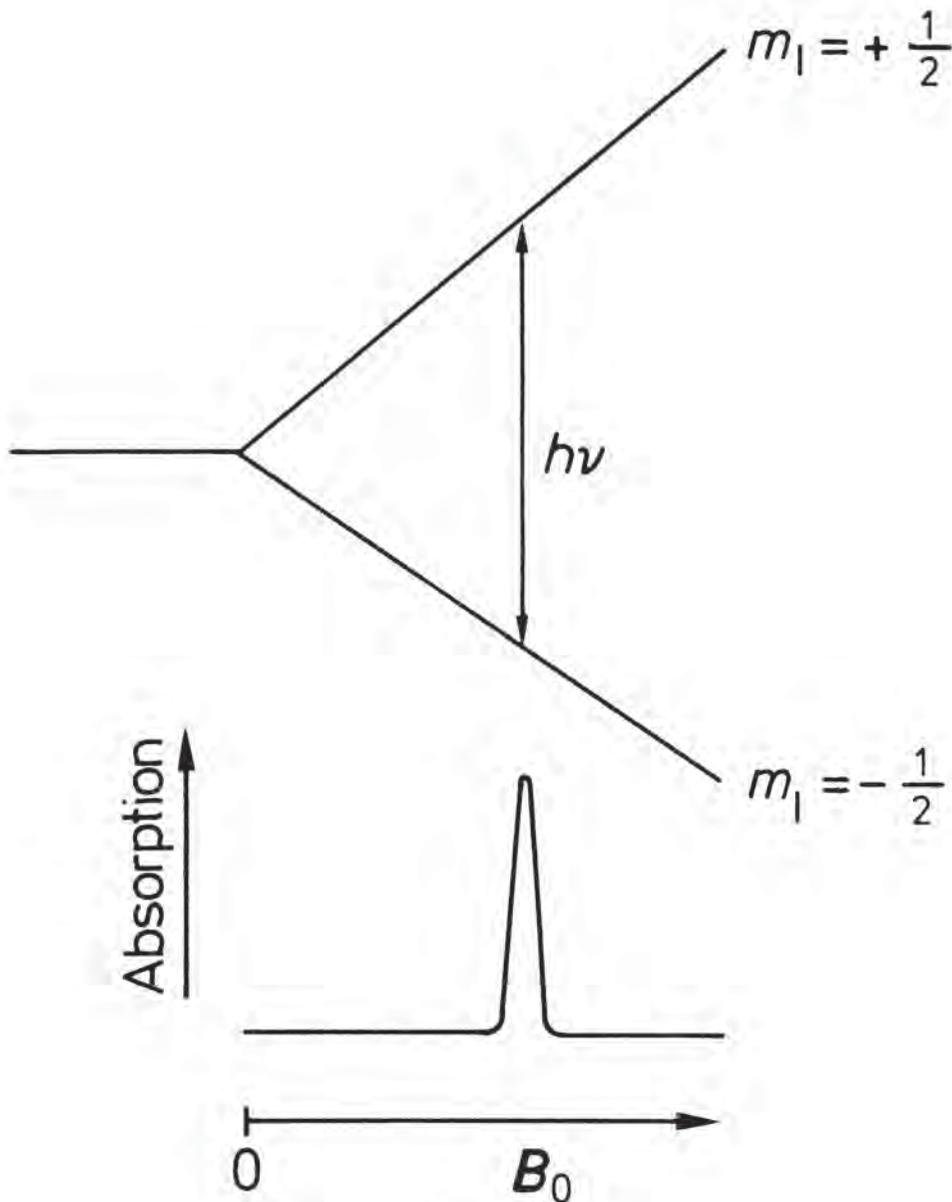
Die Energiedifferenz ist dann:

$$\Delta E = -g_N \gamma \hbar B_0$$

# Resonanzfrequenzen einiger Kerne bei $B_0 = 2.3487$ T und Kern g-Faktoren

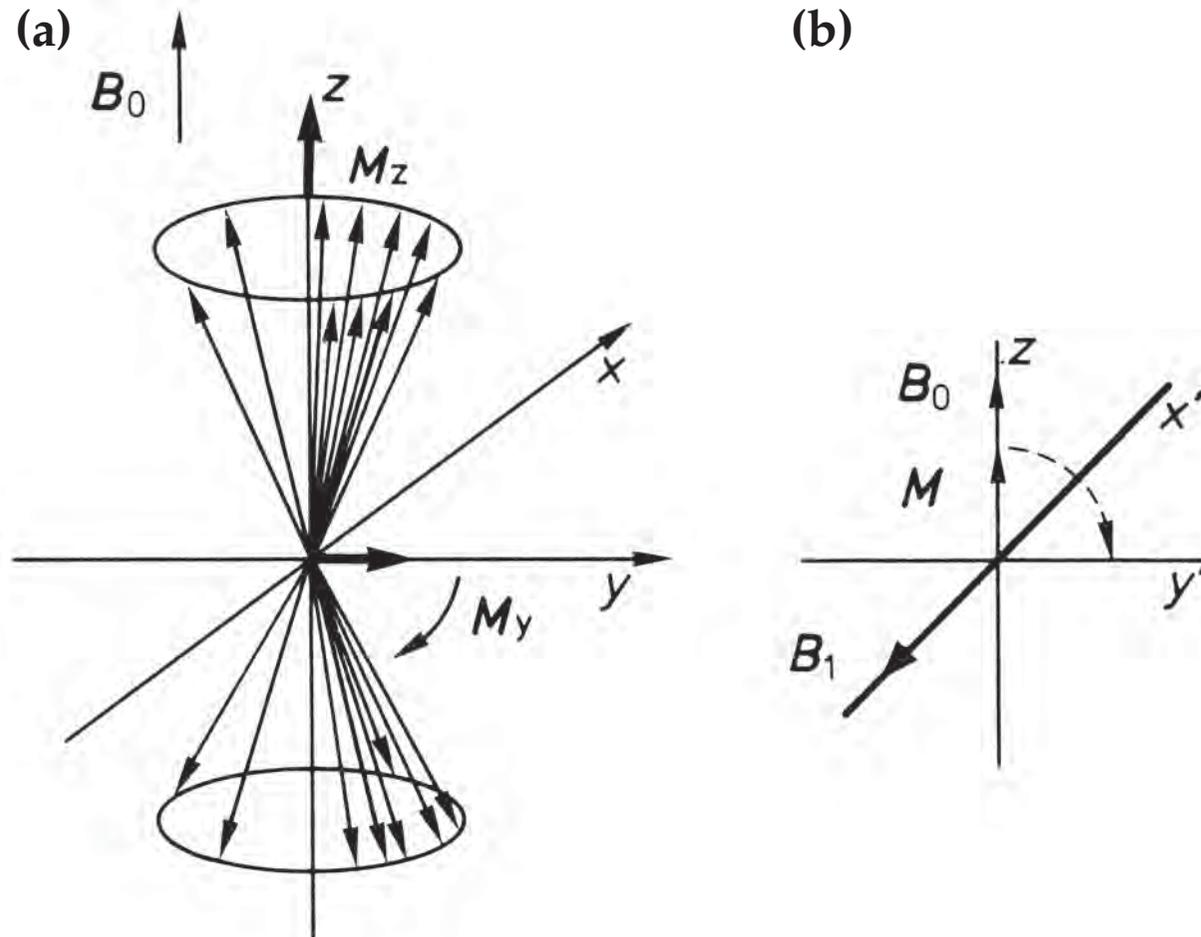
Kern	Spin	Resonanzfrequenz (MHz) bei einem Feld von 2.3487 T	g-value
$^1\text{H}$	1/2	100.00	5.585
$^{10}\text{B}$	3	10.75	0.6002
$^{11}\text{B}$	3/2	32.08	1.792
$^{13}\text{C}$	1/2	25.14	1.404
$^{14}\text{N}$	1	7.22	0.4036
$^{15}\text{N}$	1/2	10.13	-0.5660
$^{17}\text{O}$	5/2	13.56	-0.7572
$^{19}\text{F}$	1/2	94.07	5.255
$^{29}\text{Si}$	1/2	19.87	-1.110
$^{31}\text{P}$	1/2	40.48	2.261
$^{35}\text{Cl}$	3/2	9.8	0.5472
Elektron	1/2	65752.8	2.000323

# Magnetische Resonanzübergänge



Die Resonanzfrequenz in einem Experiment zur magnetischen Resonanz hängt von der Stärke des Magnetfeldes  $B_0$  ab.

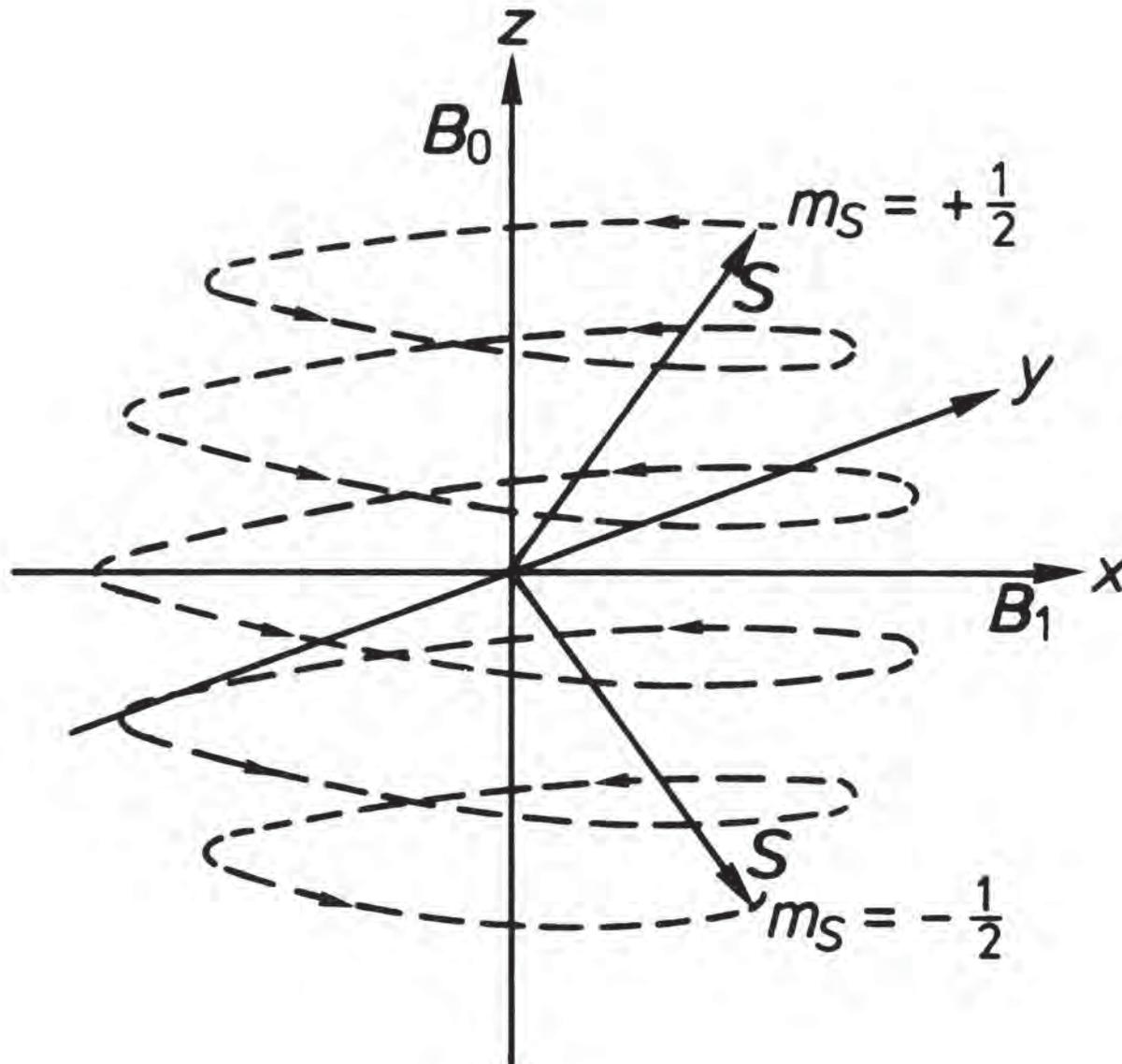
# Effekt der Radiowellenfeldes $B_1$ auf die um $B_0$ präzedierenden Kerne



(a) Effekt eines elektromagnetischen Wechselfeldes  $B_1$ , orientiert in  $x$ -Richtung. Die erzwungene Phasenkohärenz der Spins induziert eine Quermagnetisierung  $M_y$  in  $y$ -Richtung.

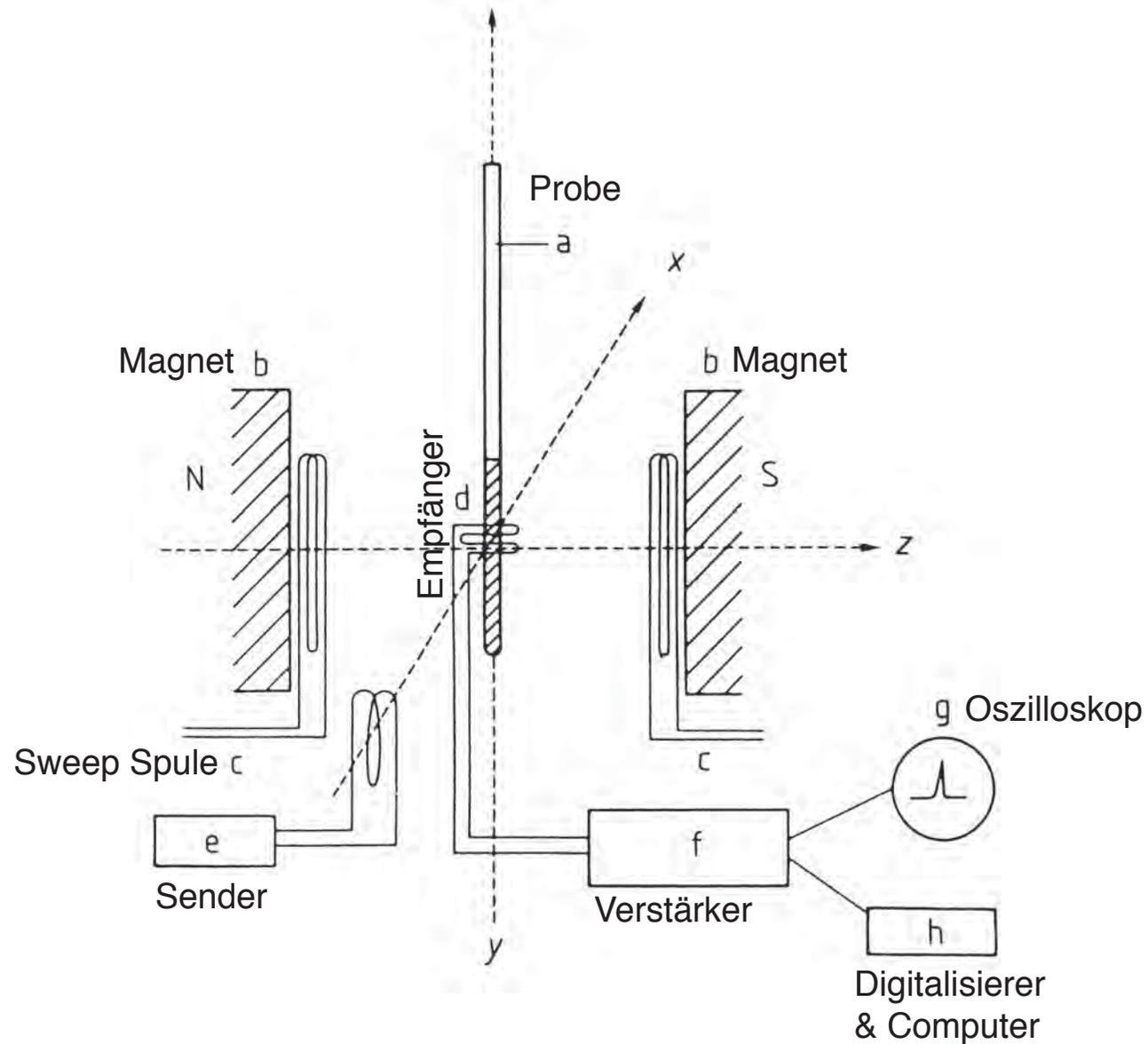
(b) Präzession der Magnetisierung entlang der Richtung des  $B_1$ -Feldes (das die  $x'$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems beschreibt).

# Überlagerung der Präzessionen um die Richtungen des $B_0$ bzw. des $B_1$ -Feldes



Das  $B_1$ -Feld rotiert mit der Larmorfrequenz um die  $z$ -Achse. Die Präzession um die Achse des  $B_1$ -Feldes ist kleiner als um die Achse des  $B_0$ -Feldes da  $B_1$  kleiner ist als  $B_0$

# Schema zum Aufbau eines CW NMR Spektrometers



Moderne FT-NMR Spektrometer sind ähnlich aufgebaut. An die Stelle des Senders (e) tritt jedoch ein Impuls-Generator und an Stelle des Verstärkers f eine Reihe komplexer elektronischer Geräte

# Chemische Verschiebung

Durch das angelegte  $B_0$ -Feld werden in der elektronischen Umgebung des Kerns Ringströme induziert die ihrerseits ein Magnetfeld erzeugen das dem  $B_0$ -Feld entgegengesetzt gerichtet ist. Dadurch ist die lokale Feldstärke am Ort des untersuchten Kerns etwas kleiner als  $B_0$ , nämlich

$$B_{loc} = B_0 - \sigma B_0$$

Die Resonanzbedingung lautet dann  $h\nu = \mu_z \cdot (B_0 - B_0\sigma) = \mu_z \cdot B_0(1 - \sigma) = g_N \beta_N B_0(1 - \sigma)$

Da sowohl die Resonanzfrequenz als auch die elektronische Abschirmung der Stärke des  $B_0$ -Feldes proportional sind, und man die Kerne verschiedener Moleküle vergleichen möchte, misst man die Abschirmung ( $\sigma$ ) in Bezug auf eine Referenzsubstanz (Index ref). Für die  $^1\text{H}$ -NMR in organischem Lösungsmittel ist das meist Tetramethylsilan (TMS). In TMS ist die Elektronendichte am Ort der Methylprotonen vergleichsweise hoch und die Kerne sind gut abgeschirmt.

Für TMS-Protonen sei  $h\nu_{ref} = \mu_z \cdot B_{ref} = \mu_z \cdot B_0(1 - \sigma_{ref}) = g_N \beta_N B_0(1 - \sigma_{ref})$

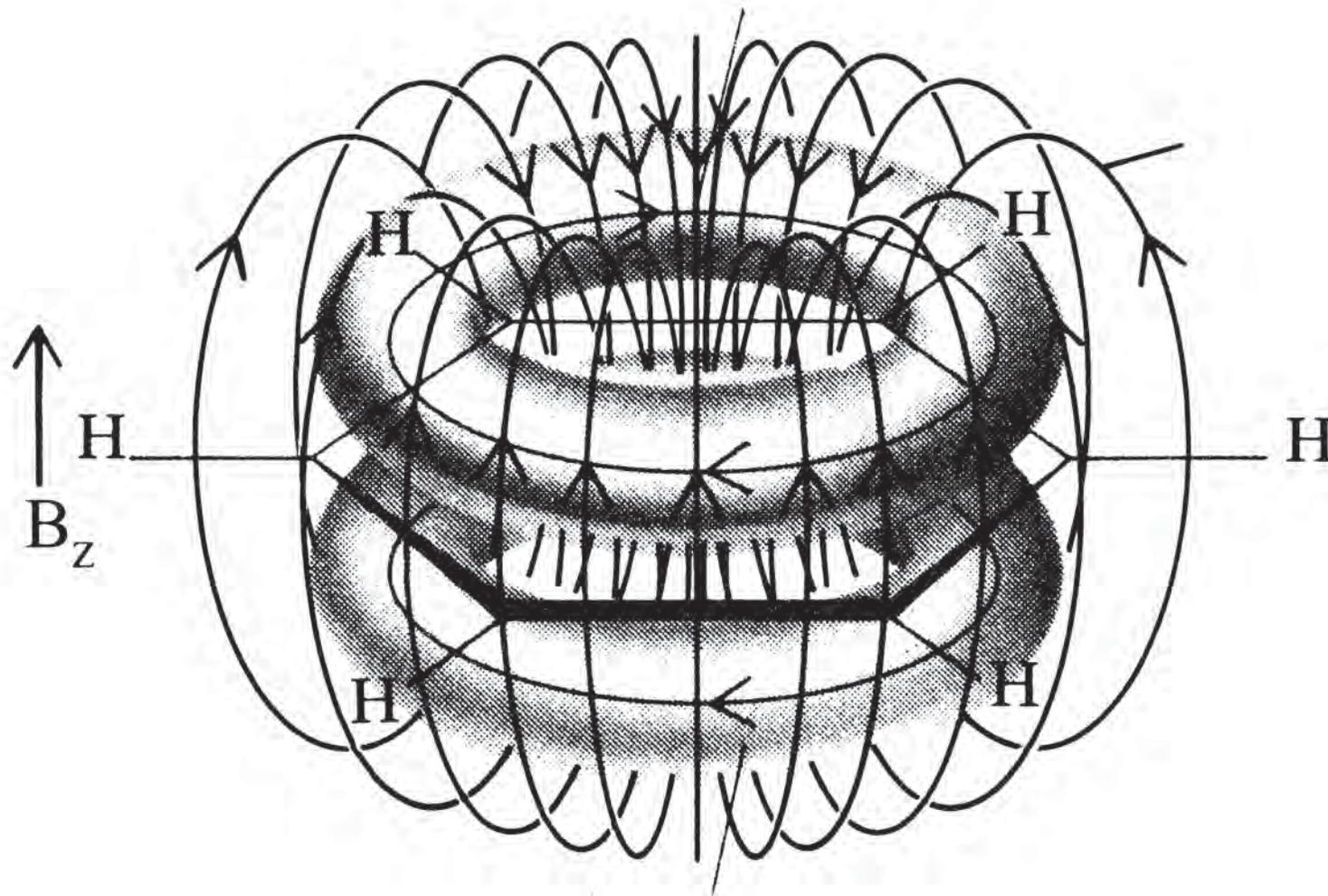
Für andere Protonen:  $h\nu = \mu_z \cdot B = \mu_z \cdot (B_0 - B_0\sigma) = \mu_z \cdot B_0(1 - \sigma) = g_N \beta_N B_0(1 - \sigma)$

Es folgt: 
$$\frac{\nu_{ref} - \nu}{\nu_{ref}} = \frac{\mu_z B_0(1 - \sigma_{ref}) - \mu_z B_0(1 - \sigma)}{\mu_z B_0(1 - \sigma_{ref})} = \frac{\sigma - \sigma_{ref}}{1 - \sigma_{ref}}$$
 Die Verschiebung der Absorptionsfrequenz hängt nicht mehr von  $B_0$  ab, wenn man sie relativ zu einem Standard angibt.

Man definiert die Chemische Verschiebung in parts per million (ppm):

$$\delta = \frac{B_{ref} - B}{B_{ref}} \times 10^6 \text{ ppm} = \frac{\nu_{ref} - \nu}{\nu_{ref}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

# Ringstrom-Effekt auf das lokale magnetische Feld am Ort der aromatischen Protonen in Benzen



# Chemische Verschiebungen von $^1\text{H}$ -Kernen organischer Verbindungen

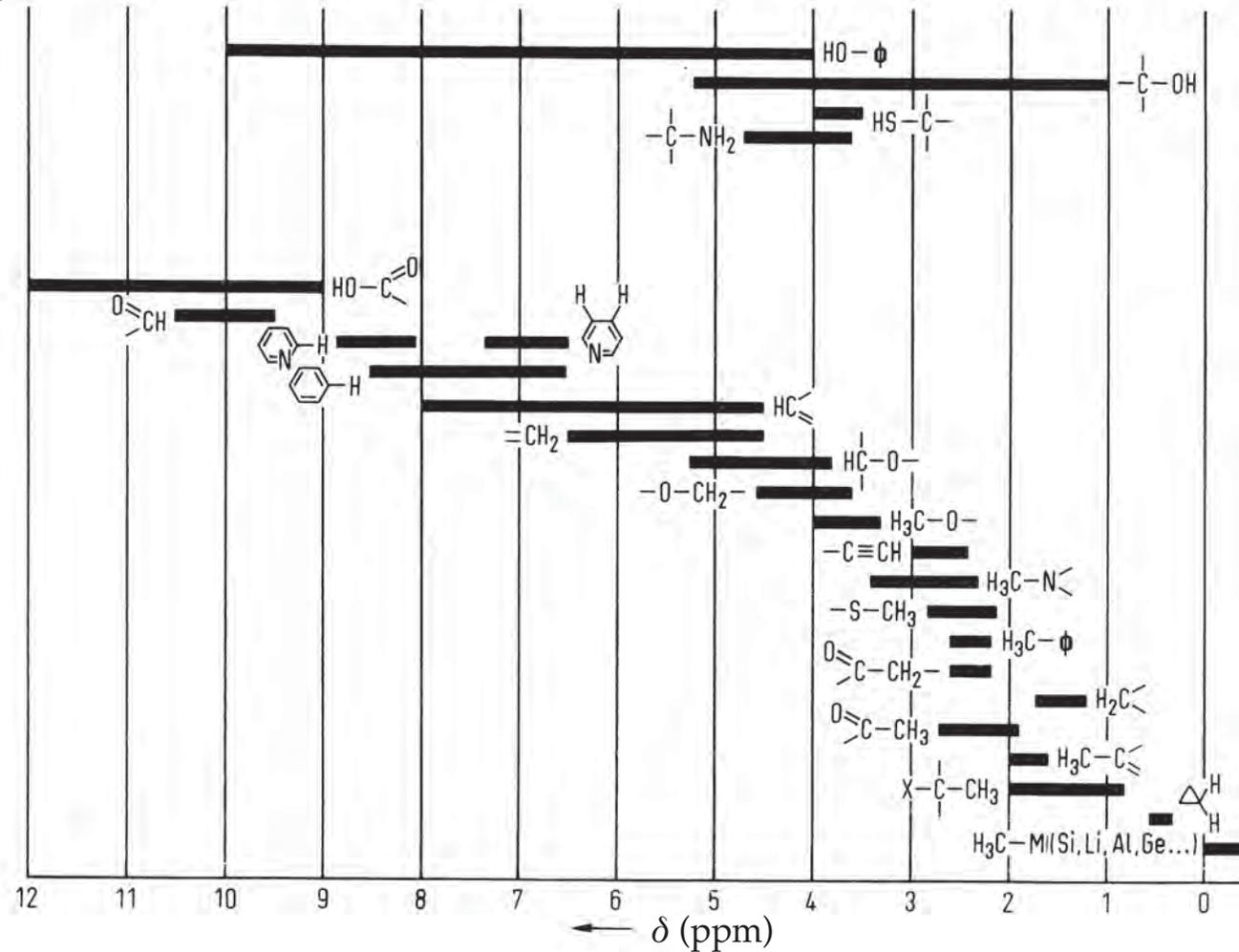
Hydroxylprotonen  
von Alkoholen, Phenolen,  
Thiolen und  
Aminoprotonen

Säure-OH, Aldehyde,  
aromatische  
Verbindungen,  
Alkene

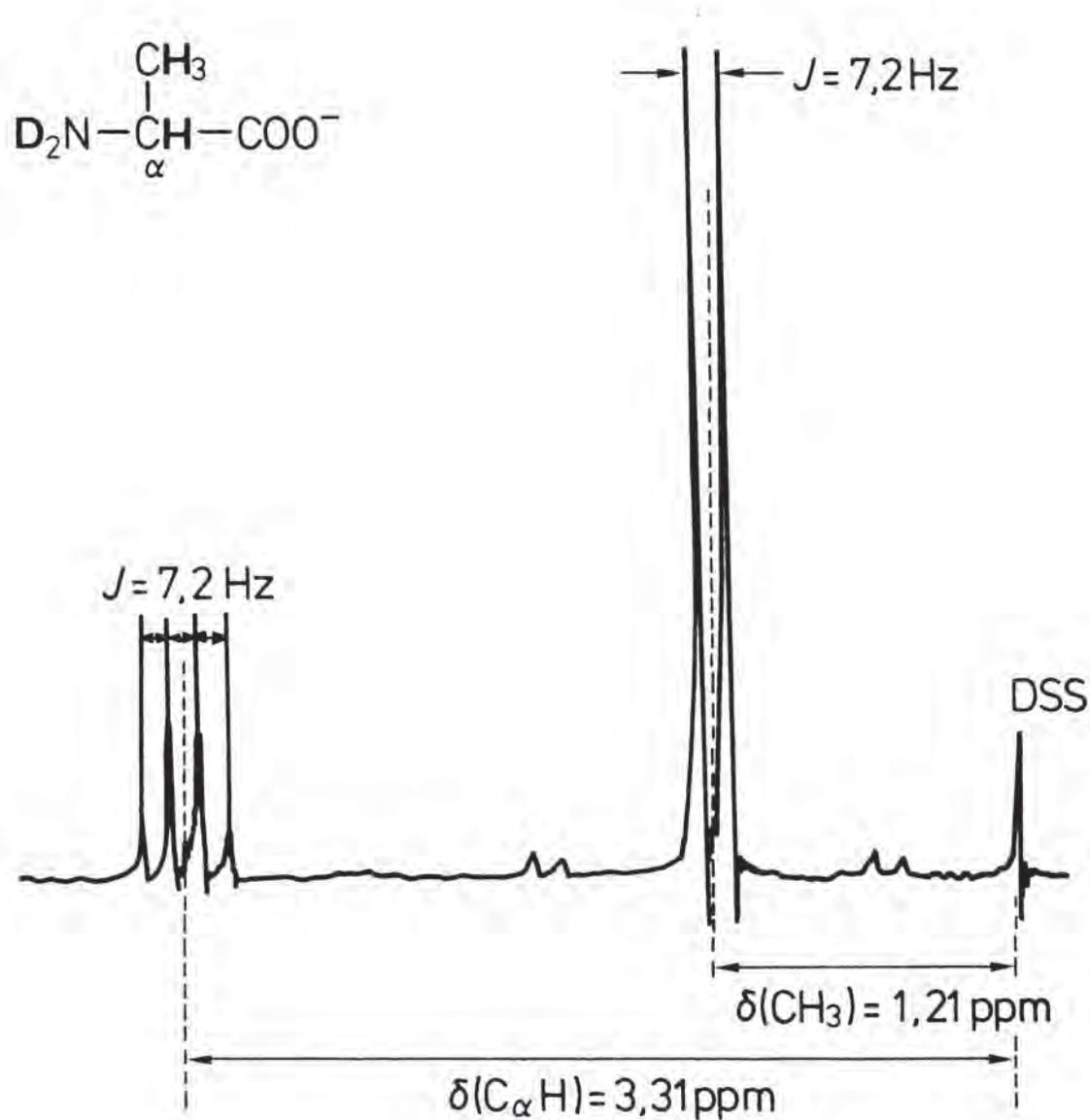
Alkine,  $\text{X-CH}_3$

$-\text{CH}_2-$

Cyclopropyl,  
 $\text{M-CH}_3$



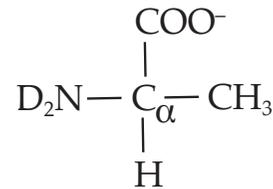
# Spin-Spin Kopplung führt zur Aufspaltung der Absorptionspeaks



$^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Alanin

# Spin-Spin-Kopplung am Beispiel Alanin

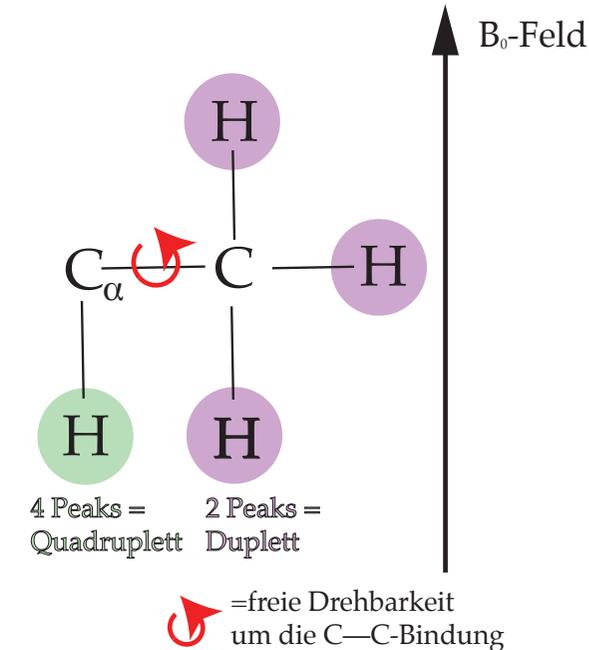
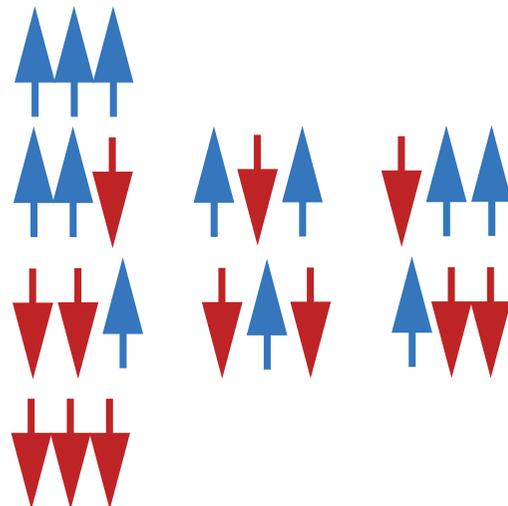
[in D<sub>2</sub>O tauschen die NH<sub>2</sub>-Protonen gegen Deuterium (D=<sup>2</sup>H), deshalb D<sub>2</sub>N]



Die Protonen der Methylgruppe besitzen aufgrund der freien Drehbarkeit um die C—C Bindung dieselbe elektronische und chemische Umgebung. Sie sind daher magnetisch equivalent.

Die magnetischen Momente der Kernspins dieser 3 Methylprotonen können sich auf verschiedene Weise zu einem Gesamtmoment der Methylgruppe addieren:

Spins der 3 Methylprotonen:



Beitrag der Methylgruppe zum lokalen Feld am C<sub>α</sub>-Proton



Die Methylgruppe kann demnach das lokale Magnetfeld am Ort des einzelnen Wasserstoffatoms am C<sub>α</sub> auf 4 verschiedene Möglichkeiten verändern. Daher sieht man für **das einzelne Proton an C<sub>α</sub>** **insgesamt 4 Peaks.**

# Zahl und Intensitäten der Multipllett-Peaks

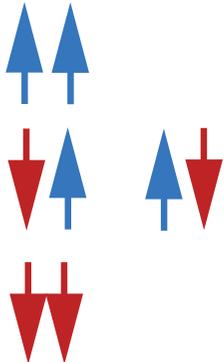
1 benachbarter Kern:



1

1

2 benachbarte äquivalente Kerne:

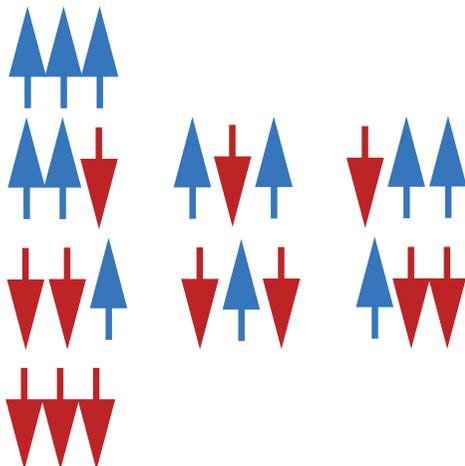


1

2

1

3 benachbarte äquivalente Kerne:



1

3

3

1

Aufgrund ihres magnetischen Momentes beeinflussen die Kerne in der Nachbarschaft das lokale Magnetfeld am Ort eines Kerns. Je nachdem wieviele Nachbarspins zum lokalen Feld beitragen, beobachtet man eine entsprechende Aufspaltung des Resonanzpeaks eines Kerns in eine Multipllett-Struktur.

Zahl benachbarter, äquivalenter Kerne:

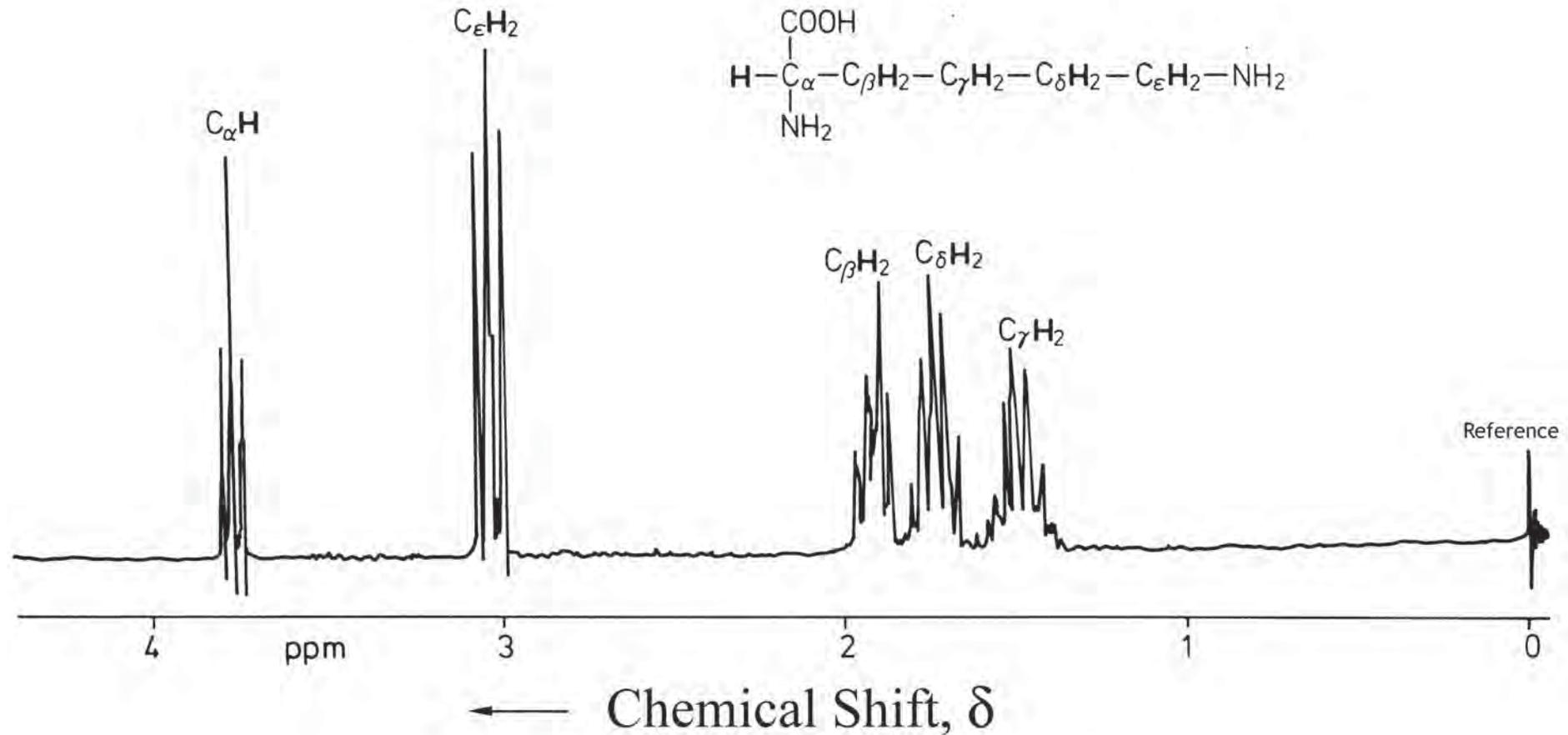
Intensitätsverhältnis im Multipllett:

Zahl der Peaks im Multipllett

Zahl benachbarter, äquivalenter Kerne:	0	1	1	1	1	1
0						1
1			1		1	2
2		1	2	1		3
3	1	3	3	1		4
4	1	4	6	4	1	5

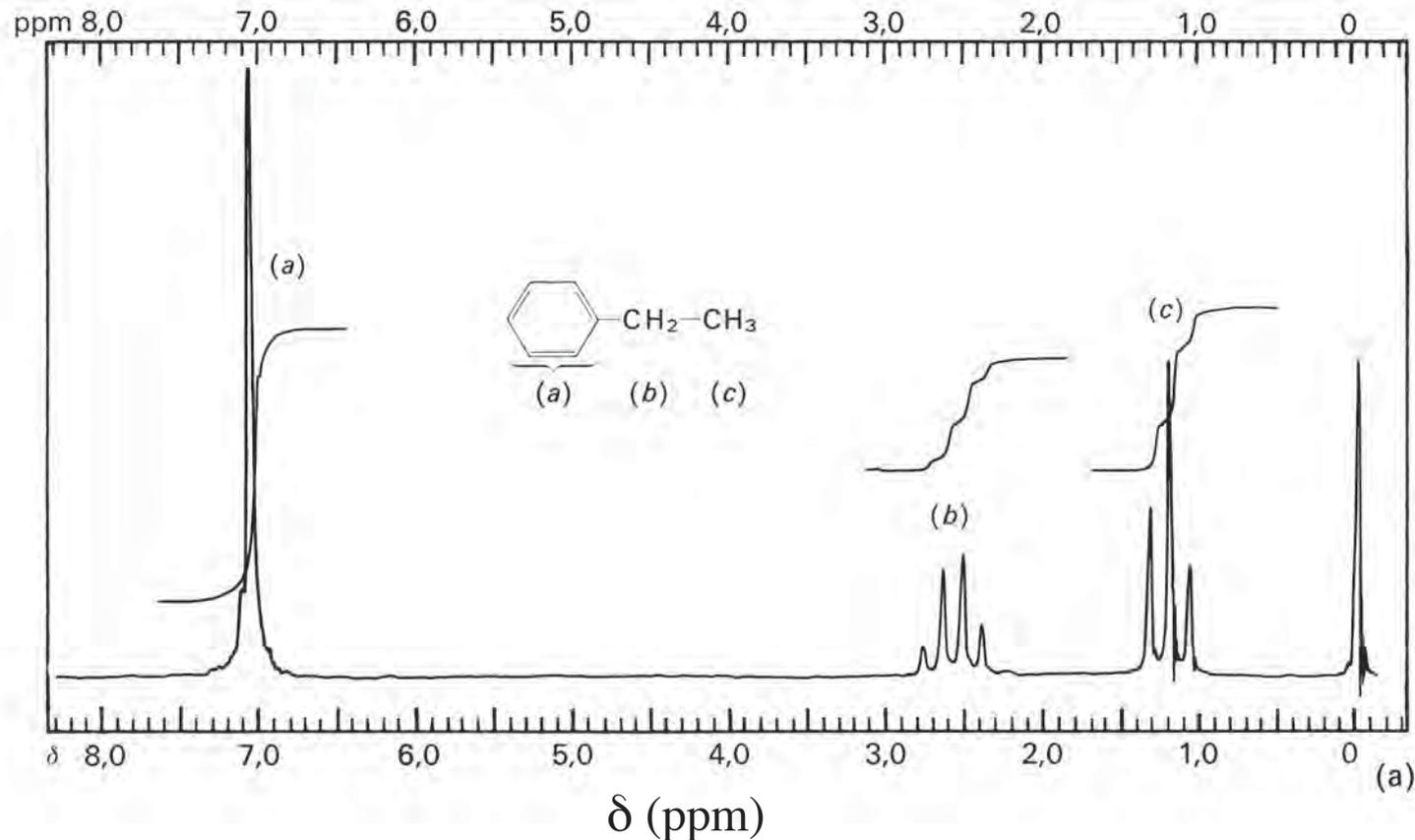
Der Resonanzpeak eines Kerns spaltet in  $n+1$  Peaks auf, wenn der Kern mit  $n$  magnetisch äquivalenten Nachbarkernen koppelt.

# Spin-Spin Kopplung führt zur Aufspaltung der Absorptionspeaks



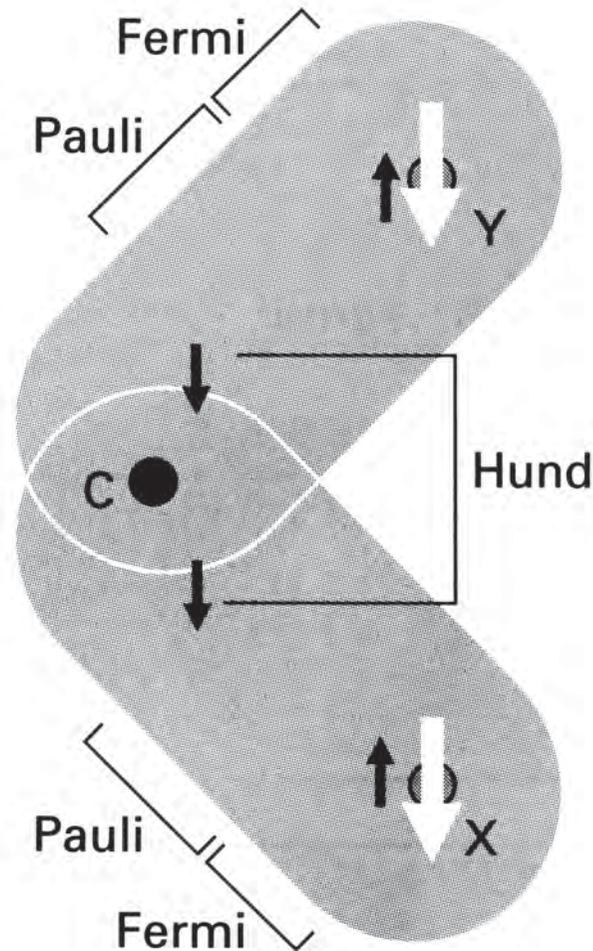
$^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Lysin

# NMR-Spektrum von Ethylbenzen (Phenylethan)



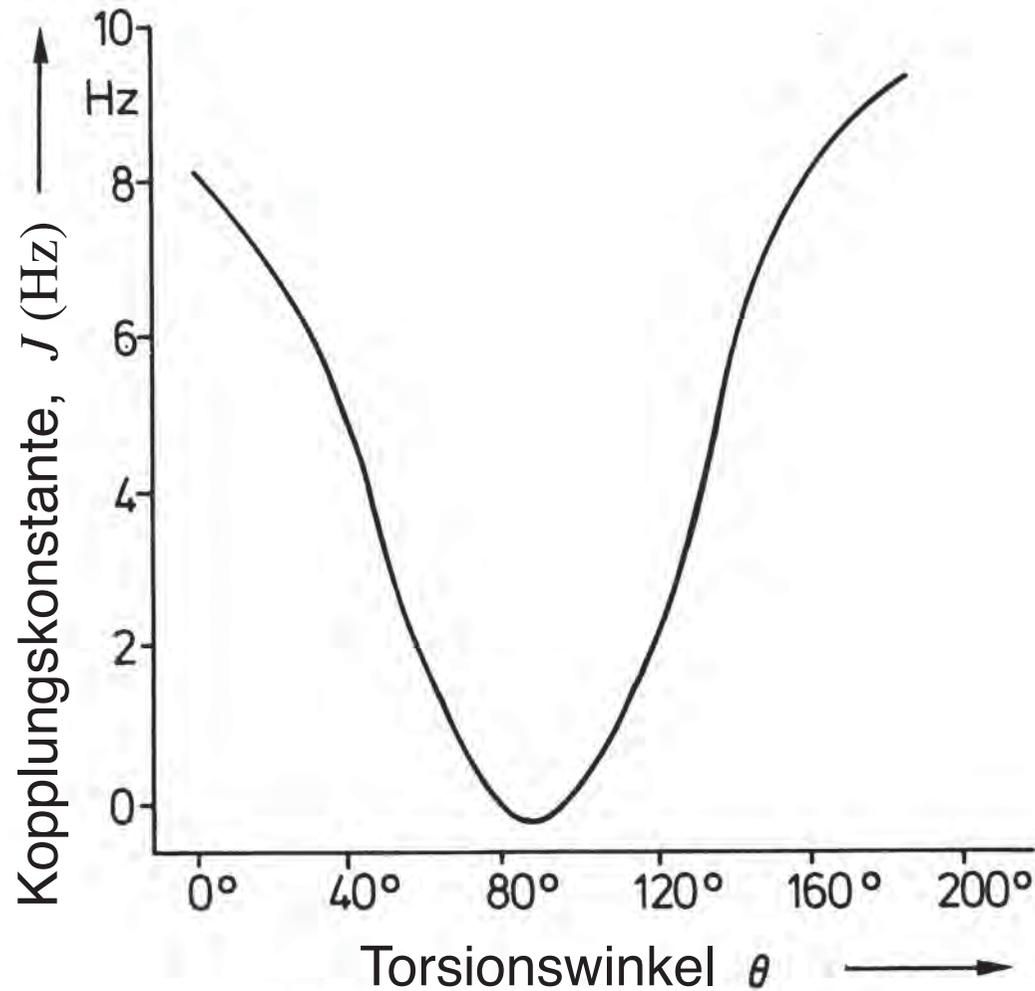
$^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Ethylbenzen. Das Triplett der Methyl-( $\text{CH}_3$ -)protonen (c), das Quadruplett der Methylen-( $\text{CH}_2$ -)protonen (b) und der Peak der aromatischen Protonen (a) werden bei wachsender chemischer Verschiebung beobachtet.

# Die Skalare (J-) Kopplung benachbarter Kerne

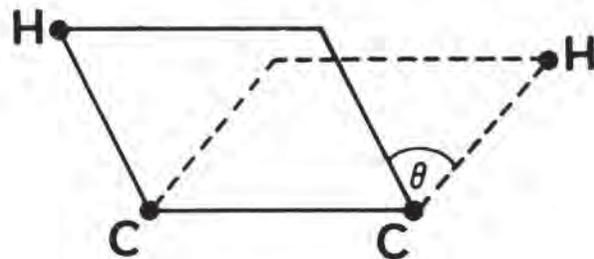


Die  $^2J_{\text{HH}}$  Spin-Spin Kopplung. Die Spin-Information wird von einer Bindung auf die andere durch einen Mechanismus übertragen, dem eine niedrigere Energie von Elektronen mit parallelem Spin in benachbarten Orbitalen zu Grunde liegt (Hund'sche Regel von der maximalen Multiplizität). In diesem Fall ist  $J$  negativ, verbunden mit einer niedrigeren Energie wenn die Spins parallel sind.

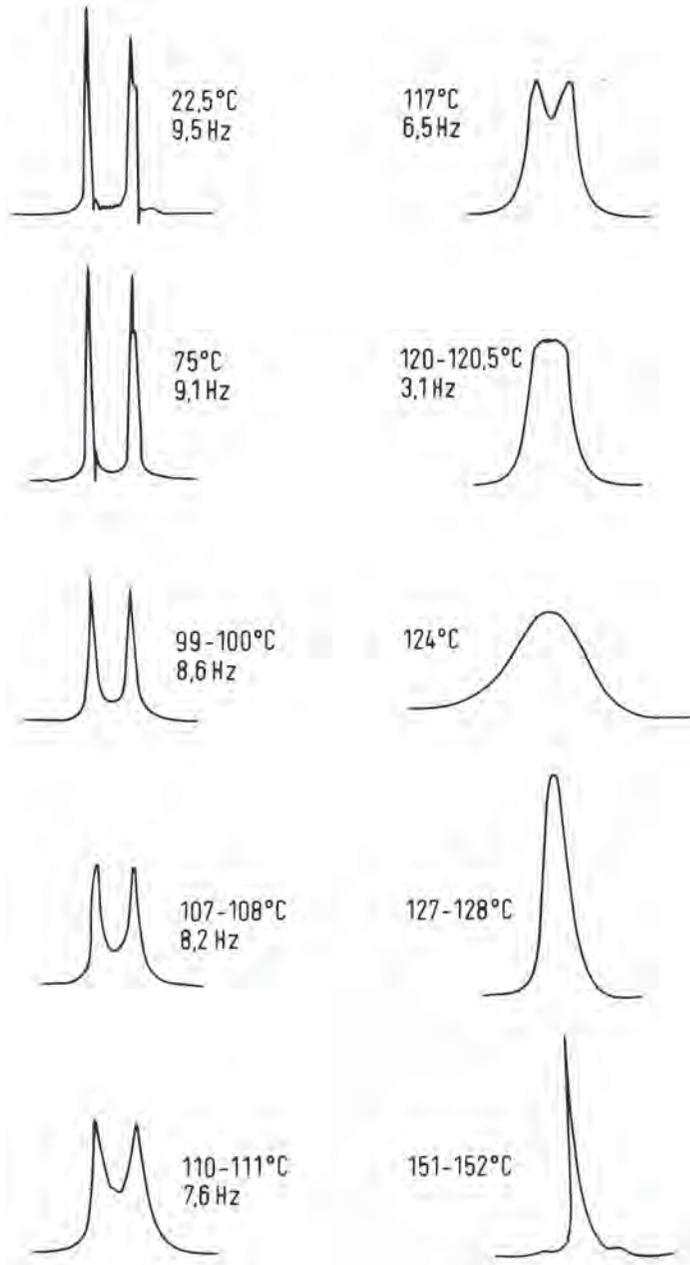
# Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Torsionswinkel



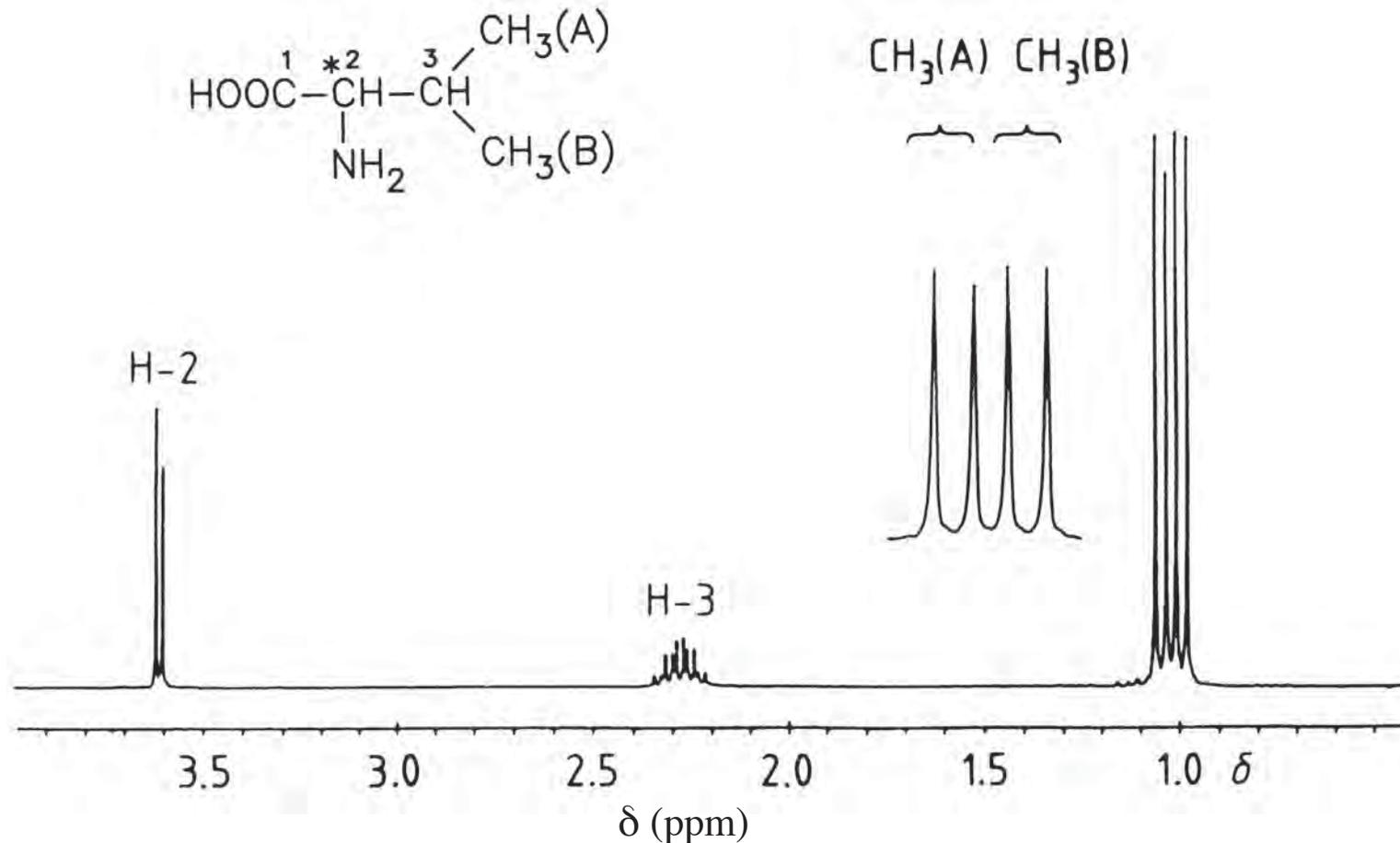
Abhängigkeit der vicinalen  $^3J$  (H,H) -Kopplung vom Torsionswinkel zwischen zwei Wasserstoffatomen



# Koaleszenz der $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methylgruppen in Dimethylformamid

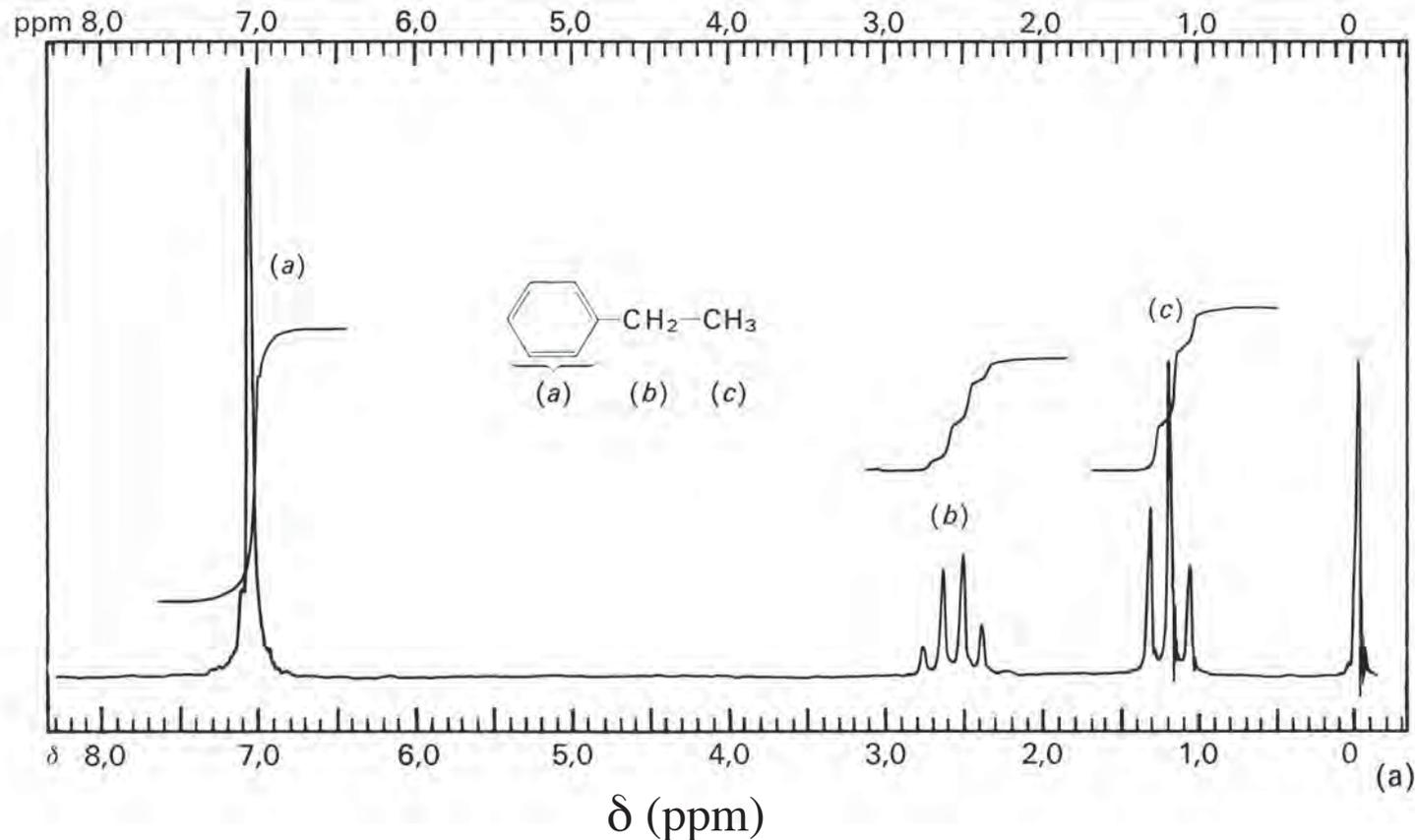


# Diastereotope Protonen sind magnetisch nicht equivalent



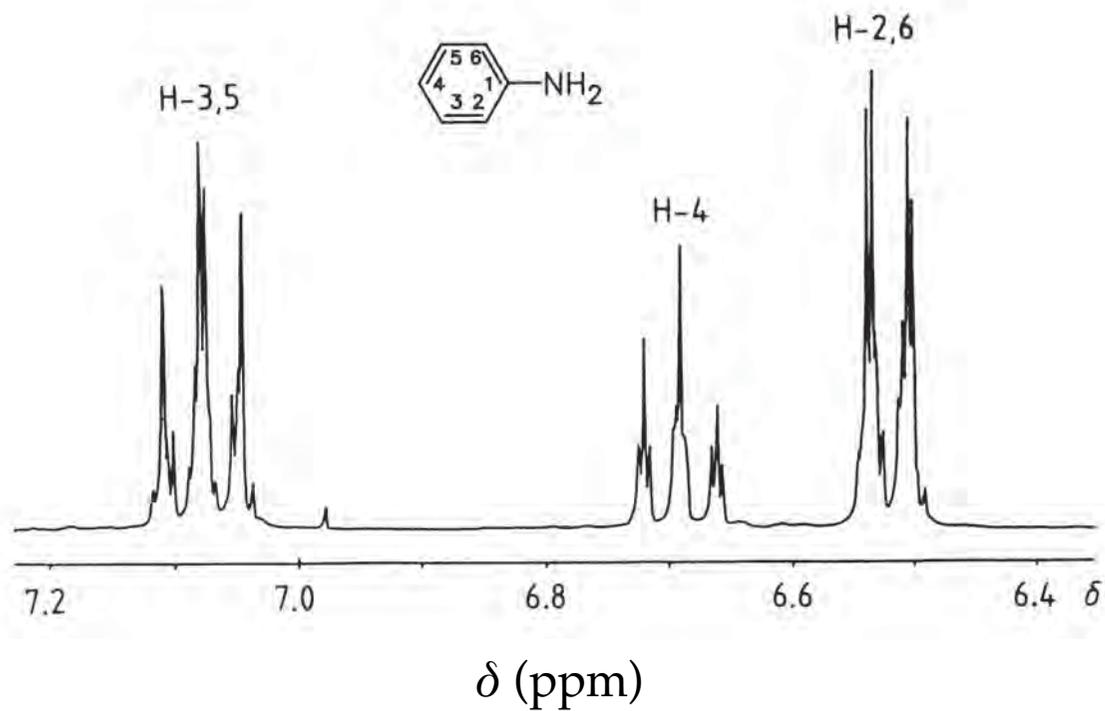
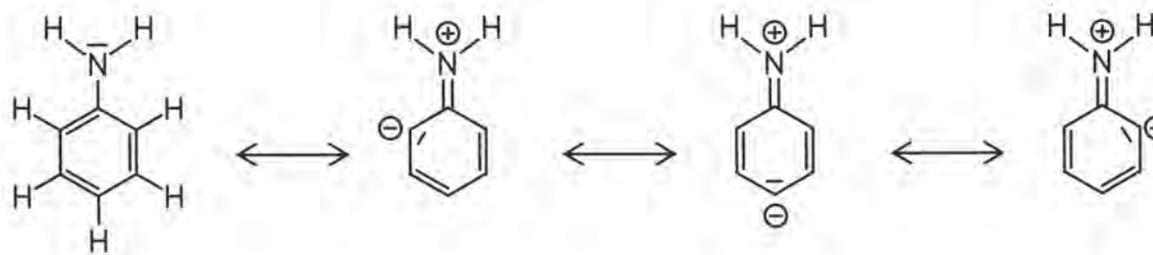
<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Valin. Das C<sub>α</sub> Kohlenstoffatom ist asymmetrisch. Deshalb sind die beiden C<sub>β</sub>-Kohlenstoffatome diastereotop zueinander und ergeben verschiedene Resonanzsignale bei verschiedenen chemischen Verschiebungen. Man erhält zwei Dupletts wegen der Kopplung mit dem Wasserstoffatom an C<sub>β</sub>.

# NMR-Spektrum von Ethylbenzen (Phenylethan)

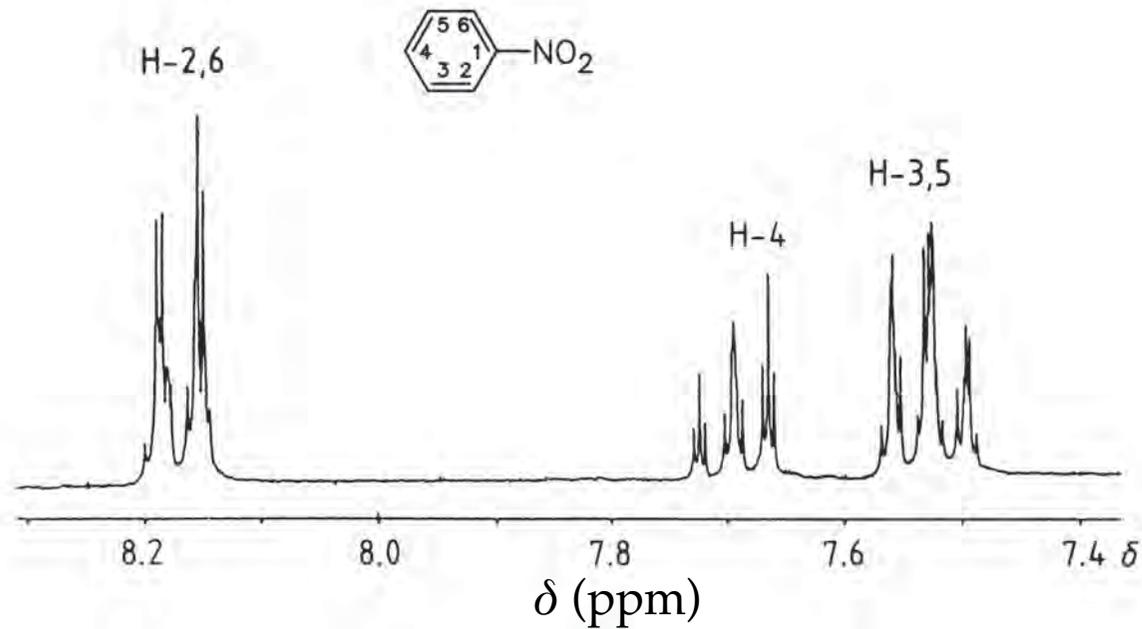
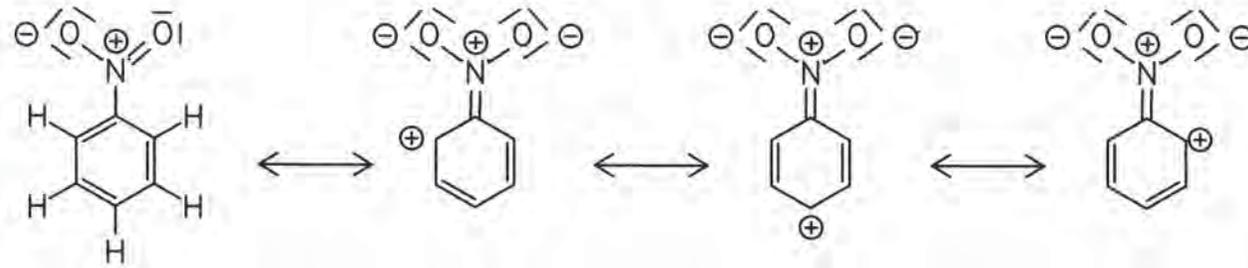


$^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Ethylbenzen. Das Triplett der Methyl- $(\text{CH}_3\text{-})$ protonen (c), das Quadruplett der Methylen- $(\text{CH}_2\text{-})$ protonen (b) und der Peak der aromatischen Protonen (a) werden bei wachsender chemischer Verschiebung beobachtet.

# 250 MHz $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Anillin



# 250 MHz $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Nitrobenzol



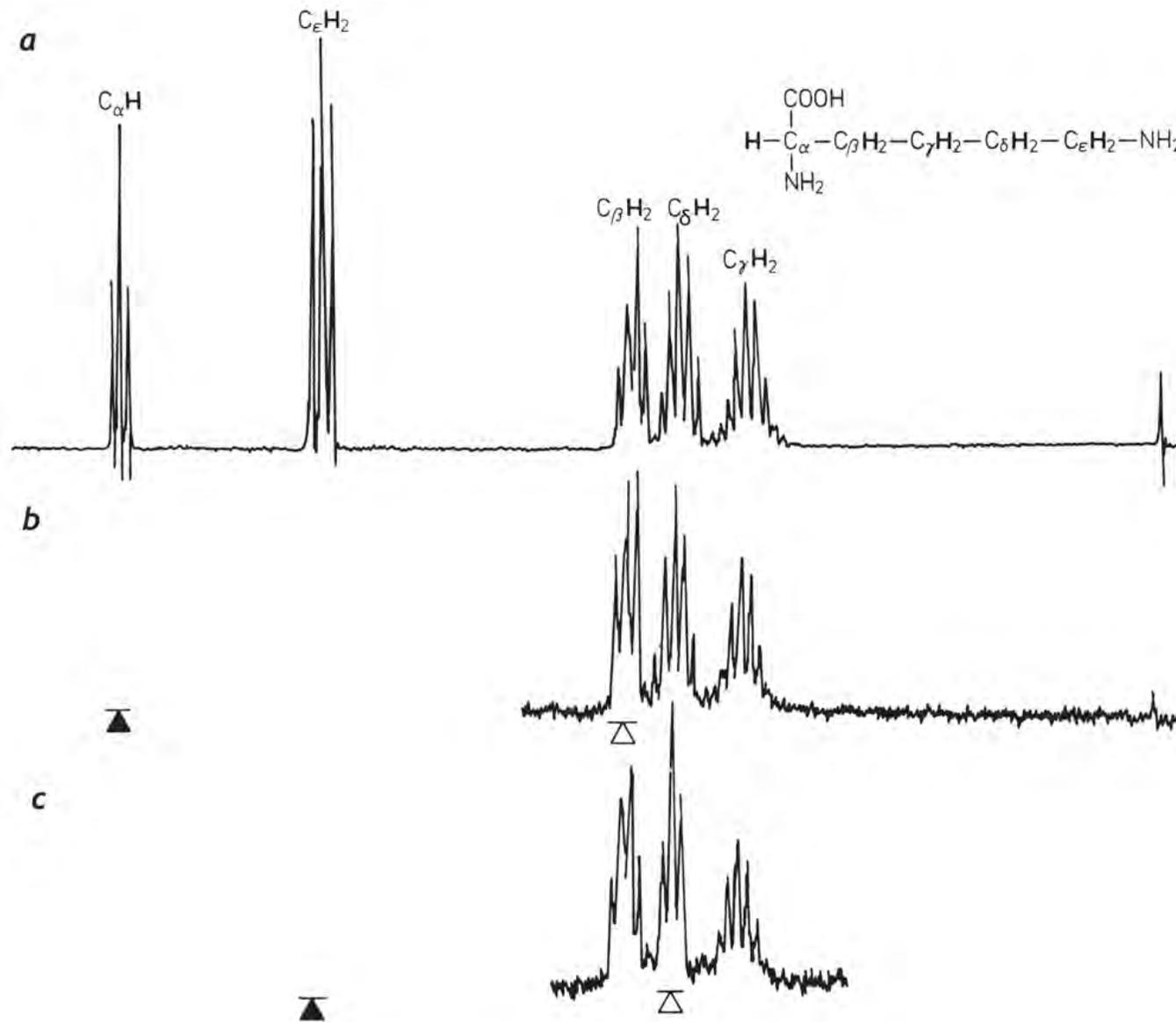
## Substituenteneffekte auf die chem. Verschiebung von aromatischen Protonen

$$\delta(H) = 7.27 \text{ ppm} + \sum S$$

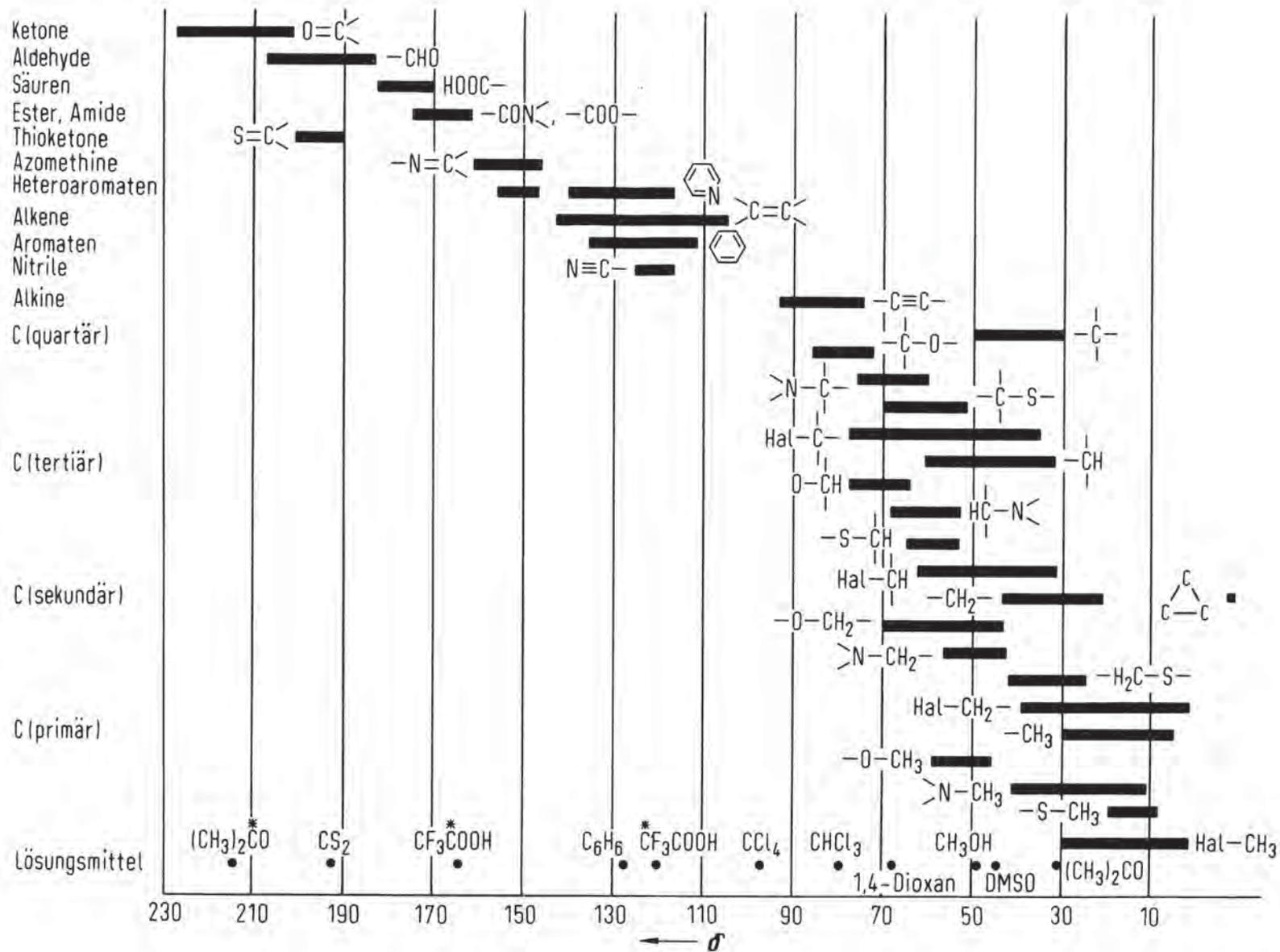
	ortho	meta	para	
Methyl-	-0.17	-0.09	-0.18	Bsp.: <i>para</i> -Nitroanisol:  $\delta$ (H 2,6) [ppm]  <div style="text-align: right; margin-right: 20px;"> <i>o</i>-OCH<sub>3</sub>    <i>m</i>-NO<sub>2</sub> </div> 7.27   - 0.43    + 0.17 =7.01 (exp. gef. 6.88)
Ethyl-	-0.15	-0.06	-0.18	
Fluoro-	-0.30	-0.02	-0.18	
HO-	-0.50	-0.14	-0.4	
-O-CH <sub>3</sub>	-0.43	-0.09	-0.37	
-OCOCH <sub>3</sub>	-0.21	-0.02	-0.0	
-NH <sub>2</sub>	-0.75	-0.24	-0.63	
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.60	-0.10	-0.62	
-CHO	+0.58	+0.21	+0.27	
-COCH <sub>3</sub>	+0.64	+0.09	+0.3	
-COOCH <sub>3</sub>	+0.74	+0.07	+0.20	$\delta$ (H 3,5) [ppm]  <div style="text-align: right; margin-right: 20px;"> <i>m</i>-OCH<sub>3</sub>    <i>o</i>-NO<sub>2</sub> </div> 7.27   - 0.09    + 0.95 =8.13 (exp. gef. 8.15)
-NO <sub>2</sub>	+0.95	+0.17	+0.33	

Alle Werte in ppm

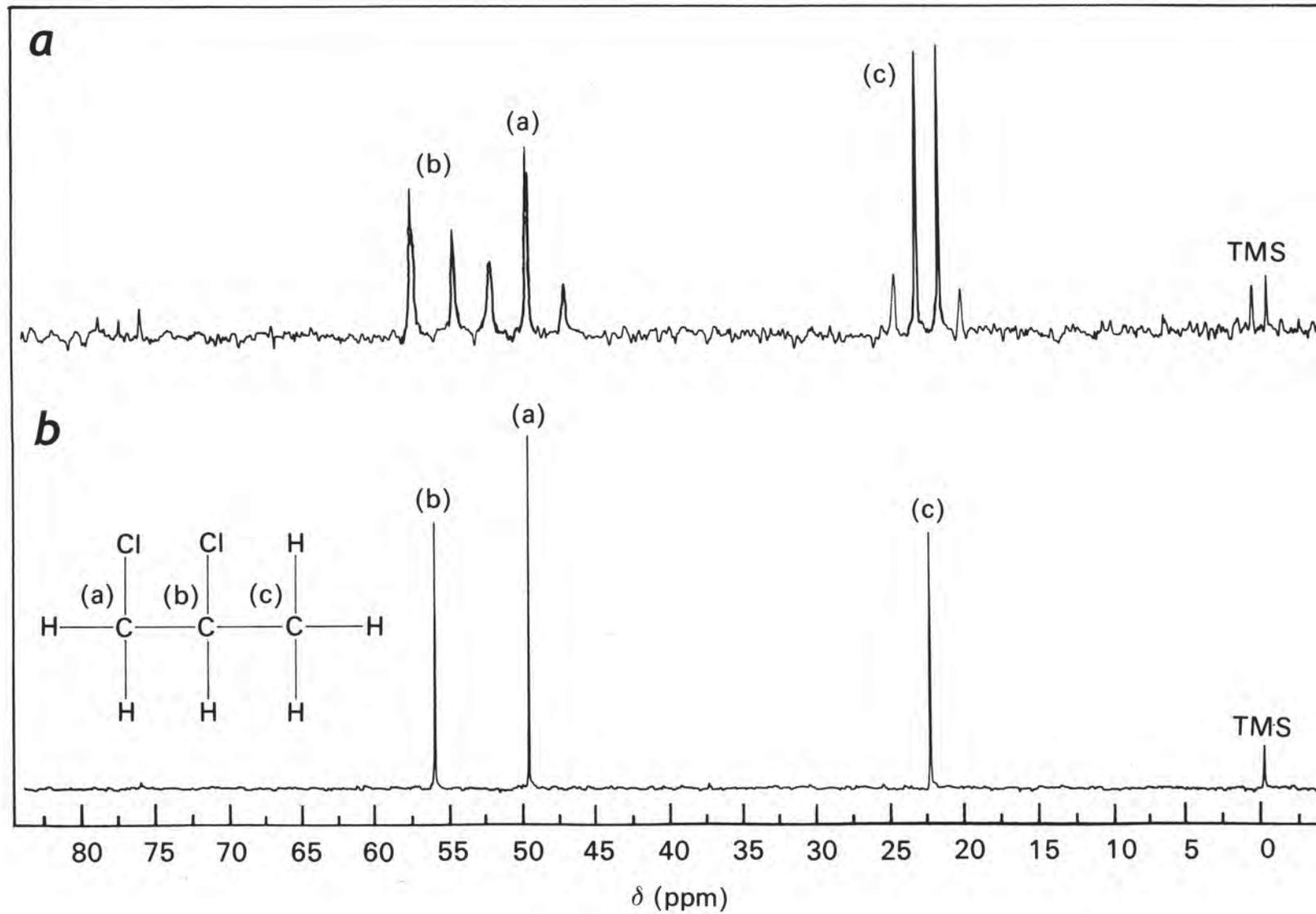
# Protonen-Entkopplung am Beispiel Lysin in D<sub>2</sub>O



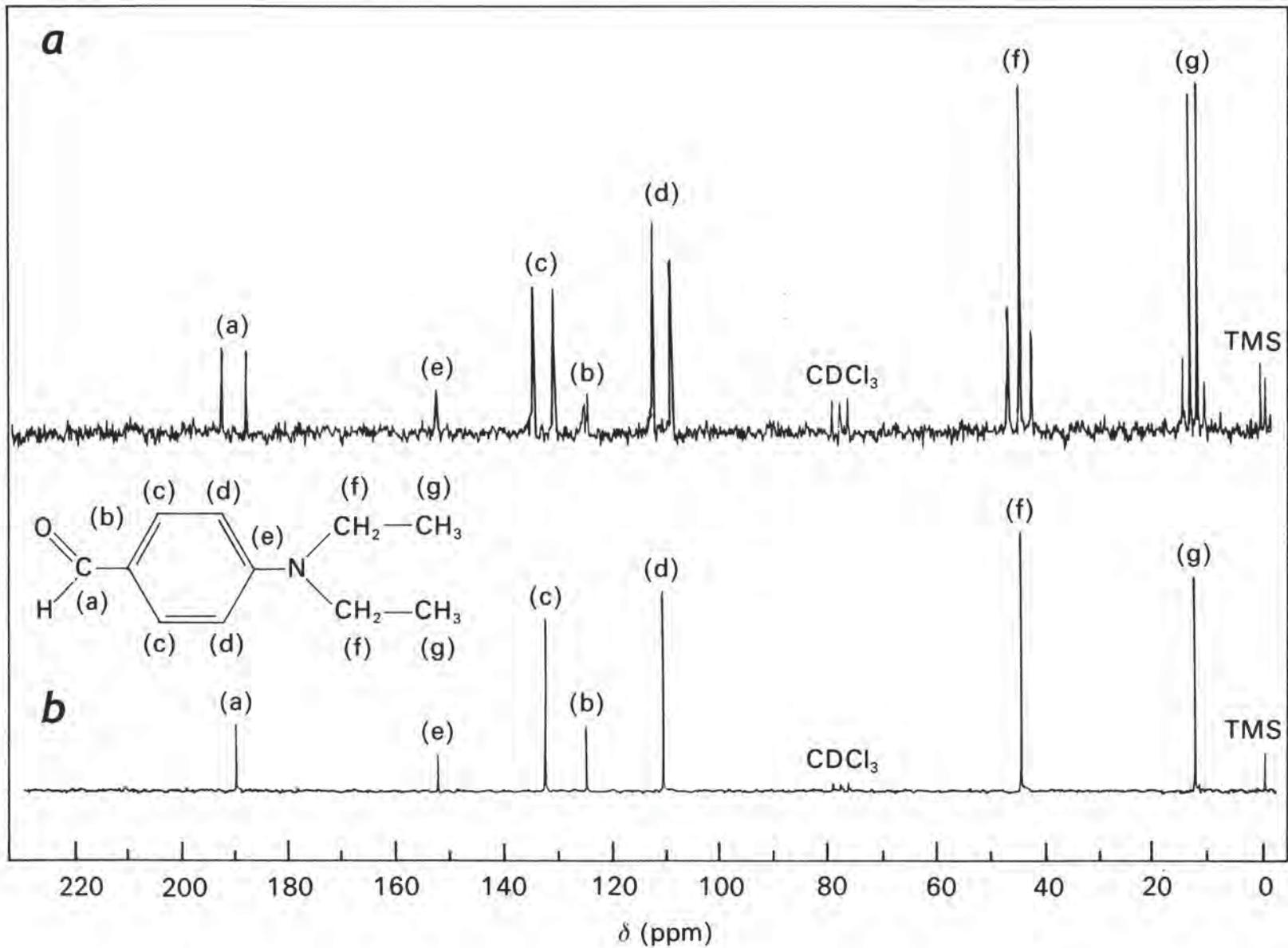
# Chemische Verschiebungen von $^{13}\text{C}$ -Kernen organischer Verbindungen



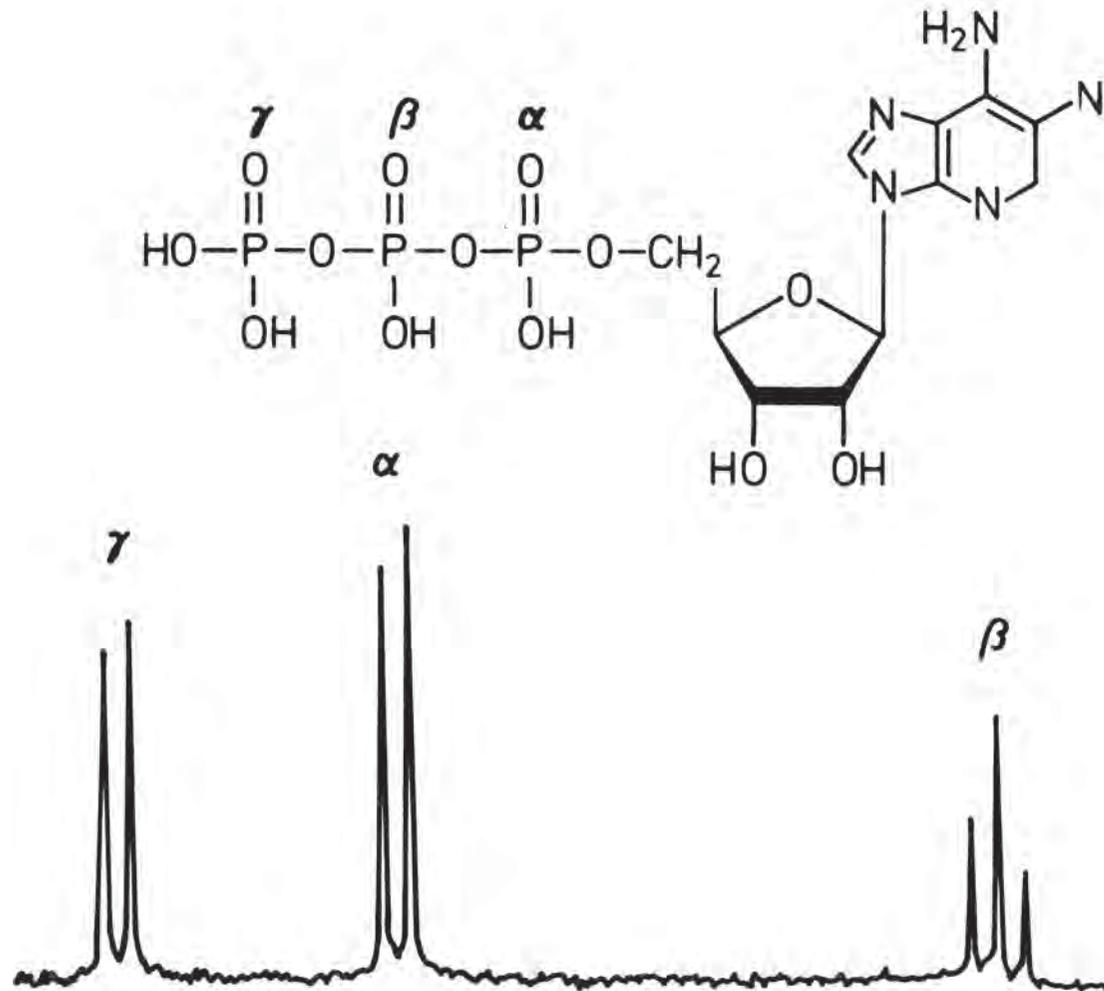
# $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Dichlorpropan



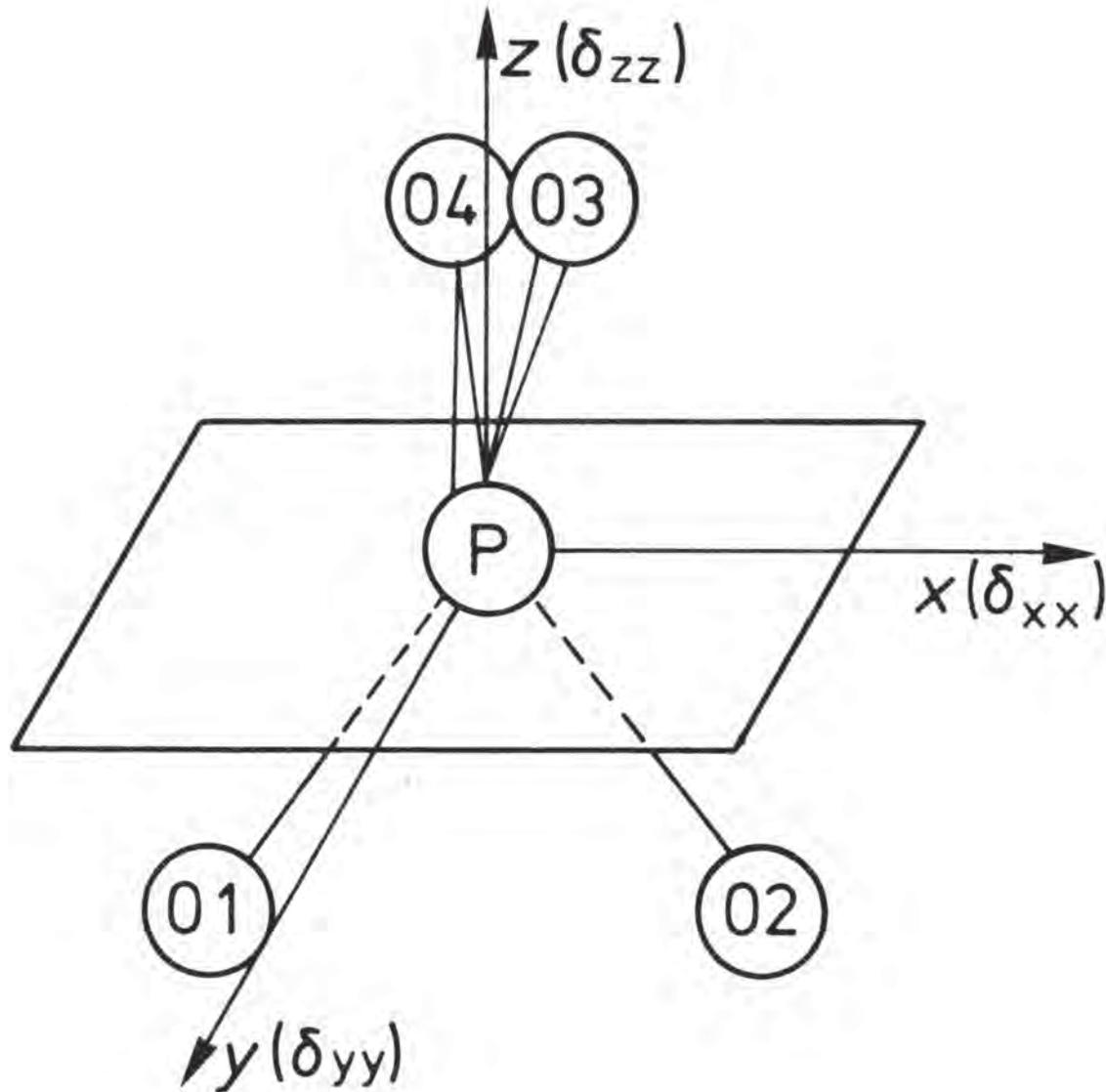
# $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *p*-Nitrobenzaldehyd



# $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von Adenosintriphosphat (ATP)

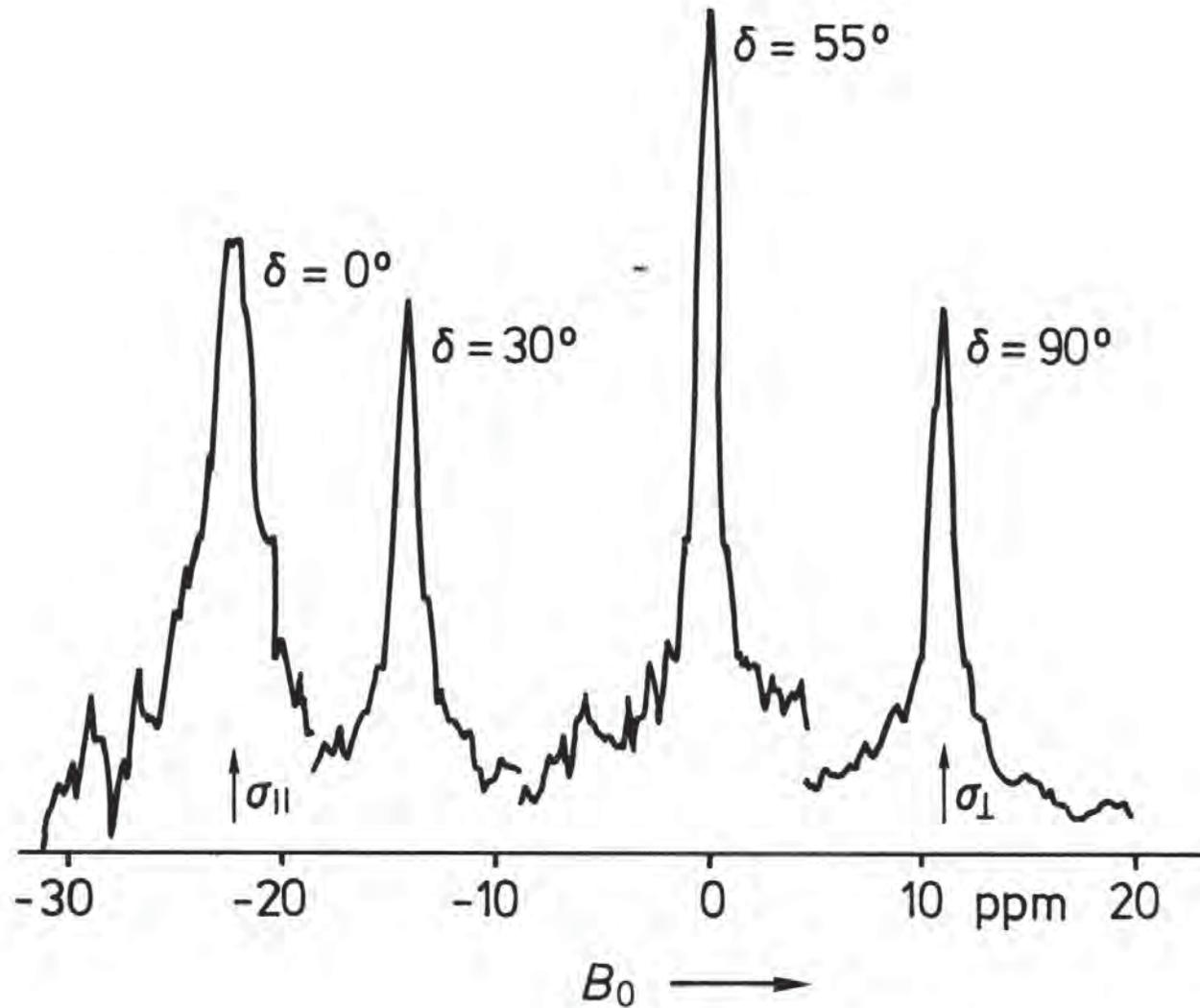


# Anisotropie der chemischen Umgebung und der chemischen Verschiebung von $^{31}\text{P}$ in einem Phospholipid

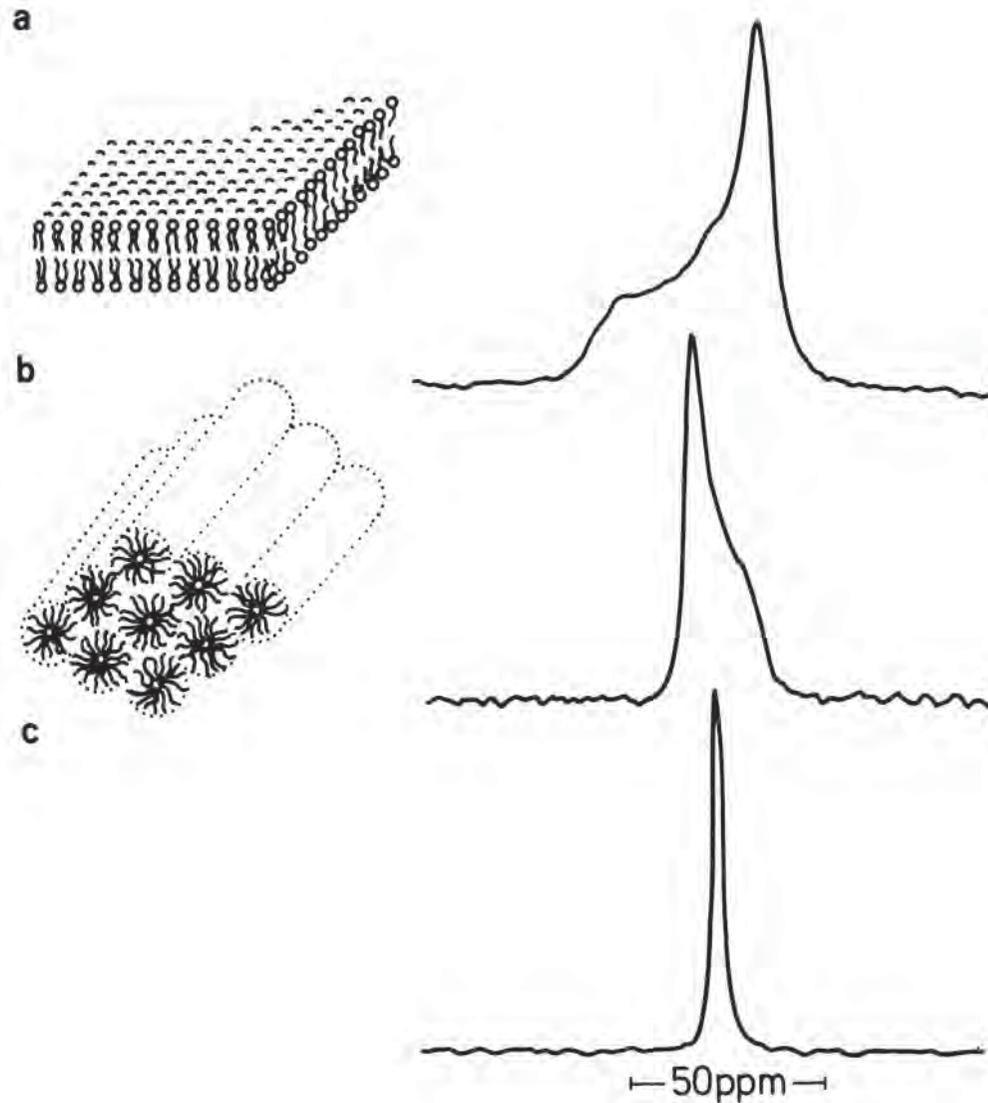


Sauerstoffatome O3 und O4 sind die freien Sauerstoffatome des Phosphats, O1 und O2 die Sauerstoffatome der Ester-Bindungen des Phospholipids zum Glycerol bzw. zur polaren Kopfgruppe.

# Anisotropie der chemischen Umgebung und der chemischen Verschiebung von $^{31}\text{P}$ in einem Phospholipid



# $^{31}\text{P}$ -NMR und Lipid-Phasenverhalten

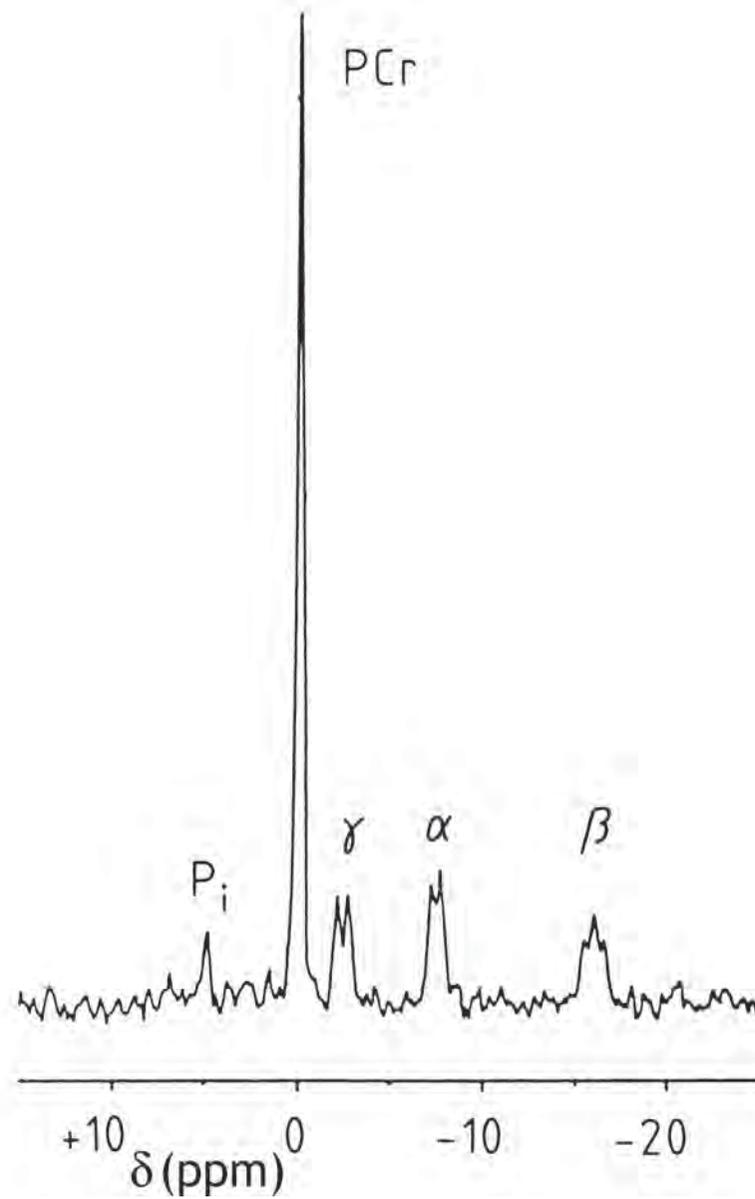


**a** Lipid-Membran

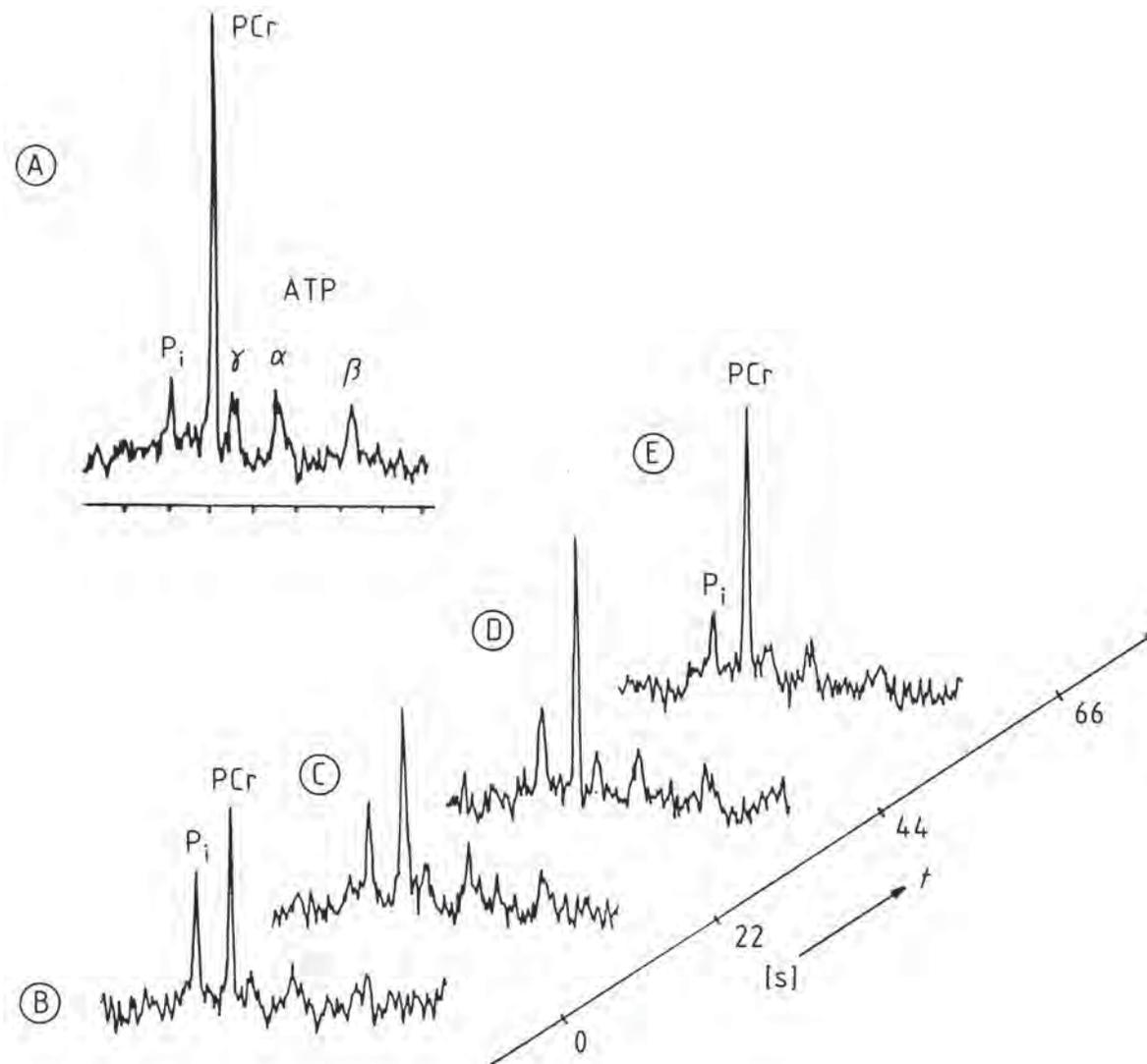
**b** invertierte Micellen in  
invertiert-hexagonalen  
Phasen

**c** Lipidmicellen

# $^{31}\text{P}$ -NMR *in vivo*: Spektrum des menschlichen Unterarms



# $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des menschlichen Unterarms nach Belastung



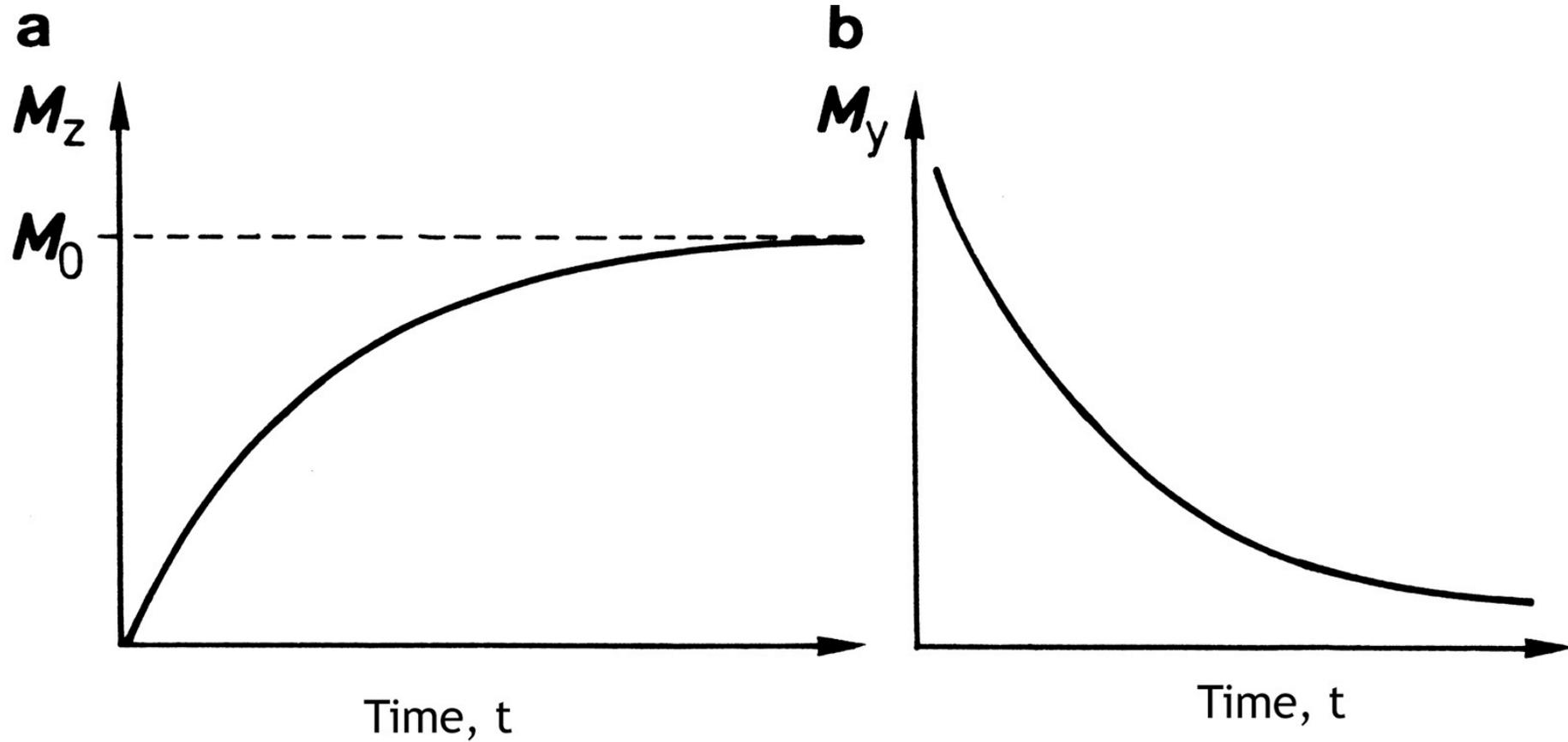
$^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum nach 10 min sportlicher Übung.

Die 40 MHz Spektren wurden mit einer Oberflächenspule (4 cm Durchmesser) aufgezeichnet.

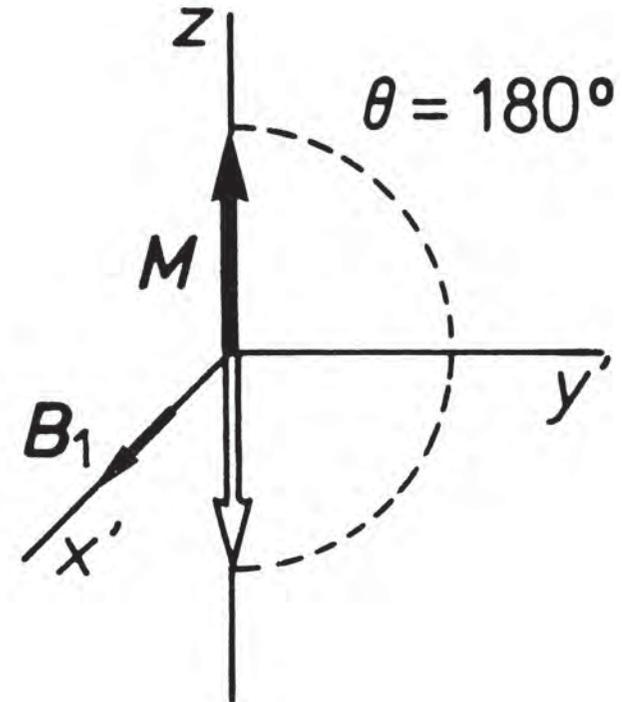
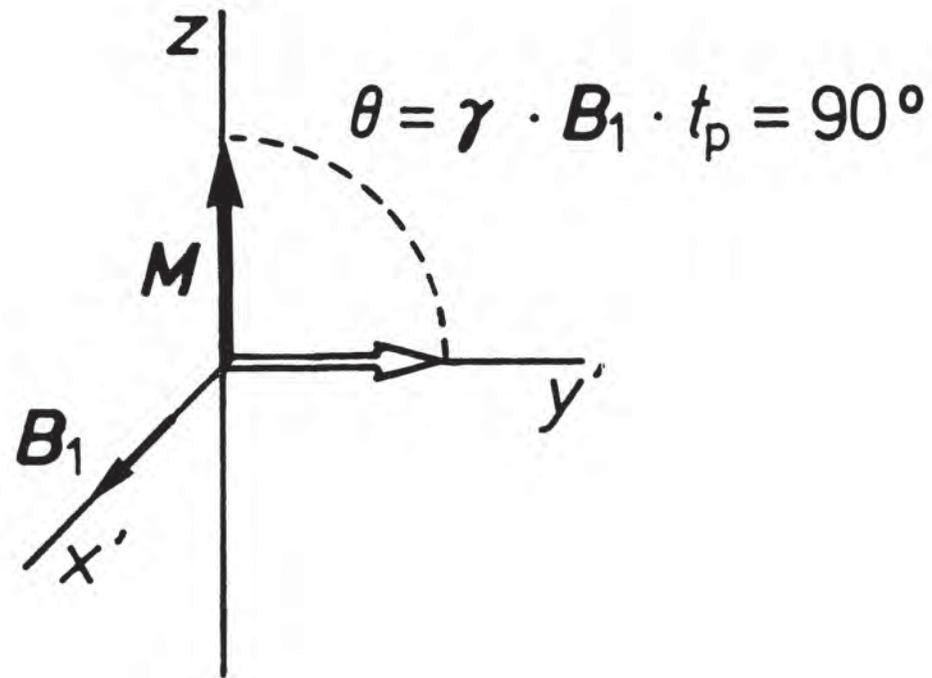
10 Abtastungen des Spektrums wurden gemittelt. Das Spin-System konnte für 2 s relaxieren. Gesamtzeit pro Aufnahme 22s.

Kontrollspektrum A wurde vor der Übung aufgezeichnet.

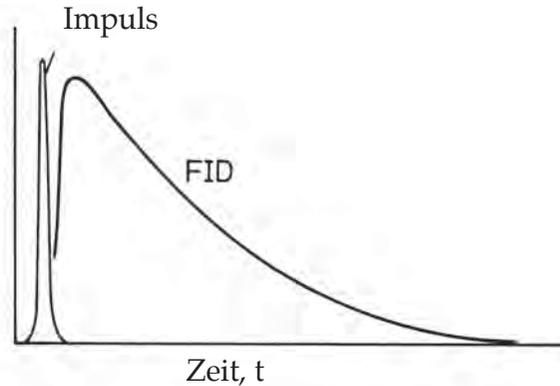
# Relaxation der longitudinalen und transversalen Magnetisierungen



# Magnetisierung durch Einstrahlung eines Radiowellen-Impulses



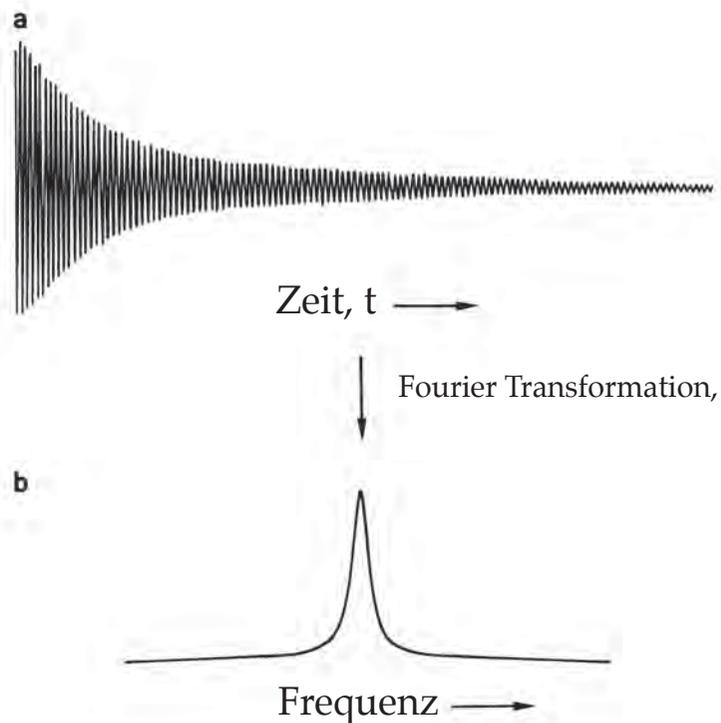
# Freier Induktionsabfall und Fourier Transform (FT-) NMR-Spektroskopie



Freier Induktionsabfall nach einem  $90^\circ$  Impuls

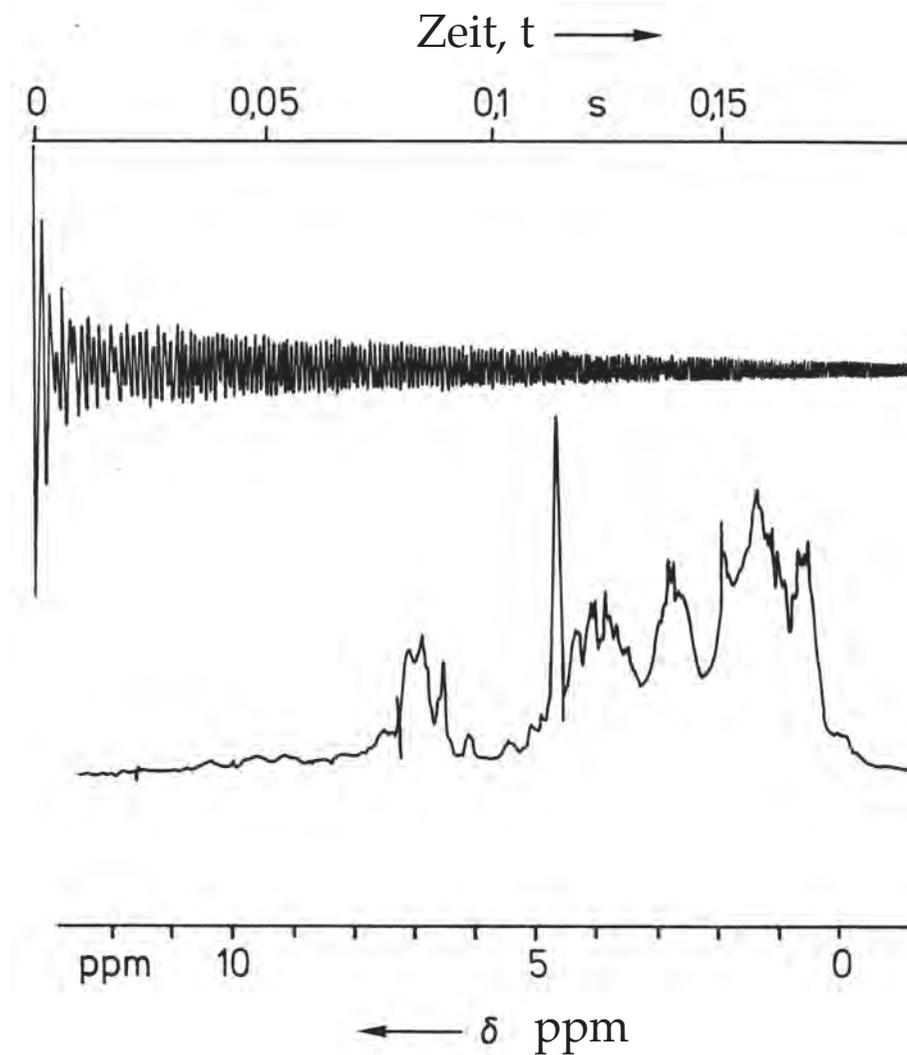
Freier Induktionsabfall der  
Magnetisierung nach einem  $90^\circ$  Impuls

und



Umwandlung des Signals von der Zeit in  
die Frequenzdomäne (durch Fourier-  
Transformation)

# Fourier Transform (FT-) NMR-Spektrum von BPTI

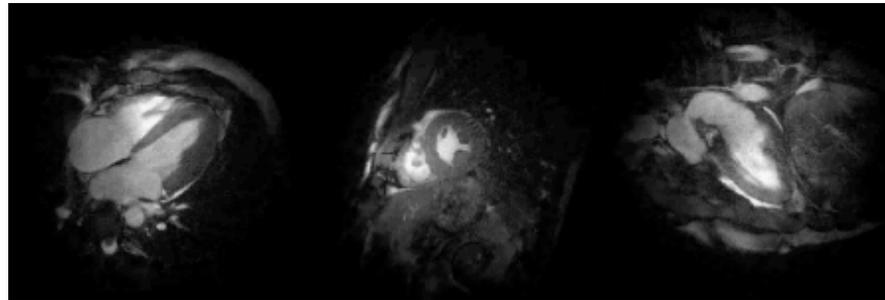


FT- <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des basischen Trypsin-Inhibitors aus Rinderpankreas bei 100 MHz. Einhundert FIDs wurden nach 90° Pulsen akkumuliert

# Magnetic Resonance Imaging (MRI) or NMR-Tomographie, Kernspin-Tomographie

---

Messgröße: Kernmagnetisierung in einem Volumenelement, abhängig von der Spindichte und den longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten.



# Projektions-Rekonstruktionsmethode (Lauterbur, 1973)

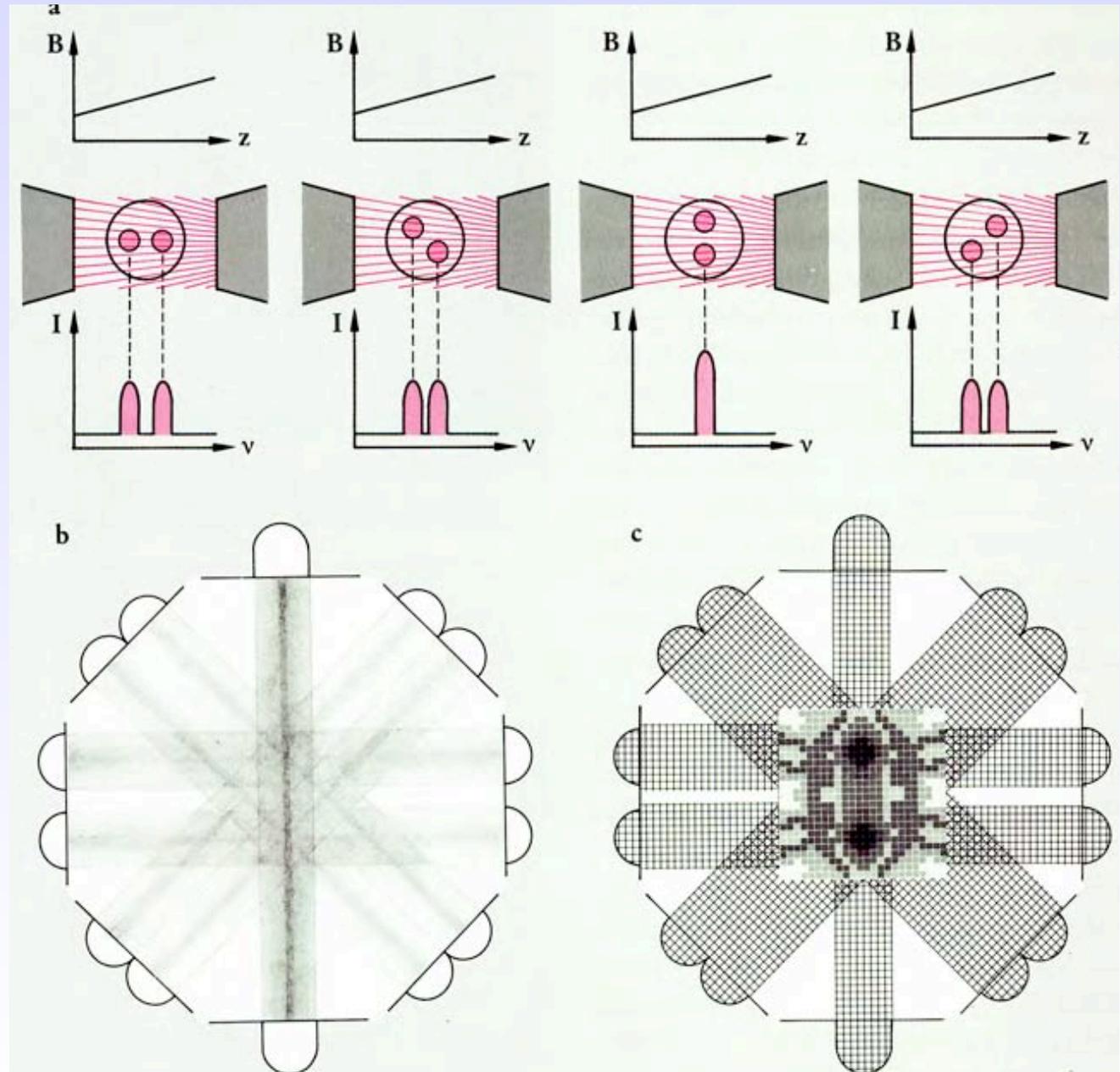
Messung von NMR-Tomogrammen und Bildkonstruktion: Anwendung von Gradientenfeldern in einer ausgewählten Scheibe durch das Objekt.

Dem  $B_0$ -Feld wird ein Gradientenfeld überlagert.

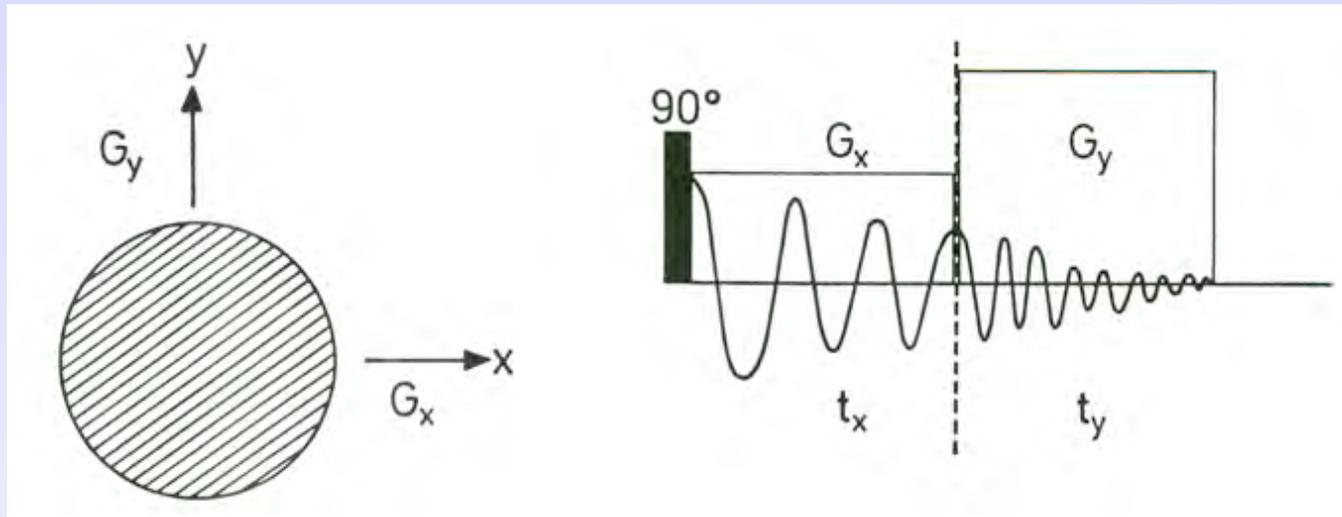
Da an verschiedenen Orten der Probe unterschiedliche Feldstärken herrschen, erscheinen die Kerne entsprechend ihrer Räumlichen Lage bei verschiedenen Frequenzen.

Die Richtung der Feldgradienten wird sukzessive in der Ebene um den Winkel  $180^\circ/n$  insgesamt  $n$ -mal gedreht. Mittels Computer wird aus  $n$  1-dimensionalen Spektren der 2-D Schnitt berechnet.

Erstmals getestet mit zwei Wasser-gefüllten Reagenzglasern als "Probe".



## 2-dimensionales Fourier Imaging (Kumar *et al.*, 1975)



Anlegen eines Scheiben-Selektionsgradienten

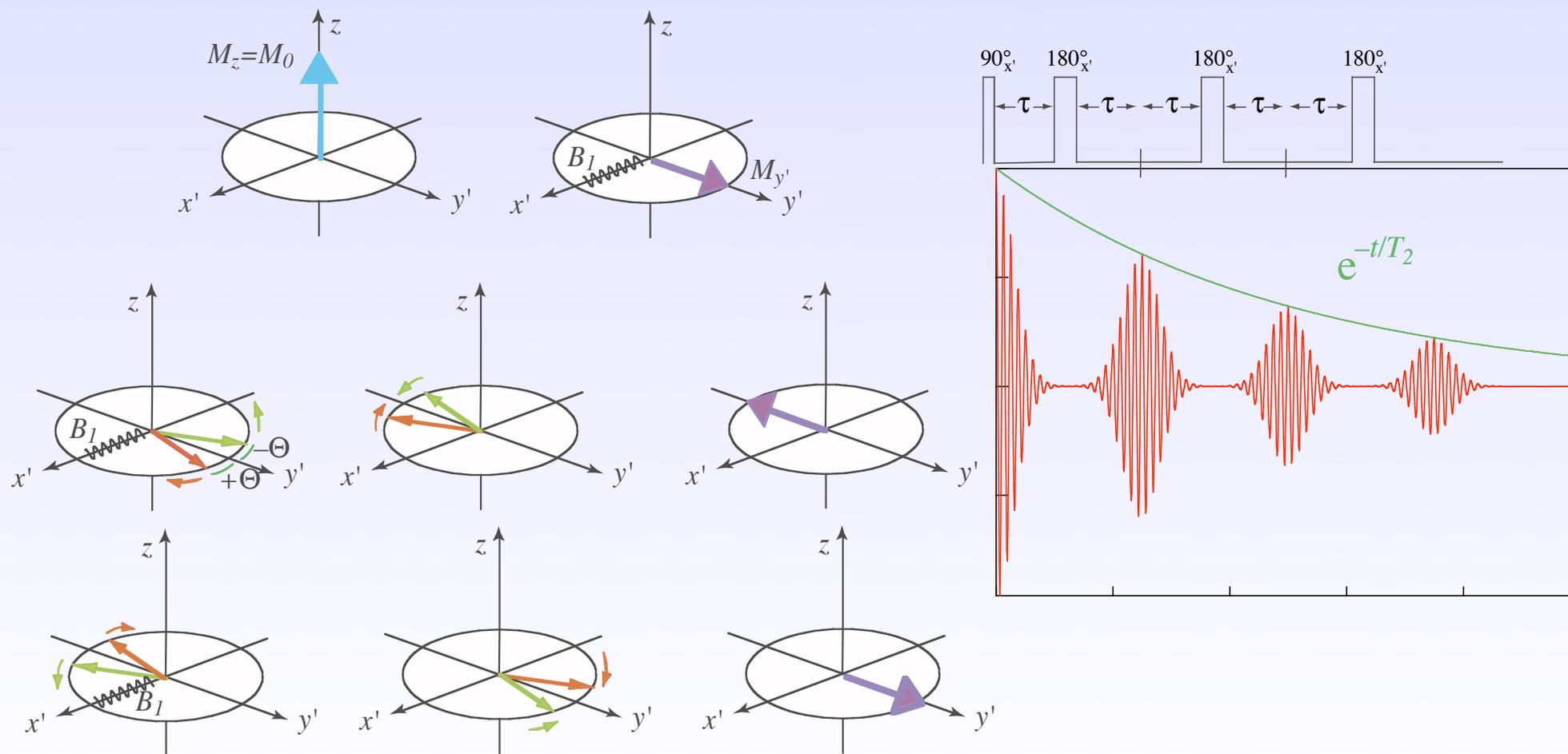
Einstrahlen eines Pulses, z.B.  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  Puls zur Anregung der Kernspins in einer dünnen Scheibe.

Zuerst wird ein Gradient  $G_x$  für die Zeit  $t_x$  in x-Richtung eingeschaltet, dann ein Gradient  $G_y$  in y-Richtung für die Zeit  $t_y$ . Das NMR-Signal wird für  $n$  äquidistante Werte von  $t_y$  digitalisiert und registriert. Dann wird dieses Verfahren für  $n$  äquidistante Werte von  $t_x$  wiederholt sodass man eine Matrix von  $n^2$  Messpunkten erhält. Das zweidimensionale Bild erhält man durch 2-D Fouriertransformation.

# Bestimmung der transversalen (Spin-Spin) Relaxationszeit $T_2$ mit dem Spin-Echo Verfahren

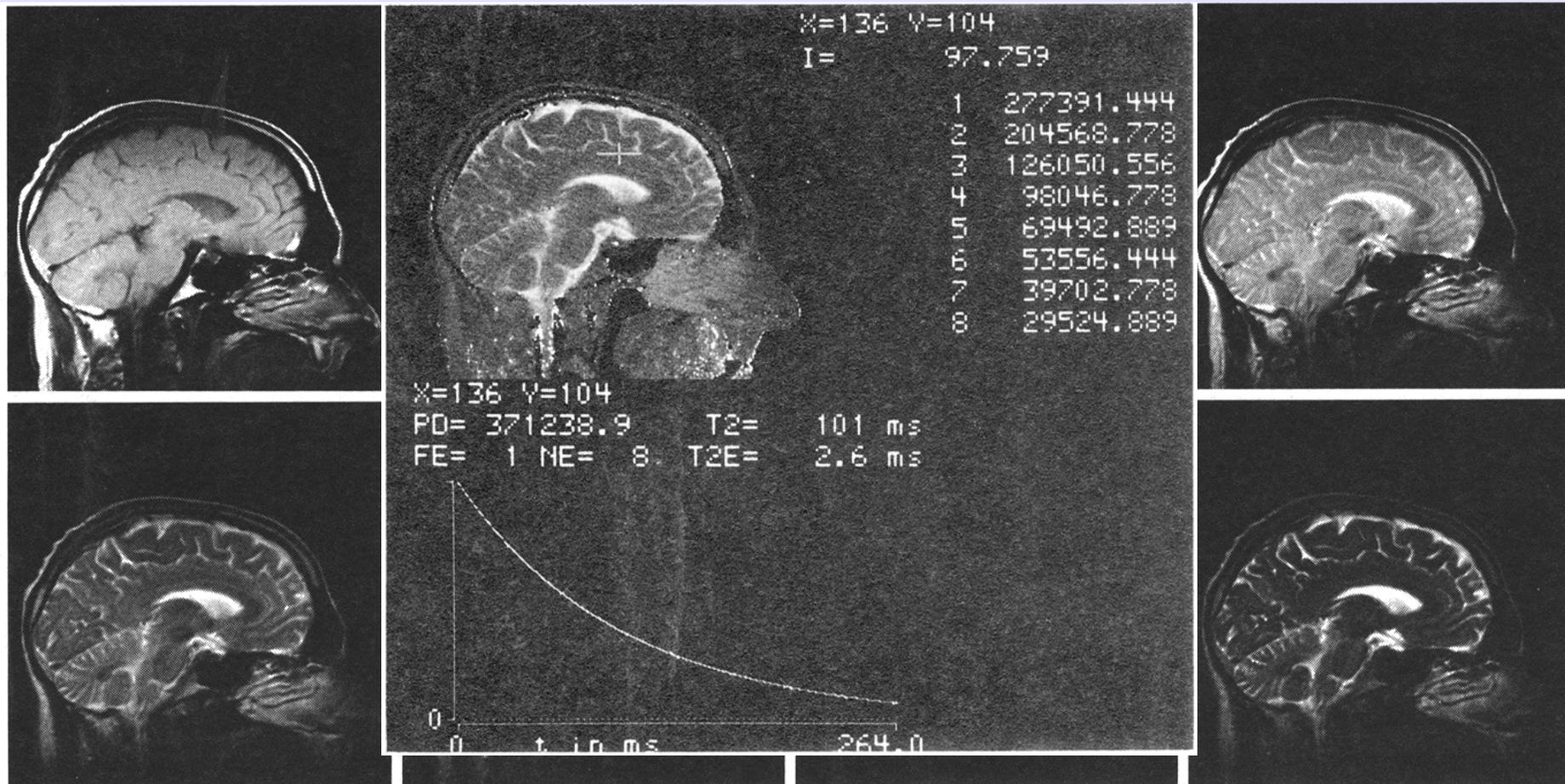
$T_2$  wurde erstmals durch Spin-Echo Methode mit  $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$  Pulssequenz (Erwin L. Hahn, 1950) bestimmt.

Heute wird das Mehrfach Spin-Echo Verfahren von Carr, Purcell, Meiboom and Gill benutzt (als CPMG-Spin-Echo Folge bezeichnet, Carr and Purcell, 1954; Meiboom and Gill, 1958). Dieses Verfahren beginnt mit einem  $90^\circ$ -Impuls, auf den eine Serie von  $180^\circ$  Pulsen folgt.



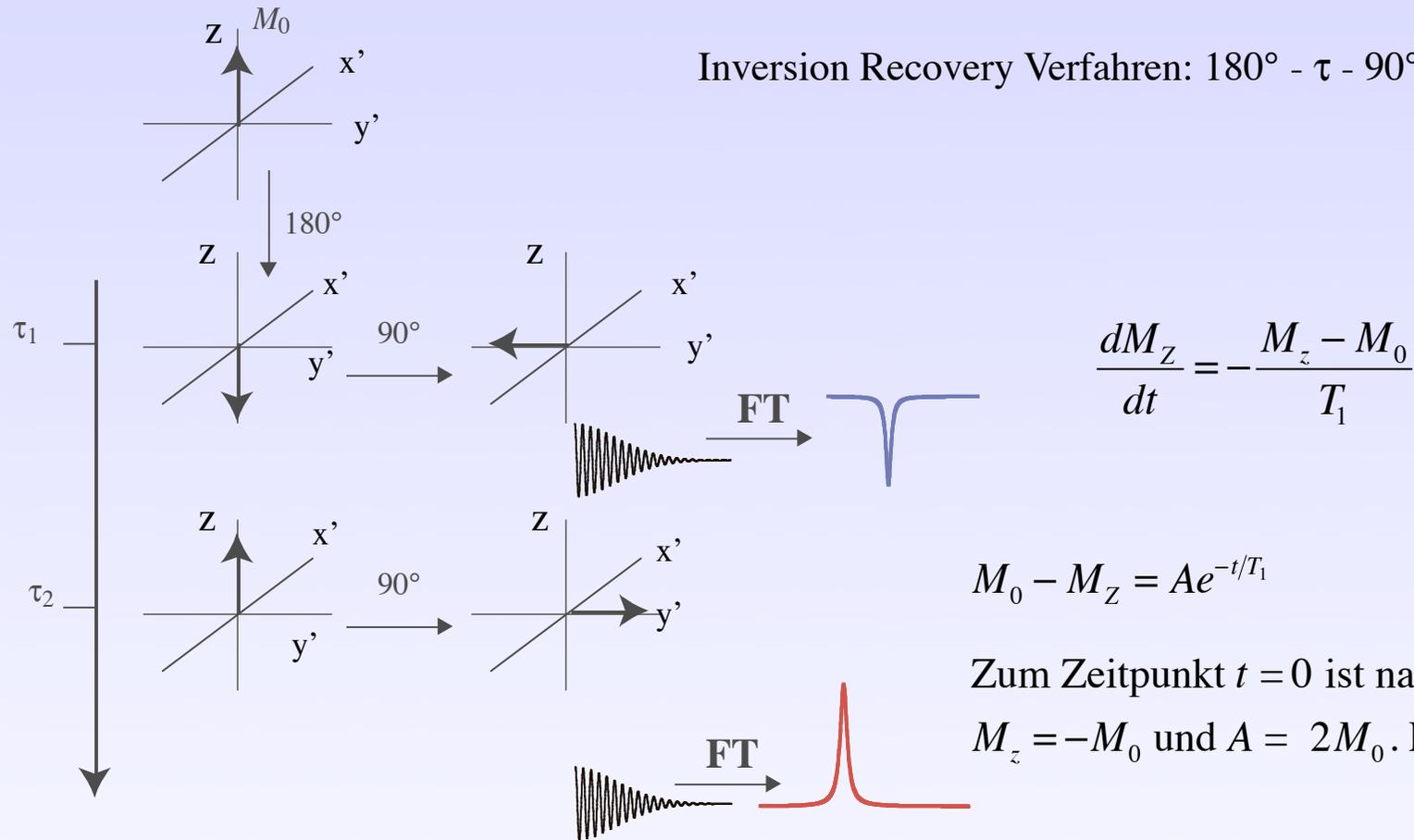
# Mediosagitalschnitt durch einen menschlichen Schädel

Für das Experiment wurde eine CPMG Mehrfach-Echo-Sequenz verwendet. Jedes Bild entspricht einem der acht Echos. Abgebildet ist in allen 8 Echos dieselbe Scheibe von etwa 7 mm Dicke, die bei der Messung in 7 x 7 Matrixelemente unterteilt war. Pro Matrixelement wurden 2 Spektren (FID) akkumuliert.



# Bestimmung der longitudinalen (Spin-Gitter-) Relaxationszeit $T_1$

Inversion Recovery Verfahren:  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  Pulssequenz

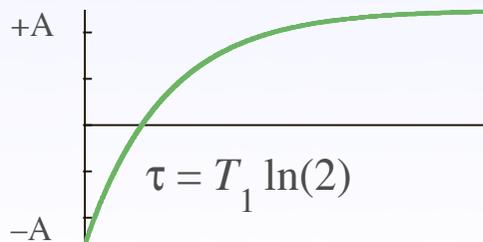


$$M_0 - M_z = Ae^{-t/T_1}$$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist nach dem  $180^\circ$  Impuls  $M_z = -M_0$  und  $A = 2M_0$ . Es folgt :

$$M_0 - M_z = 2M_0 e^{-t/T_1} \text{ und daraus}$$

$$\ln(I_0 - I_z) = \ln(2I_0) - \frac{t}{T_1}$$



# Longitudinale (Spin-Gitter)-Relaxationszeiten in verschiedenen Geweben (Damadian *et al.*, 1971, 1981)

## Mensch (<sup>1</sup>H-NMR)

## Ratte (<sup>31</sup>P-NMR)

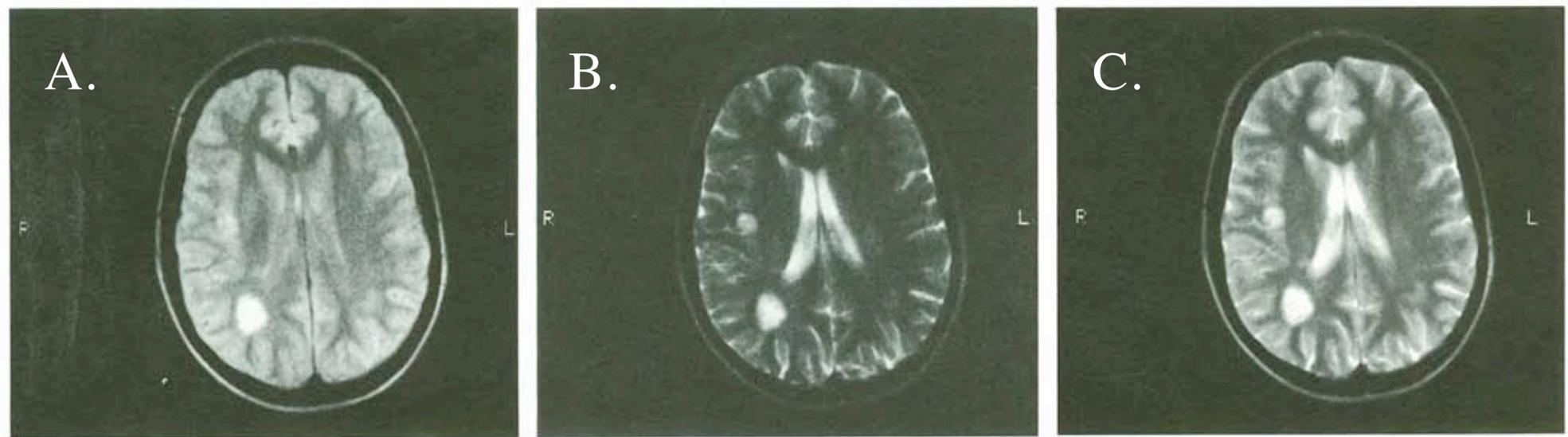
Gewebe normal,	$T_1$ (s)	tumorös,	$T_1$ (s)	Gewebe normal,	$T_1$ (s)	tumorös,	$T_1$ (s)
Haut	0.62	1.05		Leber	2.33	5.98	
Skelettmuskel	1.02	1.41		Skelettmuskel	2.19	5.38	
Milz	0.70	1.13		Gehirn	1.13	5.19	
Lunge	0.79		1.11	Niere	1.43	--	
Knochen	0.55	1.03		Darm	1.97	--	
Speiseröhre	0.80	1.10					
Magen	0.76		1.23				
Darm	0.64	1.22					
Leber	0.57	0.83					
Gewebefett	0.20	--					

# Multiple Sklerose — Transversalschnitt durch das Gehirn bei 0.28 T CPMG-Spin-Echo Technik, Schichtdicke: 0.6 mm, Echozeit TE: 34 ms

1.+2. Echo

5.+6. Echo

Summenbild, 8 Echos



Die hellen Stellen (Stellen erhöhter Signalintensität) entsprechen Entmarkungsherden. Sie sind besonders deutlich in Abbildung B. der unterschiedlich  $T_2$ -gewichteten Bilder der CPMG Echosequenz.

# MR-Tomogramme menschlicher Schädel

a. und b. Hirnstammtumor im Ponsbereich

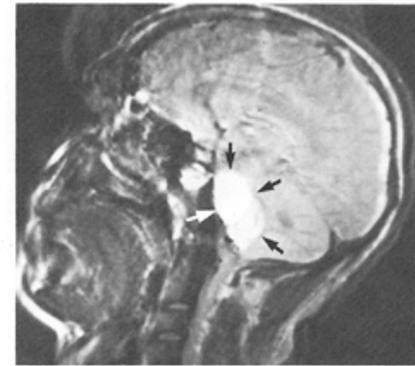
a. Gute Darstellung eines Tumors durch hohe Signalintensität (TE = 50 ms, 2 Tesla)

b. Röntgen-Computertomogramm mit sagittaler Rekonstruktion.  
Raumanforderung an der Schädelbasis.

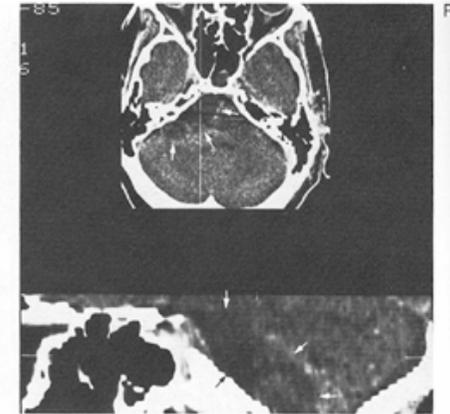
c. MR-Tomogramm im Sagittalschnitt.  
Vom Corpus pineale ausgehender raumfordernder Prozess mit hoher Signalintensität im T1 gewichteten SE-Modus.

d. MR-Tomogramm, T<sub>1</sub> betont, im Spin-Echo-Modus, TE = 50 ms / TR = 650 ms.  
Die Metastase (◄) zeigt sich etwas weniger intensiv als das Begleitödem (◄).

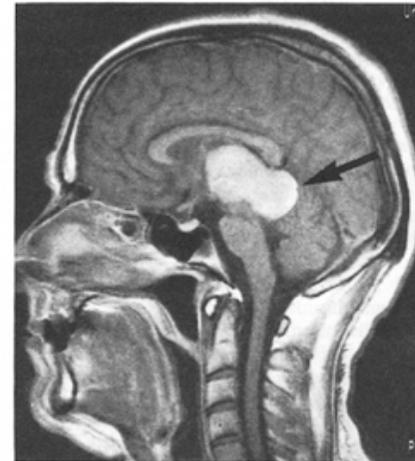
e. Transversales Schnittbild durch den Schädel in Höhe des Ventrikelsystems, 2.0 Tesla Ausgedehnter intensiver Mediainfarkt



a



b



c



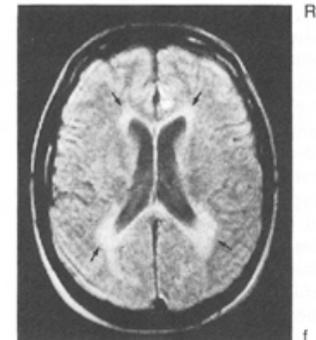
R

d



R

e



R

f

# Beispiele von NMR-Tomographen

