Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dipl. Phys. Christian Matthies

aus Daun

Tag der mündlichen Prüfung: 30.6.2010

Über den Einfluß von Inhomogenitäten im Grundmagnetfeld auf die Tripelquantengefilterte Natrium-MR-Spektroskopie und -Bildgebung

Gutachter: Prof. Dr. Peter Bachert
Prof. Dr. Lothar R. Schad

Über den Einfluß von Inhomogenitäten im Grundmagnetfeld auf die Tripelquantengefilterte Natrium-MR-Spektroskopie und -Bildgebung

Mit einer tripelquantengefilterten (TQF) Natrium-MR-Messung kann das Signal von Natrium-Ionen isoliert werden, die in ihrer Beweglichkeit durch Wechselwirkung mit makromolekularen Strukturen etwa im intrazellulären Kompartiment eingeschränkt sind. Das TQF-Signal ist jedoch vergleichsweise schwach, und bei Inhomogenitäten im Grundmagnetfeld B_0 kann es aufgrund von destruktiver Interferenz der Signalkomponenten zu Auslöschungen kommen, wenn wie in der üblicherweise verwendeten Dreipuls-Sequenz kein zusätzlicher Refokussierungspuls geschaltet wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der TQF-Signalintensität von den Startphasen des zur Tripelquantenfilterung eingesetzten Phasenzyklus hergeleitet. Eine neue Methode zur Korrektur von Artefakten aufgrund von B_0-Inhomogenität wird vorgestellt, die durch eine adäquate Wahl der Startphasen nur zwei TQF-Aufnahmen benötigt, solange die B_0-Inhomogenität Ω nicht zu stark und die Pulsbreiten τ_p nicht zu lang sind ($3\tau_p\Omega \ll 1$). Verglichen mit einer früheren Methode zur B_0-Inhomogenitätskorrektur kann damit entweder die Meßzeit halbiert oder in den korrigierten TQF-Aufnahmen ein bis zu $30\,\%$ höheres Signalrausch-Verhältnis gemessen werden.

Nach dem ersten Puls läßt sich bei einem Spin-3/2-Kern eine Mehrquantenfilterung zwischen geraden und ungeraden Kohärenzordnungen durch die Wahl der Startphasen realisieren, wenn die Bedingung $3\tau_p\Omega \ll 1$ erfüllt ist. In diesem Fall kann auf einen sonst zusätzlich benötigten Phasenzyklus verzichtet und die Meßzeit halbiert werden. Eine Filterung von Kohärenzordnungen nach dem zweiten Puls ist allerdings allein über die Einstellung der Startphasen nicht möglich.

The influence of inhomogeneities in the static magnetic field on triple-quantum-filtered sodium MR spectroscopy and imaging

With a triple-quantum-filtered (TQF) sodium acquisition technique, signal can be isolated from sodium ions restricted in their tumbling motion by interaction with macromolecular structures, i.e. in the intracellular compartment. However, the TQF signal is very weak and with inhomogeneities in the static magnetic field B_0 extinctions due to destructive interference between the signal components may occur, if no additional refocusing pulse is included in the commonly applied three-pulse sequence.

The present thesis deduces the dependence of the TQF signal intensity on the starting phases of the phase cycle used for triple-quantum filtering. A new method for the correction of B_0 inhomogeneity artefacts is introduced which by an adequate choice of the starting phases requires only two TQF signal acquisitions as long as the B_0 inhomogeneity Ω and the pulse widths τ_p are not too large ($3\tau_p\Omega \ll 1$). Compared to a previous method for B_0 inhomogeneity correction, either the acquisition time can be halved or the corrected TQF acquisitions show up to 30% higher signal-to-noise ratio.

After the first pulse, for a spin-$3/2$ nucleus multiple-quantum filtering between even and odd coherence orders can be realized by the choice of the starting phases, given that the condition $3\tau_p\Omega \ll 1$ is fulfilled. In this case, an otherwise required additional phase cycle can be omitted and acquisition time can be halved. However, it is not possible to filter coherence orders after the second pulse by adjustment of the starting phases.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

I Die Quantendynamik des Spin-3/2-Kerns 3

2 Thermisches Gleichgewicht bei statischem, äußerem Magnetfeld **5**
2.1 Der Natrium-Kern . . . 5
2.2 Der Grundzustand im thermischen Gleichgewicht . . . 7
2.3 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht . . . 9
2.4 NMR-Sensitivität . . . 11

3 RF-Anregung **13**
3.1 Dynamik im Laborsystem und Übergang in das Wechselwirkungsbild . . . 13
3.2 Hamilton-Operator der RF-Anregung . . . 14
3.3 Kurze RF-Pulse . . . 15
3.4 Anregung des mittleren Überganges . . . 16
3.5 Wirkung eines $180°$-Pulses . . . 16

4 Relaxation **17**
4.1 Kern-Elektron-Wechselwirkung . . . 17
4.2 Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung . . . 19
4.2.1 Statische Quadrupolwechselwirkung . . . 20
4.2.2 Fluktuierende Quadrupolwechselwirkung . . . 22
4.3 Thermische Relaxation in isotroper Umgebung . . . 22
4.3.1 Relaxation von Nullquantenkohärenzen . . . 24
4.3.2 Relaxation von Einquantenkohärenzen . . . 25
4.3.3 Relaxation von Mehrquantenkohärenzen . . . 26
4.4 Thermische Relaxation in anisotroper Umgebung . . . 26
4.4.1 Relaxation von Nullquantenkohärenzen . . . 27
4.4.2 Relaxation von Einquantenkohärenzen . . . 27
4.4.3 Relaxation von Mehrquantenkohärenzen . . . 29
4.5 Relaxation während der Anwendung langer RF-Pulse . . . 30
4.6 Relaxations-Superoperator . . . 31
4.7 Quantenmechanische Behandlung des Relaxationsproblems . . . 31

5 Relaxationsmodelle **33**
5.1 Spektraltypen . . . 33
5.2 Relaxationsraten im Einkompartiment-Modell . . . 35
5.3 Mehrkompartiment-Modelle . . . 37

II Apparative Grundlagen und Methoden 39

6 Apparative und physiologische Grundlagen **41**
6.1 Magnetresonanztomograph . . . 41
6.2 Meßspulen . . . 41
6.3 Meßphantome . . . 42
6.4 Physiologische Eigenschaften von Natrium . . . 43

7 Methoden **45**
7.1 Basissequenzen . . . 45

7.1.1 Free Induction Decay . . . 45
7.1.2 Inversion Recovery . . . 46
7.2 Flipwinkelkalibrierung . . . 47
7.3 Magnetresonanz-Bildgebung . . . 48
7.3.1 Ortskodierung des Signals . . . 48
7.3.2 k-Raum Trajektorien . . . 49
7.3.3 Dichteangepaßte radiale Abtastung . . . 50
7.4 Filterung des Rohdatensignals . . . 50
7.5 Erstellung von B_0-Karten . . . 50
7.6 Mehrquantenfilterung . . . 51
7.6.1 Phase Cycling . . . 51
7.6.2 Gradientenmethode . . . 53
7.6.3 Mehrquantenfilterungs-Superoperator . . . 54

III Ergebnisse **55**

8 Interferenz von Kohärenzpfaden **57**
8.1 Tripelquantengefilterte Sequenz . . . 57
8.1.1 Signalgleichung . . . 58
8.1.2 Signalabhängigkeit von Präparations- und Evolutionszeit . . . 61
8.1.3 Signalabhängigkeit von der B_0-Inhomogenität . . . 62
8.1.4 Signalabhängigkeit von den Startphasen . . . 65
8.1.5 Signalabhängigkeit vom Flipwinkel . . . 68
8.1.6 Signalabhängigkeit von der Pulslänge . . . 69
8.2 Inversion-Recovery-Sequenz . . . 69
8.2.1 Analyse des Signals . . . 70
8.2.2 Vergleich zwischen IR- und TQF-Sequenz . . . 70
8.3 Tripelquantengefilterte Inversion-Recovery-Sequenz . . . 72
8.3.1 Signalgleichung . . . 72
8.3.2 Phase Cycling . . . 73
8.3.3 Signalabhängigkeit von Präparations- und Evolutionszeit . . . 75
8.3.4 Signalabhängigkeit von den Startphasen . . . 75
8.3.5 Signalabhängigkeit von der B_0-Inhomogenität . . . 76
8.3.6 Signalabhängigkeit vom Flipwinkel . . . 77
8.4 Bestimmung von Relaxationszeiten und Kopplungsparametern . . . 77
8.5 Mehrquantenfilterung durch Wahl der Startphasen . . . 78
8.6 Pentaquantengefilterte Sequenz . . . 80

9 Inhomogenitätskorrektur **83**
9.1 Korrektur mit einem $180°$-Puls . . . 83
9.2 Korrektur durch Lösen eines linearen Gleichungssystems . . . 85
9.3 Korrektur über adaptierte Startphasen . . . 86
9.3.1 WSQ-Methode . . . 86
9.3.2 Beispiele . . . 88

10 Kohärenztransfer-Echos **91**
10.1 Zweidimensionale Spektren bei deltaförmiger B_0-Inhomogenität . . . 91
10.1.1 Zweidimensionale ν_1/ν_3-Spektren . . . 92
10.1.2 Zweidimensionale ν_1/ν_2-Spektren . . . 93
10.2 Zweidimensionale Spektren bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität . . . 94
10.3 Simulationen . . . 96
10.4 Echo-Bedingungen . . . 97
10.5 Filterung einzelner Kohärenzpfade . . . 99
10.6 Beispielmessungen . . . 101

11 Tripelquanten-Bildgebung **105**
11.1 Funktionsfähigkeit des Tripelquantenfilters . . . 105
11.2 Vergleich der Korrekturmethoden . . . 106

11.3 Signalstärke des TQF-Signals . . . 108
11.4 TQF-*in vivo*-Bildgebung . . . 109

IV Diskussion der Ergebnisse 115

12 Diskussion 117
12.1 Eigenschaften des TQF-Signals . . . 117
12.2 Vergleich der Verfahren zur Korrektur von Inhomogenitäten des Grundmagnetfeldes . . . 118
12.3 Korrektur bei doppelquantengefilterten Messungen . . . 119
12.4 Herausforderungen bei der TQF-Bildgebung . . . 120
12.5 Vergleich zwischen IR- und TQF-Sequenz . . . 120
12.6 Vergleich zwischen TQF- und irTQF-Sequenz . . . 121
12.7 Bestimmung von Relaxationsraten . . . 123
12.8 Kohärenztransfer-Echos . . . 123

13 Zusammenfassung und Ausblick 125

V Anhang 127

A Theoretische Grundlagen 129
A.1 Der quantenmechanische Drehimpuls . . . 129
A.2 Irreduzible Darstellungen der Drehgruppe . . . 131
A.3 Dichteoperator . . . 132
A.4 Superoperator-Formalismus . . . 133
A.5 Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren . . . 134

B Berechnungen und Beweise 137
B.1 Beweis von Gleichung (3.1.9) . . . 137
B.2 Transformation der Tensoroperatoren ins Wechselwirkungsbild . . . 137
B.3 Beweis von Gleichung (3.5.1) (Wirkung eines $180°$-Pulses) . . . 138
B.4 Beweis von $e^{A\,B\,A^{-1}} = A\,e^{B}\,A^{-1}$ . . . 138
B.5 Beweis von Gleichung (4.3.8) . . . 139
B.6 Beweis von Gleichung (4.3.17) . . . 139
B.7 Beweis von Gleichung (4.3.18) . . . 140
B.8 Beweis von Gleichung (4.3.26) . . . 140
B.9 Beweis von Gleichung (4.3.27) . . . 141
B.10 Beweis von Gleichung (4.3.28) . . . 142
B.11 Beweis von Gleichung (4.3.29) . . . 142
B.12 Beweis der Phase-Cycling-Bedingung (Gleichung 7.6.4) . . . 143
B.13 Filtern gerader bzw. ungerader Kohärenzordnungen (Exorcycle) . . . 143
B.14 Fouriertransformation der ein- und beidseitigen Exponentialfunktion . . . 144
B.15 Beweis von Gleichung (A.5.15) . . . 144
B.16 Beweis des Wigner-Eckart-Theorems (Gleichung A.5.18) . . . 145
B.17 Beispiele für Berechnung von sphärisch-irreduziblen Tensoroperatoren . . . 145
B.18 Beweis von Gleichung (A.4.3) . . . 146

C Tabellen 147
C.1 Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren für $\mathcal{I} = 3/2$ . . . 147
C.2 Kommutatorrelationen der Sphärischen Tensoroperatoren . . . 148
C.3 d-Matrixlemente . . . 149
C.4 Relaxationskonstanten . . . 150
C.5 Clebsch-Gordan-Koeffizienten . . . 150
C.6 Kugelflächenfunktionen 2. Ordnung . . . 151

Abkürzungsverzeichnis 157

Abbildungsverzeichnis 159

Tabellenverzeichnis **161**

Danksagung **163**

1 Einleitung

Natrium (^{23}Na) spielt in vielen physiologischen Prozessen auf zellulärer Ebene eine Schlüsselrolle und ist daher ein lohnendes Ziel für die Magnetresonanzspektroskopie und -bildgebung – insbesondere auch deswegen, weil der Natriumkern aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und der Konzentration im Gewebe nach dem ^{1}H-Kern das zweitstärkste *in-vivo*-NMR-Signal erzeugt. In gesunden Zellen wird über Natrium-Kalium-Pumpen in den Zellmembranen ein ständiger Gradient zwischen der extra- und der intrazellulären Natrium-Konzentration aufrechterhalten. Dabei ist die extrazelluläre Konzentration mit $c(\mathrm{Na}^+_{\mathrm{ex}}) = 145\,\mathrm{mM}$ ungefähr zehn Mal höher als die intrazelluläre Konzentration mit $c(\mathrm{Na}^+_{\mathrm{in}})$ zwischen 8 mM und 30 mM [Kli09]. Ein Zusammenbruch dieses Gradienten ist ein starkes Anzeichen für eine funktionelle Störung des Gewebes. So wurde bei muskulären Ionenkanalerkrankungen über eine Veränderung des Natrium-Signals nach Provokation, z.B. durch Kraftübungen oder Kühlung, berichtet [Web06, NV07]. Eine solche Konzentrationsänderung wurde auch bei Herzinfarkten beobachtet [San04]. Bei aggressiven Tumoren mit einer unnatürlich hohen Zellteilungsrate führt die Zell-Depolarisation, die der Zellteilung vorausgeht, zu einem Einstrom von Natrium-Ionen in die Zelle und damit zu einem Anstieg der intrazellulären Natriumkonzentration, der mit der Malignität des Tumors positiv korreliert [Boa05, ZN83]. Besonders interessant erscheint dabei, daß das Natrium-Signal frühzeitige Ereignisse in einem zellulären Veränderungsprozeß anzeigen kann, während die konventionelle Magnetresonanzbildgebung zumeist sensitiv auf Prozesse wie Angiogenese oder den Zusammenbruch der Bluthirnschranke ist, die erst später in einer malignen Entwicklung auftreten. In Studien konnten sowohl in Hirntumoren [Ouw03] als auch bei zerebralen Durchblutungsstörungen [Thu05] eine erhöhte Gewebe-Natriumkonzentration nachgewiesen werden.

Von der Messung des Gewebe-Natriumsignals kann jedoch noch nicht auf den Anteil am Gesamtsignal zurückgeschlossen werden, der von intrazellulärem Natrium herrührt. Eine MR-Technik zur selektiven Messung des intrazellulären Sigalanteils ist aufgrund der beschriebenen physiologischen Vorgänge indessen wünschenswert. Bisher wurden drei Methoden mit dieser Zielsetzung vorgeschlagen. Ein erster Ansatz verwendet *Chemical-Shift*-Reagenzien, die nicht in die Zellen eindringen können, um die Resonanzfrequenz der extrazellulären Natriumkerne zu verschieben [Gup82, Ban93]. Diese Reagenzien sind jedoch toxisch und können daher nicht in Studien mit Menschen eingesetzt werden. Ein zweiter, nicht-invasiver Ansatz nützt die unterschiedlichen Relaxationsraten in verschiedenen physiologischen Kompartimenten aus, um mit der *Inversion-Recovery*-Methode Signal gezielt zu unterdrücken [Sto05, Ron08]. In diesem Fall kann allerdings nur Signal aus einem einzigen Kompartiment mit einer speziellen Relaxationsrate unterdrückt werden und Regionen mit einer ähnlichen Relaxationsrate werden möglicherweise unbeabsichtigt mitunterdrückt.

Der dritte, ebenfalls nicht-invasive und in der vorliegenden Arbeit näher untersuchte Ansatz besteht aus der Filterung von *Tripel-Quanten*-Kohärenzen, die sich nur bei Natrium-Ionen ausbilden, die in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind. Eine solche Einschränkung entsteht etwa bei Wechselwirkung der positiv geladenen Ionen mit negativ geladenen Bereichen an makromolekularen Strukturen im intrazellulären Medium [Jac86, Red97, Han99]. Mit *Chemical-Shift*-Reagenzien konnte in einer Rattenleber-Studie gezeigt werden, daß der überwiegende Teil des tripelquantengefilterten (TQF-) Signals in der Tat aus dem intrazellulären Kompartiment stammt, wohingegen der stärker wäßrige Charakter des extrazellulären Bereichs einen geringeren Anteil von lediglich etwa 36 % am TQF-Signal (jedoch 57 % am ungefilterten Signal) erzeugt [Ses97]. Außerdem stieg das TQF-$\mathrm{Na}^+_{\mathrm{in}}$-Signal eine Stunde nach dem Tod der Ratte um 380 % an, wohingegen das ungefilterte $\mathrm{Na}^+_{\mathrm{in}}$-Signal nur um 90 % wuchs. Da gleichzeitig das TQF-$\mathrm{Na}^+_{\mathrm{ex}}$-Signal *postmortem* konstant blieb, deuten Änderungen des Gesamt-TQF-Signals (auch ohne *Chemical-Shift*-Reagenz) direkt auf Änderungen des TQF-$\mathrm{Na}^+_{\mathrm{in}}$-Signals hin. Ähnliche Resultate konnten bei der subkutanen Implantation eines Tumors (9L Gliosarkom) ebenfalls in einer Rattenstudie gemessen werden [Win01]. Dort machte das $\mathrm{Na}^+_{\mathrm{in}}$-Signal einen Anteil von 22 % am ungefilterten Signal, jedoch von 60 % am TQF-Signal aus. Nach dem Tod der Ratte sank das nichtgefilterte $\mathrm{Na}^+_{\mathrm{ex}}$-Signal um 35 %, während das TQF-$\mathrm{Na}^+_{\mathrm{ex}}$-Signal konstant blieb, was wiederum die geringe Sensitivität des TQF-Signals auf Veränderungen in der $\mathrm{Na}^+_{\mathrm{ex}}$-Konzentration zeigte. Bei einer Ischämie, wie sie etwa in Folge eines Schlaganfalls auftritt, ist der Energiemetabolismus der Zellen schnell gestört, so daß die Natrium-Kalium-Pumpe aufhört, Na^+ aus der Zelle herauszupumpen. In einer Primatenstudie wurde eine punktuelle Ischämie im Gehirn induziert [LaV07]. Nur 36 min später war das TQF-Signal in der ischämischen Hemisphäre im Vergleich zur kontralateralen Hemisphäre bereits statistisch signifikant erhöht, während das ungefilterte Natrium-Signal keine Veränderung zeigte.

Trotz dieser vielversprechenden Befunde ist das Hauptproblem bei der TQF-Methode das niedrige Signalrauschverhältnis, das etwa eine Größenordnung geringer ist als beim ohnehin schon niedrigen, ungefilterten Natrium-Signal.

Weitere Probleme stellen die starke Abhängigkeit des TQF-Signals vom Flipwinkel sowie von der Homogenität des Grundmagnetfeldes (B_0) dar, falls kein $180°$-Refokussierungs-Puls geschaltet wird.

Hancu *et al.* zeigten, daß, verglichen mit einer Vier-Puls-Sequenz, die einen $180°$-Refokussierungs-Puls beinhaltet, eine Drei-Puls-Sequenz ohne einen solchen Refokussierungs-Puls bei Messungen am Menschen Vorteile bietet, da sie eine geringere *Specific Absorption Rate* (SAR) und eine für Korrekturen günstigere B_1-Abhängigkeit aufweist [Han99]. Allerdings hat das Weglassen des Refokussierungs-Pulses eine Abhängigkeit des Signals von der B_0-Homogenität zur Folge, da in diesem Fall relative Phasenverschiebungen zwischen den vier Signalkomponenten auftreten. Daraus resultierende destruktive Interferenz kann zu einem weiteren Verlust des ohnehin geringen Signals führen.

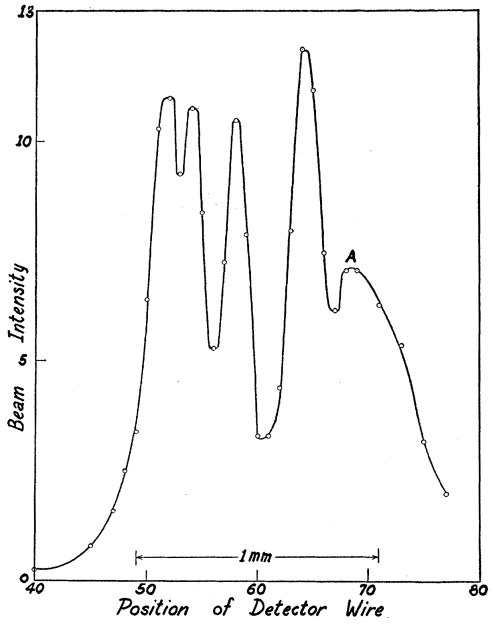
Tanase und Boada schlugen einen Algorithmus zur Korrektur des TQF-Signals auf B_0-Inhomogenitäten vor, bei der aus vier aufgenommenen TQF-Spektren bzw. -Bildern und einer B_0-Karte durch Lösen eines linearen Gleichungssystems (LGS) auf die vier Komponenten des ungestörten TQF-Signals zurückgeschlossen wird [Tan05b]. Dieses Verfahren soll im folgenden als *LGS*-Verfahren bzw. *LGS*-Algorithmus bezeichnet werden. Da die Akquisition von vier TQF-Bildern zeitaufwendig ist, stellt die Entwicklung eines Verfahrens zur Korrektur von B_0-Inhomogenitätsartefakten in TQF-Signalen mit einer geringeren Meßzeit (oder wahlweise bei gleicher Meßzeit einem höheren erreichten Signal-rauschverhältnis) ein Ziel dieser Arbeit dar. Zunächst müssen dafür jedoch Ursprung und Struktur des TQF-Signals untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Teile. Im ersten Teil wird die Quantendynamik eines Spin-3/2-Kerns hergeleitet. Daraufhin werden die apparativen Grundlagen und die in der Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt, bevor im dritten Teil die Ergebnisse der Arbeit dargelegt werden. Im vierten Teil finden sich eine Diskussion und die Bewertung der Ergebnisse, gefolgt von einem Anhang mit den theoretischen Grundlagen und einigen mathematischen Beweisen und weiteren Berechnungen.

Teil I

Die Quantendynamik des Spin-3/2-Kerns

Bill Cohen, Brookhaven National Laboratory, visited us. He was the first graduate student of I. I. Rabi, an eminent physicist. Cohen told us about measuring the nuclear spin of sodium. In the early morning, Cohen was riding home on a New York City subway; he looked around and said to himself, „I am the only one in the world who knows that the nuclear spin of sodium is three-halves.“ [Rig06]



Die umseitige Abbildung ist entnommen aus [Rab33] (©1933, American Physical Society, mit freundlicher Genehmigung des Verlags) und zeigt die erste Messung des ^{23}Na-Kernspins durch Rabi und Cohen. Gemessen wurde die Ablenkung und Aufspaltung eines Molekülstrahls aus neutralen Natrium-Atomen im inhomogenen Magnetfeld. Der Spin des Valenzelektrons von $s = 1/2$ führt zu einer Aufspaltung in zwei Strahlkomponenten, von denen eine jedoch bei der Geschwindkeitsselektion des Strahls eliminiert wurde. Mit einem Detektordraht wurde eine weitere, durch den Kernspin bewirkte, Aufspaltung in $(2\mathcal{I} + 1) = 4$ Strahlkomponenten festgestellt. Zusätzlich trat ein Streustrahl aus sehr schnellen Atomen (in der Abbildung mit „A“ bezeichnet) auf. Der Kernspin von Natrium beträgt damit $\mathcal{I} = 3/2$.

2 Thermisches Gleichgewicht bei statischem, äußerem Magnetfeld

2.1 Der Natrium-Kern 5
2.2 Der Grundzustand im thermischen Gleichgewicht 7
2.3 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht 9
2.4 NMR-Sensitivität 11

Der Spin eines Quantenteilchens ist ein intrinsischer Drehimpuls, zu dem es kein klassisches Analogon gibt. Denn klassisch würde ein geladenes Teilchen, das etwa aufgrund der Rotation um seine eigene Achse, einen Drehimpuls erhält, ständig Energie abstrahlen. Dies widerspricht jedoch der Energieerhaltung und wird auch experimentell nicht beobachtet. Ein Drehimpuls ist mit einem magnetischen Moment verbunden, solange der gyromagnetische Faktor des jeweiligen Teilchens nicht verschwindet. Als Beispiel kann der Bahndrehimpuls des Elektrons im Wasserstoffatom genannt werden, der sich im Gegensatz zum Spin auch noch semi-klassisch im Bohr-Modell herleiten läßt. Ein intrinsischer Drehimpuls, wie etwa der Spin des Elektrons oder des Atomkerns, führt jedoch zu einem zusätzlichen magnetischen Moment, welches sich nicht mehr klassisch erklären läßt, über seine Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld aber experimentell nachgewiesen werden kann. Erstmals geschah dies 1924 im Stern-Gerlach-Experiment, in dem die Aufspaltung eines Molekülstrahls aus Ag^+-Ionen im inhomogenen Magnetfeld in zwei gleiche Teile beobachtet wurde, was sich lediglich mit der Annahme eines solchen zusätzlichen intrinsischen magnetischen Momentes (des Elektrons) plausibel erklären ließ. Die nukleare Spinresonanz wurde 1937 von Rabi ebenfalls mittels eines Molekülstrahlexperimentes entdeckt und acht Jahre später von Purcell und von Bloch unabhängig voneinander auch in kondensierter Materie gemessen. Dabei besteht ein Unterschied zwischen Elektronen- und Kernspin darin, daß die Wellenlängen der energetischen Übergänge in der Hülle im Bereich von einigen Hundert Nanometern, im Kern hingegen im Bereich der Radiowellen liegen. Erst Anfang der Siebziger Jahre kam mit der fortschreitenden technischen Entwicklung die Idee auf, die Kernspinresonanz (NMR) auch als bildgebendes Verfahren, etwa in der medizinischen Diagnostik, einzusetzen, wobei insbesondere Lauterbur eine entscheidende Rolle zukam (s. S. 56). Grundsätzlich abbilden lassen sich solche Kerne, die ein magnetisches Moment aufweisen, was etwa für ^{1}H ($\mathcal{I} = 1/2$), aber auch für ^{23}Na ($\mathcal{I} = 3/2$) der Fall ist.

Da sich die vorliegende Arbeit mit dem Natriumkern beschäftigt, wird in diesem Kapitel zunächst allgemein ein Ensemble von Atomkernen mit Spin $\mathcal{I} = 3/2$ in einem äußeren, statischen Magnetfeld betrachtet. Dieser Grundzustand stellt den Ausgangspunkt dar, in dem sich das System befindet, bevor es etwa durch zusätzliche Magnetfelder angeregt wird (Kapitel 3) und in den es nach einer Anregung durch Relaxation (Kapitel 4) zurückkehrt. Bei diesen Vorgängen zeigen sich weitreichende Unterschiede zwischen einem Spin-1/2- und einem Spin-3/2-Kern. Nach der Herleitung des Grundzustandes in Kapitel 2.2 und der Startmagnetisierung in Kapitel 2.3 werden einige Überlegungen zur Sensitivität des Signals angestellt (Kapitel 2.4). Zu Beginn wird in Kapitel 2.1 der allgemeine Drehimpulsformalismus, der sich in Anhang A.1 kurz zusammengefaßt findet, auf den Fall eines Spin 3/2-Kernes angewendet.

2.1 Der Natrium-Kern

Atomkerne stellen komplexe Viel-Ferminonen-Systeme dar und der resultierende Gesamtspin, der über die NMR-Eigenschaften entscheidet, ist das Ergebnis der Wechselwirkung der verschiedenen Nukleonen untereinander. Zur Zeit ist der Kernspin eine empirische Größe, die experimentell bestimmt wird, auch wenn Kernmodelle existieren, die auf der Basis von vereinfachten Wechselwirkungspotentialen die Konfiguration des Kernes mit unterschiedlicher Genauigkeit beschreiben können. Das Kernschalen-Modell postuliert eine Spin-Bahn-Kopplung der Spin- und Bahndrehimpulsmomente der einzelnen Nukleonen, die, analog zur Situation der Elektronen in der Atomhülle, eine Aufspaltung der Energieniveaus bewirkt, wodurch bestimmte Kern-Konfigurationen mit abgeschlossenen Schalen besonders stabil werden. Da die Bahndrehimpulse in jedem Fall ganzzahlig sind, müssen nach Gleichung $(\mathrm{A}.2.10)$ Kerne mit geradzahliger Massenzahl einen geradzahligen Kernspin, Kerne mit ungeradzahliger Massenzahl (ug- oder gu-Kerne) einen

$$\mathcal{I}_x = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathcal{I}_y = \tfrac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{I}_z = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\mathcal{I}}^2 = \tfrac{15}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Tabelle 2.1: Komponenten des Drehimpulsoperators für Spin $\mathcal{I} = 3/2$

halbzahligen Kernspin aufweisen. Das einzige ungepaarte Nukleon bestimmt im letzteren Fall den Gesamtspin des Kernes. Dagegen weisen Kerne mit sowohl geradzahliger Massenzahl als auch geradzahliger Ordnungszahl (gg-Kerne), bei denen alle Schalen abgeschlossen sind, den Gesamtspin $\mathcal{I} = 0$ auf (z.B. ^{12}C oder ^{16}O).

Der Kern des Natriumatoms besteht aus 11 Protonen und 12 Neutronen, es handelt sich um einen ug-Kern, bei dem das einzelne Proton in der nicht abgeschlossenen Schale (über seinen Bahndrehimpuls und seinen Spin) den Gesamtspin bestimmt. Der Kernspin des Natriumkerns wurde erstmals 1933 von Rabi und Cohen experimentell bestimmt (s. Abbildung auf S. 4). Er beträgt $\mathcal{I} = 3/2$ [Rab33]. Eine der Ursachen für die weitreichenden Unterschiede, die sich daraus im Vergleich zu einem Spin-1/2-Kern ergeben, ist die Deformation des Kerns (bei $\mathcal{I} \geq 1$), die zur Ausbildung eines elektrischen Quadrupolmomentes führt. Damit eröffnen sich Relaxationsmechanismen, die weitaus stärker sind als die magnetische Dipolkopplung bei einem Spin-1/2-Kern (siehe Kapitel 4). Eine weitere Ursache ist, daß der unterliegende, von den Eigenzuständen $|\mathcal{I}m\rangle$ des Drehimpulsoperators aufgespannte, Hilbertraum bei einem Spin-3/2-Kern die Dimension $d = 2\mathcal{I}+1 = 4$ hat (bei einem Spin-1/2-Kern Dimension $d = 2$), was dem Spinsystem mehr „Einstellmöglichkeiten“ gibt. Die mit den Gleichungen $(\mathrm{A}.1.18)$ und $(\mathrm{A}.1.19)$ berechneten Drehimpulsoperatoren für $\mathcal{I} = 3/2$ sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. In der Drehimpulseigenbasis lautet die Wellenfunktion, die den Spin-3/2-Kern beschreibt, nach Gleichung $(\mathrm{A}.1.9)$ (mit $j = 3/2$) damit gerade

$$|\Psi\rangle = c_{3/2}\left|\tfrac{3}{2}\right\rangle + c_{1/2}\left|\tfrac{1}{2}\right\rangle + c_{-1/2}\left|-\tfrac{1}{2}\right\rangle + c_{-3/2}\left|-\tfrac{3}{2}\right\rangle, \tag{2.1.1}$$

wobei in der Notation der Eigenzustände $|\mathcal{I}m\rangle$ auf die Indizierung durch $\mathcal{I}$ verzichtet wurde. Ebenfalls nicht indiziert werden weitere Quantenzahlen, die das System möglicherweise charakterisieren, jedoch für die Wechselwirkung mit einem äußeren elektromagnetischen Feld nicht relevant sind. Das Spinsystem wird sich im allgemeinen immer in einer Überlagerung der verschiedenen Basiseigenzustände befinden.

Der Liouville-Raum, dessen Elemente die Operatoren darstellen, die auf den Spin-Zustandsraum wirken, hat für den Spin-3/2-Kern die Dimension $(2\mathcal{I}+1)^2 = 16$. Als optimale vollständige Orthonormal-Basis des Liouville-Raums stellen sich bei der Behandlung eines Spin-3/2-Kerns die sphärisch irreduziblen Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ heraus, da sie als irreduzible Darstellung der Drehgruppe die Symmetrien des Drehimpulsoperators respektieren (Anhang A.2). Die sechzehn benötigten, sphärisch irreduziblen Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ können mit dem in Anhang A.5 beschriebenen Verfahren aus den Drehimpulsoperatoren konstruiert werden und sind im Anhang in Tabelle C.1 angegeben. Im Superoperator-Formalismus (Anhang A.4), der im folgenden öfters Verwendung findet, werden die Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ als Vektoren $|kq\rangle$ geschrieben, auf die Superoperatoren wirken. Von vorrangiger Bedeutung ist der Dichteoperator

$$\sigma(t) = \sum_{k,q} a_{k,q}(t)\hat{T}_{k,q} \qquad \text{bzw.} \qquad |\sigma(t)\rangle = \sum_{k,q} a_{k,q}(t)|kq\rangle, \tag{2.1.2}$$

mit dessen Kenntnis die Dynamik des Systems unmittelbar berechnet werden kann (siehe Anhang A.3). Seine Matrixelemente sind nach Gleichung $(\mathrm{A}.3.4)$ gerade $\sigma_{\mu\nu} = \overline{c_\mu^* c_\nu}$ und beschreiben als Ensemblemittelwerte die Stärke der Überlagerung der Zustände $|\mu\rangle$ und $|\nu\rangle$. Die Koeffizienten c_μ entsprechen dabei den Koeffizienten, die den Zustand des Spinsystems nach Gleichung $(2.1.1)$ definieren. Eine solche Überlagerung $|\mu\rangle\langle\nu|$ von Quantenzuständen wird auch als *Kohärenz* bezeichnet. Die Ordnung einer Kohärenz

$$q = \mu - \nu \tag{2.1.3}$$

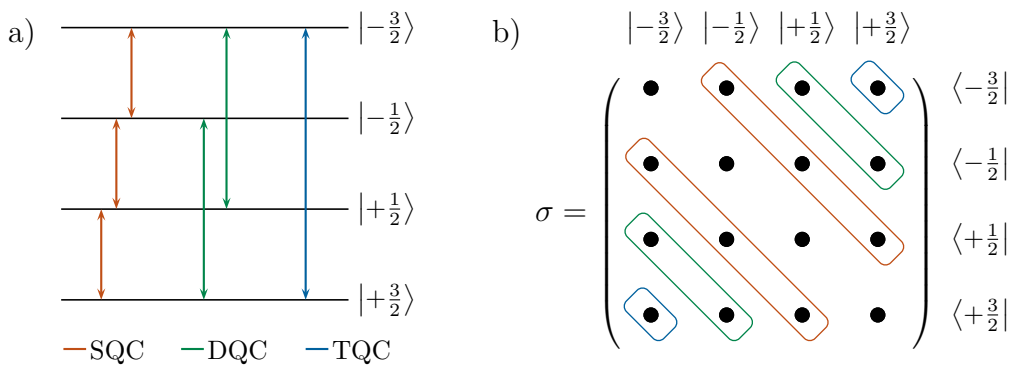


Abbildung 2.1: a) Mögliche Mehrquantenkohärenzen eines Spin-3/2-Kernes: Einquantenkohärenzen (SQC), Doppelquantenkohärenzen (DQC) und Tripelquantenkohärenzen (TQC). **b)** Die dazugehörigen Matrixelemente der Dichtematrix.

berechnet sich aus der Differenz der magnetischen Quantenzahlen der betroffenen Zustände $|\mu\rangle$ und $|\nu\rangle$. In Abbildung 2.1 sind die für einen Spin-3/2-Kern möglichen Ein-, Zwei- und Dreiquantenkohärenzen und die dazugehörigen Matrixelemente der Dichtematrix wiedergegeben. Nullquantenkohärenzen entsprechen den Besetzungsdichten der Zustände und befinden sich auf der Hauptdiagonalen der Dichtematrix.

Mehrquantenkohärenzen sind ebenfalls bekannt aus gekoppelten Spinsystemen. Für ein System aus zwei gekoppelten Spin-1/2-Kernen etwa weist der Spinraum wie bei ^{23}Na die Dimension $d = 4$ auf. Allerdings handelt es sich dann um *interatomare* Mehrquantenkohärenzen, wohingegen in einem Spin-3/2-Kern *intraatomare* Mehrquantenkohärenzen auftreten, die sich auch ohne Kopplung zwischen verschiedenen Atomen oder Molekülen bilden.

Ein großer Teil der folgenden Behandlung beruht nur auf dem Kernspin von $\mathcal{I} = 3/2$ und ist deshalb neben ^{23}Na auch für andere Spin-3/2 Kerne, wie beispielsweise ^{39}K, gültig. Bei Kernen mit einem anderen Spin $\mathcal{I} > 1/2$, etwa ^{17}O mit $\mathcal{I} = 5/2$, müssen zunächst die entsprechenden Eigenzustände und Tensoroperatoren berechnet werden, die weiteren Berechnungen wären dann aber wiederum vollkommen analog zu Spin-3/2-Kernen.

2.2 Der Grundzustand im thermischen Gleichgewicht

Für ein geladenes Teilchen der Masse m und der Ladung e wird die Ankopplung eines äußeren elektromagnetischen Feldes über den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - e\mathbf{A}\right)^2 + eV \tag{2.2.1}$$

durchgeführt, wobei das elektromagnetische Feld $\mathbf{E}$ über das Vektorpotential $\mathbf{A}$ und das skalare Potential V mit

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla V \quad \text{und} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \tag{2.2.2}$$

bei einer zusätzlichen Eichfreiheit festgelegt ist. Durch Ausmultiplizieren der Klammer erhält man in der Coulomb-Eichung ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$)

$$\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - e\mathbf{A}\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A}\cdot\nabla + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2. \tag{2.2.3}$$

Unter der Annahme eines konstanten äußeren Magnetfeldes ($|\mathbf{B}| = B_0$) läßt sich das Vektorpotential weiterhin schreiben als

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{x} \times \mathbf{B}, \tag{2.2.4}$$

Kernisotop	Spin $\mathcal{I}$	γ[MHz/T]	natürliche Häufigkeit [%]	relative Sensitivität
^{1}H	1/2	42.577	99.985	1.000
^{2}H	1	6.536	0.015	0.0048
^{12}C	0	0	98.9	0
^{13}C	1/2	10.708	1.10	0.0159
^{16}O	0	0	99.76	0
^{17}O	5/2	5.774	0.038	0.0291
^{19}F	1/2	40.059	100	0.8329
^{23}Na	3/2	11.270	100	0.0927
^{31}P	1/2	17.254	100	0.0665
^{35}Cl	3/2	4.1699	75.77	0.0047
^{39}K	3/2	1.989	93.26	0.00051

Tabelle 2.2: NMR-relevante Daten für verschiedene, biologisch relevante Kernisotope

B_0 [T]	$\nu_0\left(^{23}\mathrm{Na}\right)$ [MHz]	$\nu_0\left(^{1}\mathrm{H}\right)$ [MHz]
1.5	16.904	63.866
3.0	33.809	127.731
4.0	45.078	170.408
7.0	78.887	298.039
9.4	105.934	400.224

Tabelle 2.3: Resonanzfrequenzen ν_0 von Natrium (^{23}Na) und Wasserstoff (^{1}H) bei verschiedenen Feldstärken B_0

und der mittlere Term in Gleichung (2.2.3) kann umgeformt werden zu

$$\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A}\cdot\nabla = -\frac{i\hbar e}{2m}\left(\mathbf{x}\times\mathbf{B}\right)\cdot\nabla = \frac{i\hbar e}{2m}\left(\mathbf{x}\times\nabla\right)\cdot\mathbf{B} = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{\mathcal{J}}\cdot\mathbf{B}. \tag{2.2.5}$$

Dabei ist $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ der allgemeine in Kapitel 2.1 eigeführte Drehimpulsoperator, der im folgenden als $\boldsymbol{\mathcal{I}}$ geschrieben werden soll, um speziell den Kernspin zu bezeichnen. Der letzte Term in Gleichung (2.2.3) wird wegen der x^2-Faktoren vernachlässigt, was insbesondere bei der Betrachtung des Atomkerns gerechtfertigt ist, wenn für x der Kernradius eingesetzt wird. Außerdem findet im folgenden der erste Term aus Gleichung (2.2.3) keine Berücksichtigung mehr, weil nur die Anteile des Hamilton-Operators benötigt werden, die auf den Spin-Raum wirken. Zur Vereinfachung der Notation wird das *magnetische Moment*

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\boldsymbol{\mathcal{I}} \tag{2.2.6}$$

definiert, mit einem Proportionalitätsfaktor

$$\gamma = g_I\frac{e\hbar}{2m}, \tag{2.2.7}$$

der als *gyromagnetisches Verhältnis* bezeichnet wird und zusätzlich noch den nur empirisch bestimmbaren Kern-g-Faktor g_I enthält. Schlußendlich ergibt sich damit im allgemeinen Fall bei verschwindendem elektrischen Feld ($V = 0$) für die Ankopplung eines geladenen Teilchen an ein äußeres Magnetfeld der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_0 = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}. \tag{2.2.8}$$

Im Spezialfall für ein äußeres konstantes Magnetfeld

$$\mathbf{B} = B_0\hat{\mathbf{e}}_z \tag{2.2.9}$$

in z-Richtung erhält man

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma B_0\mathcal{I}_z = -\omega_0\mathcal{I}_z \overset{\text{Tab. A.1}}{=} -\sqrt{5}\,\omega_0\,\hat{T}_{1,0}. \tag{2.2.10}$$

Das äußere Magnetfeld bewirkt eine Aufspaltung

$$E_m = \langle m|\mathcal{H}_0|m\rangle = -m\omega_0, \tag{2.2.11}$$

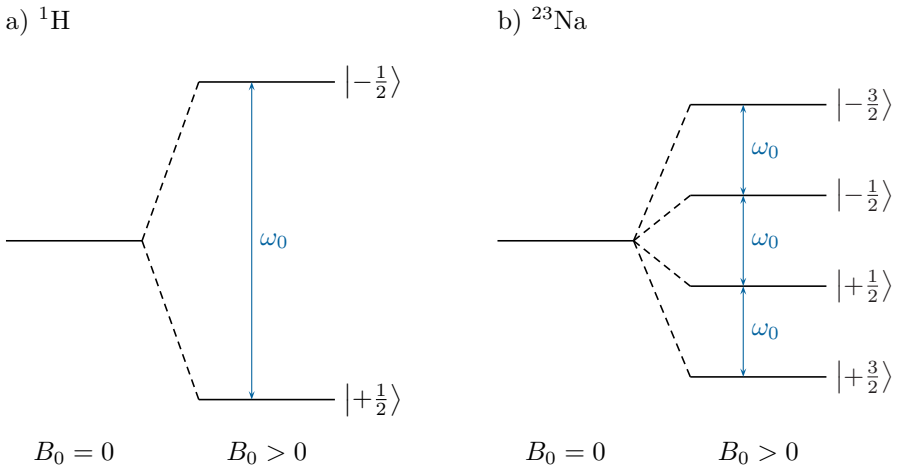


Abbildung 2.2: Aufspaltung der Energieniveaus beim Wasserstoff- und beim Natriumkern in einem konstanten äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = B_0\hat{\mathbf{e}}_z$.

in durch die Übergangs- oder Resonanzfrequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$ äquidistant voneinander getrennte Energieniveaus, die völlig analog zu den von Zeeman erstmalig in der Elektronenhülle gemessenen Übergängen zu sehen sind. Da die Resonanzfrequenz ν_0 über γ von der jeweiligen Kernsorte abhängt, muß sie wegen des theoretisch nicht vorhersagbaren Kern-g-Faktors empirisch bestimmt werden, in Tabelle 2.2 sind Werte von γ und weitere NMR-relevante Parameter für einige, biologisch interessante Kerne angegeben. Für Natrium lautet das gyromagnetische Verhältnis

$$\gamma\left(^{23}\mathrm{Na}\right) = 11.270\,\mathrm{MHz/T}, \tag{2.2.12}$$

so daß die Resonanzfrequenzen im Vergleich zu ^{1}H mit $\gamma\left(^1\mathrm{H}\right) = 42.577\,\mathrm{MHz/T}$ bei Natrium etwa viermal niedriger, aber immer noch im Bereich der Radiowellen, liegen. Beispielhaft sind dazu in Tabelle 2.3 Werte für Resonanzfrequenzen bei verschiedenen, gebräuchlichen Feldstärken aufgelistet. Abbildung 2.2 illustriert die Aufspaltung der Energieniveaus beim Wasserstoff- und beim Natriumkern im Falle eines konstanten äußeren Magnetfeldes $\mathbf{B} = B_0\hat{\mathbf{e}}_z$.

Herrscht in der Umgebung des untersuchten Spin-3/2-Kerns eine makroskopische Anisotropie vor, existiert also in der Probe eine Vorzugsrichtung, so findet eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus statt, die auf der elektrostatischen Quadrupolwechselwirkung beruht (siehe Kapitel 4.4). In diesem Fall sind die Energieniveaus nicht mehr äquidistant zueinander und im Spektrum kommt es zu einer Aufspaltung der Linien.

2.3 Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

Die makroskopische Magnetisierung $\mathbf{M}$ eines Spin-Ensembles bestehend aus N Kernen berechnet sich über den zugehörigen Dichteoperator σ nach den Gleichungen (2.2.6) und (A.3.2) zu

$$\langle\mathbf{M}\rangle = N\gamma\langle\boldsymbol{\mathcal{I}}\rangle = N\gamma\,\mathrm{tr}\left(\sigma\boldsymbol{\mathcal{I}}\right). \tag{2.3.1}$$

Ohne äußeres Magnetfeld sind alle Zustände energetisch entartet und statistisch besetzt, so daß keine Magnetisierung vorhanden ist. Sobald das äußere Magnetfeld hinzutritt, wird die Entartung der Niveaus aufgehoben. Da man eine große Anzahl von Teilchen betrachtet, kann ein kanonischen Ensemble angenommen werden, d.h. es gibt Energieaustausch, jedoch keinen Teilchenaustausch mit einem äußeren Wärmereservoir. In diesem Fall lautet die Dichtematrix, die das System im thermischen Gleichgewicht beschreibt,

$$\sigma_{\mathsf{eq}} = \frac{1}{Z}e^{-\mathcal{H}_0/kT} \text{ mit der Zustandssumme } Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\mathcal{H}_0/kT}\right). \tag{2.3.2}$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen läßt sich die Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion nach der ersten Ordnung abbrechen, wobei der Begriff hohe Temperatur hier relativ zu sehen ist, da etwa eine Resonanzfrequenz $\nu_0 = 100\,\mathrm{MHz}$ erst einer Temperatur von $\hbar\omega_0/k = 7.64\cdot10^{-4}\,\mathrm{K}$ entspricht. Die Zustandssumme wird entweder direkt abgezählt

oder berechnet sich zu

$$Z = \mathsf{tr}\left(e^{-\mathcal{H}_0/kT}\right) \approx \mathsf{tr}\left(\mathbb{1} - \mathcal{H}_0/kT\right) = 2\mathcal{I} + 1, \tag{2.3.3}$$

da die Drehimpulskomponenten $\mathcal{I}_k$ jeweils spurlos sind. Damit lautet die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht bei äußerem Magnetfeld entsprechend Gleichung $(2.2.9)$

$$\sigma_{\mathsf{eq}} = \frac{1}{2\mathcal{I}+1}\left(\mathbb{1} - \mathcal{H}_0/kT\right) = \frac{1}{2\mathcal{I}+1}\left(\mathbb{1} + \frac{\gamma B_0}{kT}\mathcal{I}_z\right). \tag{2.3.4}$$

Der konstante Anteil der Dichtematrix wird im folgenden nicht weiter berücksichtigt, weil er im thermischen Gleichgewicht wiederum wegen der Spurlosigkeit der Drehimpulskomponenten keinen Beitrag zur Magnetisierung liefert (Gleichung $(2.3.1)$). Da er außerdem mit jedem Hamilton-Operator kommutiert, gibt es auch keine weiteren Beiträge zur Dynamik in der Liouville-Gleichung $(\mathrm{A}.3.6)$. Man erhält dann für die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht

$$\sigma_{\mathsf{eq}} = \frac{\gamma B_0}{(2\mathcal{I}+1)kT}\mathcal{I}_z \overset{\text{Tab. A.1}}{=} \frac{\sqrt{5}\,\omega_0}{(2\mathcal{I}+1)kT}\hat{T}_{1,0}. \tag{2.3.5}$$

Mit Gleichung $(2.3.1)$ resultiert daraus für die einzelnen Komponenten der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht

$$M_k^{(\mathsf{eq})} = N\frac{\gamma^2 B_0}{(2\mathcal{I}+1)kT}\mathsf{tr}\left(\mathcal{I}_z\mathcal{I}_k\right). \tag{2.3.6}$$

Wegen $\mathsf{tr}\left(\mathcal{I}_z\mathcal{I}_x\right) = \mathsf{tr}\left(\mathcal{I}_z\mathcal{I}_y\right) = 0$ gibt es im thermischen Gleichgewicht keine Transversalmagnetisierung. Mit $\mathsf{tr}\left(\mathcal{I}_z^2\right) = \mathcal{I}(\mathcal{I}+1)(2\mathcal{I}+1)/3$ ergibt sich hingegen für die z-Magnetisierung

$$M_z^{(\mathsf{eq})} = N\frac{\gamma^2 B_0}{(2\mathcal{I}+1)kT}\mathsf{tr}\left(\mathcal{I}_z^2\right) = \frac{1}{3}N\mathcal{I}(\mathcal{I}+1)\frac{\gamma^2 B_0}{kT} \overset{\mathcal{I}=3/2}{=} \frac{5}{4}N\frac{\gamma^2 B_0}{kT}. \tag{2.3.7}$$

Gemessen wird von den verwendeten Spulen nur die Transversalmagnetisierung

$$M^{(\mathsf{acq})}(t) \overset{\text{o.B.d.A.}}{=} M_-(t) = N\gamma\,\mathsf{tr}\left(\mathcal{I}_-\sigma(t)\right) \overset{\text{Tab. A.1}}{=} -\sqrt{10}\,N\gamma\mathsf{tr}\left(\hat{T}_{1,1}^{\dagger}\sigma(t)\right), \tag{2.3.8}$$

was unter Berücksichtigung der Orthonomalität der Basis (Gleichung $(\mathrm{A}.5.16)$) bedeutet, daß nur Beiträge, die sich in der Dichtematrix auf der oberen Nebendiagonalen befinden, registriert werden können. Insbesondere können Zwei- oder Dreiquantenkohärenzen nicht direkt gemessen werden. Hierbei wurde die Konvention gewählt, daß M_- und damit Kohärenzen der Ordnung $q = +1$ detektiert werden. Andernfalls, mit der Konvention Kohärenzen der Ordnung $q = -1$ zu detektieren, hätten weitere Kohärenzen mit negativer Ordnung im Verlauf der Sequenz relativ gesehen zu -1 eine positive Ordnung, und man müßte immer um die Ecke denken.

Da später die Signalgleichungen der verschiedenen Sequenzen im Superoperator-Formalismus (siehe dazu Anhang A.4) geschrieben werden sollen, muß der Meßprozeß durch einem Bra-Superoperator

$$\langle\mathsf{acq}|\circ = N\gamma\, e^{i\psi}\langle\hat{T}_{1\,-1}|\circ = -N\gamma\, e^{i\psi}\mathsf{tr}\left(\hat{T}_{1,1}^{\dagger}\circ\right) \tag{2.3.9}$$

formuliert werden. Bei dieser Gelegenheit wird auch eine *Receiverphase* ψ eingeführt, mit der der Empfänger das Signal aufnimmt. Die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht läßt sich im Superoperator-Formalismus für $\mathcal{I} = 3/2$ mit Gleichung $(2.3.5)$ durch einen Vektor

$$|\mathsf{eq}\rangle = |\sigma_{\mathsf{eq}}\rangle = \frac{\sqrt{5}\omega_0}{4kT}|10\rangle \tag{2.3.10}$$

ausgedrücken, und die Tatsache, daß im thermischen Gleichgewicht keine Transversalmagnetisierung detektiert werden kann, kommt dann in der Gleichung

$$\langle\mathsf{acq}|\mathsf{eq}\rangle = 0 \tag{2.3.11}$$

zum Ausdruck. Die Anregung des Spin-Systems aus dem thermischen Gleichgewicht zum Zweck der Erzeugung detektierbarer Transversalmagnetisierung wird in Kapitel 3 näher behandelt.

2.4 NMR-Sensitivität

Die Sensitivität eines NMR-Experimentes, die durch das erzielte Signalrausch-Verhältnis gegeben wird, hängt von der in der Empfangspule induzierten Spannung U_{ind} ab. Diese ergibt sich nach dem Faraday'schen Induktionsgesetz aus dem magnetischen Fluß Φ durch die Spule durch

$$U_{\text{ind}} = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} \quad \text{mit } \Phi = \int_S \mathbf{B}\mathrm{d}\mathbf{S}. \tag{2.4.1}$$

Wir interessieren uns hier insbesondere für die Sensitivität in Abhängigkeit von der gemessenen Kernart, die über das gyromagnetische Verhältnis γ und den Spin $\mathcal{I}$ des jeweiligen Kerns eingeht. Wie in [Haa99] gezeigt wird, gilt nämlich $U_{\text{ind}} \propto \gamma M_z^{(\text{eq})}$ und mit Gleichung $(2.3.7)$ folgt daraus für die Sensitivität

$$S \propto U_{\text{ind}} \propto c\gamma^3 \mathcal{I}(\mathcal{I}+1). \tag{2.4.2}$$

Ein Faktor c berücksichtigt dabei die relative Häufigkeit des jeweiligen Kernisotops. Für ^{23}Na gilt $c = 1$, Werte anderer Kerne sind in Tabelle 2.2 eingetragen. Am stärksten ist die Abhängigkeit der Sensitivität vom gyromagnetischen Verhältnis γ, das in der dritten Potenz eingeht. Im Vergleich zu ^{1}H ist das NMR-Signal aller anderen Kerne daher meistens sehr viel geringer (Tabelle 2.2), für ^{23}Na beträgt die Sensitivität etwa nur rund 10% der Sensitivität des ^{1}H-Kernes, und dabei handelt es sich noch um einen vergleichsweise guten Wert, der nur von ^{19}F übertroffen wird. Berücksichtigt man zusätzlich die gegenüber ^{1}H noch einmal um 3 Größenordnungen geringere ^{23}Na-Konzentration *in vivo*, so ist insgesamt das *in vivo* ^{23}Na-Signal um vier Größenordnungen geringer als das *in vivo* ^{1}H-Signal. Einen kleinen Teil dieses Verlustes an Signalrausch-Verhältnis kann man zwar aufgrund der höheren Relaxationsraten bei ^{23}Na (siehe Kapitel 4.3) durch eine größere Anzahl von Signal-Mittlungen in der gleichen Zeit wieder hereinholen, aber dennoch bleibt das schwache Signal eine große Herausforderung. Insbesondere eine hohe Grundmagnetfeldstärke ist bei ^{23}Na-Messungen von Vorteil, da das Signal $S \propto B_0^2$ mit dem Quadrat der Grundfeldstärke anwächst [Haa99]. Allerdings steigt das Rauschen bei hohen Feldstärken linear mit der Feldstärke an, so daß das Signalrausch-Verhältnis insgesamt nur linear mit dem externen B_0-Feld wächst [Haa99].

3 RF-Anregung

3.1 Dynamik im Laborsystem und Übergang in das Wechselwirkungsbild 13
3.2 Hamilton-Operator der RF-Anregung 14
3.3 Kurze RF-Pulse 15
3.4 Anregung des mittleren Überganges 16
3.5 Wirkung eines $180°$-Pulses 16

Im vorherigen Kapitel wurde der Grundzustand für ein Ensemble von Spin-3/2-Kernen in einem äußeren Magnetfeld hergeleitet. Nun sollen dynamische Prozesse untersucht werden. Dazu muß jedoch das Spin-Ensembe im Gleichgewicht zunächst angeregt werden, was durch das pulsförmige Schalten eines zusätzlichen, oszillierenden Magnetfeldes in Transversalrichtung erreicht werden kann. Aufgrund der Übergangsenergien der Zeemann-Kernniveaus, die im Radiowellen-Bereich liegen, werden auch zur Anregung Radiofrequenz (RF)-Felder verwendet. Das System verläßt den Gleichgewichtszustand, kehrt aber nach einer Zeit wieder dorthin zurück. Die Prozesse, die zur Rückkehr in den Gleichgewichtszustand führen, werden als Relaxation bezeichnet und in Kapitel 4 näher beschrieben.

Der Einfachheit halber sollen hier nur nicht-selektive RF-Anregungspulse diskutiert werden, wie sie auch später in der Arbeit Verwendung finden. Außerdem werden nur kurze Pulse betrachtet, bei denen Relaxationseffekte während der Einstrahlung vernachlässigbar bleiben (Kapitel 3.3). Für die Behandlung langer Pulse in Kapitel 4.5 muß dagegen hauptsächlich auf die Literatur verwiesen werden. Falls eine vorhandene makroskopische Anisotropie in der Probe zu einer Quadrupol-Linienaufspaltung führt, kann bei zu langen Pulsen der Effekt auftreten, daß nur der zentrale Übergang angeregt wird (Kapitel 3.4). Andererseits ist die minimale Pulslänge gerade bei Ganzkörperscannern, wie sie auch in der medizinischen Diagnostik Anwendung finden, nach unten hardwareseitig und auch aufgrund von SAR-Grenzen beschränkt. Zu Beginn des Kapitels wird der Hamilton-Operator hergeleitet, der die Anregung durch RF-Pulse beschreibt (Kapitel 3.2), und zwar aus Gründen, die in Kapitel 3.1 näher erläutert werden, in einer Wechselwirkungsdarstellung.

3.1 Dynamik im Laborsystem und Übergang in das Wechselwirkungsbild

Die Dynamik des Spinsystems im Laborsystem wird durch einen Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} \tag{3.1.1}$$

beschrieben, in dem zum Kern-Zeeman-Anteil $\mathcal{H}_0$ (Gleichung $(2.2.8)$), der die Kopplung an das äußere B_0-Feld berücksichtigt, ein allgemeiner Wechselwirkungsanteil $\mathcal{H}_{\text{int}}$ hinzutritt. In diesem sind weitere Wechselwirkungen des Spinsystems zum einen mit der äußeren Umgebung, wie etwa RF-Anregungspulse, aber auch interne Wechselwirkungen, die etwa die Relaxation in den Grundzustand bewirken, zusammengefaßt.

Zunächst soll nur die allgemeine Lösung der Liouville-Gleichung aus Gleichung $(\text{A}.3.7)$

$$\sigma(t) = e^{-i\mathcal{H}t}\,\sigma(0)\,e^{i\mathcal{H}t} \qquad \text{bzw.} \qquad |\sigma(t)\rangle = e^{-i\hat{\hat{\mathcal{H}}}t}|\sigma(0)\rangle \tag{3.1.2}$$

betrachtet werden, und dort speziell nur der Beitrag von $\mathcal{H}_0$. Deshalb wird zunächst angenommen, daß der Anteil von $\mathcal{H}_{\text{int}}$ an der Dynamik bereits gelöst werden konnte. Es soll gelten

$$\sigma_{\text{int}}(t) = e^{-i\mathcal{H}_{\text{int}}t}\,\sigma(0)\,e^{i\mathcal{H}_{\text{int}}t} \tag{3.1.3}$$

mit $\sigma_{\text{int}}(t) = \sum_{k,q} a_{k,q}(t)\,\hat{T}_{k,q}$. Dann bleibt von Gleichung (3.1.2) nur noch

$$\sigma(t) = e^{-i\mathcal{H}_0 t}\,\sigma_{\text{int}}(t)\,e^{i\mathcal{H}_0 t} = \sum_{k,q} a_{k,q}(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t}\,\hat{T}_{k,q}\,e^{i\mathcal{H}_0 t} \tag{3.1.4}$$

übrig, und mit Gleichung (B.2.5) erhält man

$$\sigma(t) = \sum a_{k,q}(t)\,\hat{T}_{k,q}\,e^{-iq\omega_0 t}. \tag{3.1.5}$$

Der spannendere Teil der Dynamik steckt in den – zunächst noch unbekannten – $a_{k,q}(t)$-Koeffizienten, wohingegen der Kern-Zeeman-Hamilton-Operator nur einen trivialen, oszillatorischen Faktor beisteuert. Interessant dabei ist allerdings, daß im Signal Kohärenzen von höherer Ordnung $q > 1$ verglichen mit Einquantenkohärenzen q-mal so viel Phase aufakkumulieren. Diese Eigenschaft kann als zusätzliche Definition von q-Quantenkohärenzen benutzt werden und spielt später eine wichtige Rolle. Das gemessene Signal erhält man, wenn Gleichung (3.1.5) in Gleichung (2.3.8) eingesetzt wird. Nur der Beitrag proportional zu $\hat{T}_{1,1}$ bleibt erhalten und es ergibt sich

$$S \propto a_{1,1}(t) e^{-i\omega_0 t}. \tag{3.1.6}$$

Im Weiteren wird es sich als günstig erweisen, den trivialen Zeemann-Anteil an der Dynamik von den Operatoren abzuziehen, was gleichbedeutend mit dem Übergang in ein Wechselwirkungs- oder Diracbild ist. Operatoren A im Schrödinger-Bild sollen im Wechselwirkungsbild wie in [vdM03a] mit einem zusätzlichen $*$ gekennzeichnet werden und berechnen sich definitionsgemäß nach

$$A^* = e^{i\mathcal{H}_0 t} A e^{-i\mathcal{H}_0 t}. \tag{3.1.7}$$

Der Dichteoperator lautet etwa im Wechselwirkungsbild

$$\sigma^* = e^{i\mathcal{H}_0 t}\sigma e^{-i\mathcal{H}_0 t}, \tag{3.1.8}$$

und für die Liouville-Gleichung

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[\mathcal{H}, \sigma]$$

ergibt sich im Wechselwirkungsbild

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[\mathcal{H}^*_{\text{int}}, \sigma^*], \tag{3.1.9}$$

wie in Anhang B.1 gezeigt wird. Weil die Liouville-Gleichung die Dynamik des Systems komplett beschreibt, ist damit im Wechselwirkungsbild die Abhängigkeit von $\mathcal{H}_0$, wie gewünscht, komplett verschwunden. Dies wird die Berechnungen im weiteren wesentlich vereinfachen. Man kann sich den Übergang in das Wechselwirkungsbild auch bildlich vorstellen als die Wahl eines Bezugsystemsystems, das mit den Kohärenzen mit präzediert, weswegen auch von einem *rotating frame* gesprochen wird.

3.2 Hamilton-Operator der RF-Anregung

Zur Anregung des Systems wird zusätzlich zum äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}_0$, das o.B.d.A. in z-Richtung weist, ein transversal oszillierendes Magnetfeld

$$\mathbf{B}_1 = \cos(\omega_{\text{tr}} t)\, B_1 \hat{\mathbf{e}}_y \tag{3.2.1}$$

in y-Richtung eingestrahlt, dessen Oszillationsfrequenz als Transmitterfrequenz ω_{tr} bezeichnet wird. Der korrespondierende Hamilton-Operator lautet damit unter Berücksichtigung von Gleichung (2.2.8)

$$\mathcal{H}_{\text{RF}} = -\omega_1 \mathcal{I}_y \cos(\omega_{\text{tr}} t) \quad \text{mit } \omega_1 = \gamma B_1. \tag{3.2.2}$$

Weiter umgeformt ergibt sich

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mathsf{RF}} &= -\frac{1}{2}\omega_1\mathcal{I}_y\left(e^{i\omega_{\mathsf{tr}}t}+e^{-i\omega_{\mathsf{tr}}t}\right)\\ &\overset{Gl.(\mathrm{A.5.12})}{=} -i\sqrt{\frac{5}{2}}\frac{1}{2}\omega_1\left(\hat{T}_{1\,-1}+\hat{T}_{1,1}\right)\left(e^{i\omega_{\mathsf{tr}}t}+e^{-i\omega_{\mathsf{tr}}t}\right)\\ &= -i\sqrt{\frac{5}{2}}\frac{1}{2}\omega_1\left(\hat{T}_{1\,-1}e^{i\omega_{\mathsf{tr}}t}+\hat{T}_{1\,-1}e^{-i\omega_{\mathsf{tr}}t}+\hat{T}_{1,1}e^{i\omega_{\mathsf{tr}}t}+\hat{T}_{1,1}e^{-i\omega_{\mathsf{tr}}t}\right)\end{aligned} \tag{3.2.3}$$

Zur Berechnung von $\mathcal{H}^*_{\mathsf{RF}}$ müssen diese Terme nun ins Wechselwirkungsbild übertragen werden. Wie in Anhang B.2 gezeigt wird, transformieren sich die Tensoroperatoren wie

$$T^*_{k,q} = T_{k,q}e^{-qi\omega_0 t} \tag{3.2.4}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung $(3.2.3)$

$$\mathcal{H}^*_{\mathsf{RF}} = -i\sqrt{\frac{5}{2}}\frac{1}{2}\omega_1\left(\hat{T}_{1\,-1}e^{i\Theta t}+\hat{T}_{1\,-1}e^{-i\Omega t}+\hat{T}_{1,1}e^{i\Omega t}+\hat{T}_{1,1}e^{-i\Theta t}\right), \tag{3.2.5}$$

wobei die Differenz aus Transmitter- und Resonanzfrequenz

$$\Omega = \omega_{\mathsf{tr}} - \omega_0 \tag{3.2.6}$$

und die Summe aus Transmitter- und Resonanzfrequenz

$$\Theta = \omega_{\mathsf{tr}} + \omega_0 \tag{3.2.7}$$

eingeführt wurden. Da beide Frequenzen im MHz-Bereich liegen, gilt $\Theta \gg \Omega$, und Terme proportional zu $e^{i\Theta t}$ mitteln sich zeitlich heraus, so daß lediglich

$$\mathcal{H}^*_{\mathsf{RF}} = -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1\left(\hat{T}_{1\,-1}e^{-i\Omega t}+\hat{T}^{i\Omega t}_{1,1}\right) \tag{3.2.8}$$

übrigbleibt. Wenn Transmitter- und Resonanzfrequenz übereinstimmen, das eingestrahlte Feld also *on resonance* ist, was im folgenden immer angenommen werden soll, vereinfacht sich Gleichung $(3.2.8)$ weiter zu

$$\mathcal{H}^*_{\mathsf{RF}} = -i\sqrt{\frac{5}{2}}\omega_1\left(\hat{T}_{1\,-1}+\hat{T}_{1,1}\right) = -\omega_1\mathcal{I}_y. \tag{3.2.9}$$

Im Wechselwirkungsbild verschwindet danach im Resonanzfall ($\Omega = 0$) die Zeitabhängigkeit des Hamilton-Operators.

3.3 Kurze RF-Pulse

Unter der Annahme, daß die Länge τ_p eines RF-Pulses so kurz ist, daß Relaxation während der Anregung vernachlässigbar ist, lautet die zugehörige Liouville-Gleichung im Wechselwirkungsbild

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[\mathcal{H}^*_{\mathsf{RF}},\sigma^*] = i\omega_1[\mathcal{I}_y,\sigma^*]. \tag{3.3.1}$$

Wegen der einfachen Struktur des Hamilton-Operators kommt man noch mit der formalen Lösung der Liouville-Gleichung aus Gleichung $(\mathrm{A}.4.5)$

$$\sigma^* \longrightarrow e^{i\omega_1\tau_p\hat{\hat{\mathcal{I}}}_y}\sigma^* \tag{3.3.2}$$

weiter und sieht, daß die Transformation der Dichtematrix unter Einwirkung des RF-Pulses einer Rotation des Spin-Systems um die y-Achse um den Flipwinkel

$$\theta = \omega_1\tau_p \tag{3.3.3}$$

entspricht. Nun läßt sich das Problem auch sehr einfach auf den allgemeinen Fall von RF-Pulsen, die in beliebiger transversaler Richtung eingestrahlt werden, erweitern. Dazu wird vereinbart, daß vor Einstrahlung des Pulses das System um die z-Achse um eine Phase ϕ auf die y-Achse gedreht und danach um die Phase $-\phi$ wieder zurückgedreht wird. Damit kann ein RF-Puls mit Flipwinkel θ und Phase ϕ unter Berücksichtigung der Definition des Rotations-Superoperators in Gleichung $(\mathrm{A}.4.7)$ letztendlich durch den Superoperator

$$\hat{\hat{P}}(\theta,\phi) = \hat{\hat{D}}(-\phi,\theta,\phi) \tag{3.3.4}$$

ausgedrückt werden. Wird die Dichtematrix wie in Gleichung $(2.1.2)$ in der Basis $|kq\rangle$ der sphärischen Tensoroperatoren entwickelt, dann wirkt mit den Gleichungen $(\mathrm{A}.2.4)$, $(\mathrm{A}.5.2)$ und $(\mathrm{A}.4.7)$ ein RF-Puls auf ein Basiselement wie

$$\hat{\hat{P}}(\theta,\phi)|kq\rangle = \sum_{q'} |kq'\rangle\, \mathscr{D}^k_{q'q}(\theta) = \sum_{q'} |kq'\rangle\, e^{i(q'-q)\phi} d^k_{q'q}(\theta). \tag{3.3.5}$$

Mit einem (kurzen) RF-Puls kann also nur die Ordnung von Kohärenzen verändert werden, wohingegen ihr Rang unverändert bleibt. Diese einfache Regel ist die Folge der Wahl einer sphärisch irreduziblen Basis des Liouville-Raums, bei Wahl etwa von kartesischen anstatt der sphärischen Tensoren würden sich Rang und Ordnung mischen und die resultierenden Terme wären wesentlich komplexer. Die Erzeugung von Kohärenzen mit neuen Ordnungen wird über die reduzierten Wigner-Matrixelemente $d^k_{q'q}(\theta)$, die in Anhang C.3 aufgelistet sind, mit dem Flipwinkel θ gewichtet. In der Herleitung wurde die y-Achse als Referenzachse für die Einstrahlung des RF-Pulses gewählt, was den Vorteil mit sich bringt, daß die resultierenden reduzierten Matrixelemente der Darstellung tabelliert vorliegen. Außerdem sind sie rein reell, und gerade diese Tatsache liegt auch der Definition der Eulerwinkel zugrunde.

3.4 Anregung des mittleren Überganges

Wie in Kapitel 4.4 gezeigt wird, kommt es bei einer eventuell im betrachteten System vorhandenen residualen Quadrupolwechselwirkung zu einer weiteren Linienaufspaltung, die anders als die reine Kern-Zeeman-Auspaltung nicht mehr zu energetisch gleichen Übergängen führt. Die resultierende Abstände in den Resonanzfrequenzen liegen üblicherweise im Kilohertz-Bereich. Falls eine solche Quadrupolaufspaltung vorliegt, wird bei zu langen Pulsen mit zu geringer Bandbreite möglicherweise nur der Zentralübergang angeregt und nicht das komplette ^{23}Na-Signal detektiert, das dann um bis zu 60% reduziert ist. Um mehr als 10 kHz überstreichen zu können, werden bereits Pulse kürzer als 100 μs benötigt, was mit den verwendeten klinischen Ganzkörper-MR-Scannern nicht machbar ist.

3.5 Wirkung eines $180°$-Pulses

Abschließend wird die Wirkung eines Pulses mit einem Flipwinkel von $\theta = 180°$ untersucht. Wie in Kapitel 3.3 hergeleitet, transferiert ein RF-Puls Magnetisierung zwischen verschiedenen Kohärenzordnungen mit einem Wichtungsfaktor, der durch die Wigner-d-Matrixelemente $d^{(k)}_{m'm}(\theta)$ gegeben ist. Für einen Flipwinkel von $\theta = 180°$ verschwinden wegen

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi) = (-1)^{j-m}\delta_{m',-m} \tag{3.5.1}$$

fast alle d-Matrixelemente und nur solche mit $m' = -m$ bleiben erhalten. Gleichung $(3.5.1)$ wird in Anhang B.3 bewiesen. Ein π-Puls angewendet auf eine Kohärenz $|kq\rangle$ ergibt daher

$$\hat{\hat{P}}(\pi,\phi)|kq\rangle = \sum_{q'} |kq'\rangle e^{i(q'-q)\phi}(-1)^{k-q}\delta_{q',-q} = |k\text{-}q\rangle(-1)^{k-q}e^{-2iq\phi}, \tag{3.5.2}$$

was bedeutet, daß mit einem π-Puls alle Kohärenzordnungen negiert werden können. Dieser Effekt wird ausgenutzt, um relative Phasen zwischen Signalbeiträgen, wie sie aufgrund von B_0-Inhomogenitäten entstehen, zu refokussieren (siehe Kapitel 9.1).

4 Relaxation

4.1 Kern-Elektron-Wechselwirkung . . . 17
4.2 Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung . . . 19
4.3 Thermische Relaxation in isotroper Umgebung . . . 22
4.4 Thermische Relaxation in anisotroper Umgebung . . . 26
4.5 Relaxation während der Anwendung langer RF-Pulse . . . 30
4.6 Relaxations-Superoperator . . . 31
4.7 Quantenmechanische Behandlung des Relaxationsproblems . . . 31

Relaxation bezeichnet die Rückkehr des Spin-Ensembles aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand $|\mathrm{eq}\rangle$ im thermischen Gleichgewicht. Ursächlich dafür ist die Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung, und zwar hauptsächlich mit den Hüllenelektronen (Kapitel 4.1). Für Kerne mit Spin $\mathcal{I} \geq 1$ ist die elektrische Quadrupolwechselwirkung (Kapitel 4.2) dominant. Sie ist wesentlich stärker als die magnetische Dipolkopplung bei Spin-1/2-Kernen, weswegen die Relaxationszeiten bei ^{23}Na um ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als etwa bei ^{1}H [Ber73]. Grundsätzlich müssen zwei Arten der Quadrupolwechselwirkung unterschieden werden, die sich auf unterschiedlichen Zeitskalen abspielen. Die fluktuierende Quadrupolwechselwirkung bewirkt lokal, auf mikroskopischer Ebene Relaxation in den Grundzustand (Kapitel 4.3), mittelt sich auf makroskopischer Ebene jedoch zeitlich weg. Nur wenn in der Probe eine Anisotropie, also eine Vorzugsrichtung, vorliegt, existiert auch auf makroskopischer Ebene eine statische Quadrupolwechselwirkung, die zusätzlich einen starken Einfluß auf die Relaxationscharakteristik ausübt (Kapitel 4.4). Die folgende Ausführung ist zunächst wieder allgemein für jeden Kern mit $\mathcal{I} = 3/2$ gültig und orientiert sich an den Darstellungen in [Abr83], [vdM03a], [Tan05a] und [Jer05]. Dabei wird ein semiklassischer Ansatz gewählt, in dem nur der Kern quantenmechanisch, die Umgebung aber klassisch beschrieben wird. Einige sich daraus ergebende Defekte der Theorie, die nur durch eine vollständig quantenmechanische Behandlung des Problems behoben werden können, sind in Kapitel 4.7 erwähnt.

4.1 Kern-Elektron-Wechselwirkung

Wenn der Kern und die Hüllenelektronen zunächst wie in der klassischen Elektrodynamik durch zwei Ladungsverteilungen ρ_n und ρ_e beschrieben werden, ist ihre elektrostatische Wechselwirkungsenergie durch

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \mathrm{d}r_e \mathrm{d}r_n \frac{\rho_e(\mathbf{r}_e)\rho_n(\mathbf{r}_n)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} \tag{4.1.1}$$

gegeben. Es gibt nun zwei Vorgehensweisen. Man kann direkt ein von der Elektronenwolke erzeugtes Potential

$$V(\mathbf{r}_e) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \mathrm{d}r_e \frac{\rho_e(\mathbf{r}_e)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} \tag{4.1.2}$$

einführen und die Wechselwirkungsenergie

$$W = \int \mathrm{d}r_n \rho_n(\mathbf{r}_n) V(\mathbf{r}_n) \tag{4.1.3}$$

in einer Taylor-Reihe entwickeln:

$$W = \Phi(0) \int \mathrm{d}r_n \rho_n(\mathbf{r}_n) + \sum_{k=1}^{3} \left.\frac{\partial V}{\partial x_k}\right|_0 \int \mathrm{d}r_n x_k \rho_n(\mathbf{r}_n) + \sum_{j,k=1}^{3} \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k}\right|_0 \int \mathrm{d}r_n x_j x_k \rho_n(\mathbf{r}_n) + \ldots \tag{4.1.4}$$

Der zweite Weg, der hier weiterverfolgt werden soll, entwickelt Gleichung $(4.1.1)$ nach sphärischen Kugelfunktionen,

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_n, \phi_n) Y_{l,m}(\theta_e, \phi_e), \tag{4.1.5}$$

wobei $r_<$ und $r_>$ für den kleineren bzw. den größeren der Werte von r_e bzw r_n stehen, und θ_e, ϕ_e und θ_n, ϕ_n die sphärischen Winkel-Koordinaten für Elektronen und Kern bezeichnen. Da die Größenskala, die den Kern beschreibt, kleiner als die Größenskala der Atomhülle ist, wenn die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Kern vernachlässigt wird, kann sicherlich $r_n = r_<$ und $r_e = r_>$ angenommen werden. Damit läßt sich die elektrostatische Wechselwirkung aus Gleichung $(4.1.3)$

$$W = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} A_{l,m} B_{l,m}^*, \tag{4.1.6}$$

in zwei Anteile aufspalten, wobei

$$A_{l,m} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \mathrm{d}r_n \rho_n(\mathbf{r}_n) r_n^l Y_{l,m}(\theta_n, \phi_n) \tag{4.1.7}$$

den Kernanteil darstellt und

$$B_{l,m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \mathrm{d}r_e \rho_e(\mathbf{r}_e) r_e^{-l-1} Y_{l,m}(\theta_e, \phi_e) \tag{4.1.8}$$

den Anteil der Elektronen an der Wechselwirkungsenergie. Die klassische Ladungsdichte des Kerns

$$\rho_n(\mathbf{r_n}) = \sum_{j=1}^{Z} e\delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n,j}) \tag{4.1.9}$$

wird durch die Z Protonen erzeugt, die sich an den Orten $\mathbf{r}_{n,j}$ befinden. Die Ladungsdichte der Elektronen $\rho_e(\mathbf{r}_e)$ wird ganz analog angegeben. Damit lassen sich die Integrale ausführen und man erhält

$$A_{l,m} = e\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{j=1}^{Z} r_j^l Y_{l,m}(\theta_j, \phi_j) \tag{4.1.10}$$

$$B_{l,m} = -e\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{j=1}^{Z} r_j^{-l-1} Y_{l,m}(\theta_j, \phi_j). \tag{4.1.11}$$

Über das Korrespondenzprinzip wird nun der Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung vollzogen. Dabei werden r_j und $Y_{l,m}(\theta_j, \phi_j)$ im folgenden als Operatoren verstanden, womit sich $A_{l,m}$ und $B_{l,m}$ als sphärische Tensoroperatoren darstellen. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie wird dann durch den Erwartungswert zum Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} A_{l,m} B_{l,m}^\dagger = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m A_{l,m} B_{l,-m} \tag{4.1.12}$$

gegeben.

Bei einer Inversion P des Koordinatensystems

$$(r, \theta, \phi) \xrightarrow{P} (r, \pi - \theta, \pi + \phi) \tag{4.1.13}$$

transformieren die Kugelflächenfunktionen wie

$$Y(\pi - \theta, \pi + \phi) \xrightarrow{P} (-1)^l Y(\theta, \phi). \tag{4.1.14}$$

Unter der Anname, daß die stationären Kernzustände eine definierte Parität haben, sich unter einer Inversion des Koordinatensystems also nicht ändern, können nur Zustände mit geraden Werten für l existieren. Insbesondere weisen

die Kerne daher kein elektrisches Dipolmoment auf und können nicht mit äußeren homogenen elektrischen Dipol-Feldern in Wechselwirkung treten. Der konstante Term $A_{0,0}B_{0,0}$ für $l = 0$ führt lediglich zu einer Verschiebung der Energieniveaus. Die nächsthöheren Zustände sind $l = 2, 4, 6, \ldots$, wobei die Reihe wegen des Faktors r_n^l/r_e^{l+1} im Nenner und $r_n \ll r_e$ sehr schnell konvergiert, so daß schon der Hexadecapol-Term ($l = 4$) praktisch keine Rolle mehr spielt. Zudem bricht die Reihe auch je nach Spinquantenzahl früher ab. Nach dem Wigner-Eckart-Theorem (Gleichung $(\mathrm{A}.5.18)$) sind nämlich die Matrixelemente der sphärischen Tensoroperatoren durch

$$\langle \mathcal{I}' M' | A_{l,m} | \mathcal{I} M \rangle = \langle \mathcal{I}'\, M' | \mathcal{I}\, l\, M\, m \rangle \langle \mathcal{I}' || A_l || \mathcal{I} \rangle \tag{4.1.15}$$

gegeben, wobei die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle \mathcal{I}'\, M' | \mathcal{I}\, l\, M\, m \rangle$ nur dann nicht verschwinden, wenn nach der Dreiecksregel

$$|\mathcal{I} - \mathcal{I}'| \leq l \leq \mathcal{I} + \mathcal{I}' \tag{4.1.16}$$

erfüllt ist. Daher können allein aus geometrischen Gründen nur Terme $l \leq 2\mathcal{I}$ in der Reihe vorkommen. Ein Quadrupolmoment ist daher nur für Kerne mit $\mathcal{I} \geq 1$, ein Hexadekapol-Moment nur für Kerne mit $\mathcal{I} \geq 2$ gegeben.

4.2 Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung

Wenn ausschließlich der Quadrupolterm in der Reihenentwicklung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie berücksichtigt wird (was für einen Spin-3/2-Kern sogar exakt ist) lautet der Hamilton-Operator der Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{m=-2}^{2} A_{2,m} B_{2,m}^{\dagger} = \sum_{m=-2}^{2} (-1)^m A_{2,m} B_{2,-m}. \tag{4.2.1}$$

Mit den in Anhang C.6 angegeben Kugelflächenfunktionen $Y_{2,m}$ zweiter Ordnung und den Gleichungen $(4.1.10)$ und $(4.1.11)$ lauten die einzelnen Komponenten

$$A_{2,0} = \frac{1}{2} e \sum_j \left(3z_j^2 - r_j^2\right) \tag{4.2.2}$$

$$A_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} e \sum_j z_j \left(x_j \pm i y_j\right) \tag{4.2.3}$$

$$A_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}} e \sum_j \left(x_j \pm i y_j\right)^2 \tag{4.2.4}$$

bzw.

$$B_{2,0} = \frac{1}{2} \frac{(-e)}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \frac{1}{r_j^5} \left(3z_j^2 - r_j^2\right) \tag{4.2.5}$$

$$B_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{(-e)}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \frac{1}{r_j^5} z_j \left(x_j \pm i y_j\right) \tag{4.2.6}$$

$$B_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{(-e)}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \frac{1}{r_j^5} \left(x_j \pm y_j\right)^2. \tag{4.2.7}$$

Diese werden nun getrennt analysiert. Für den Kernanteil der Wechselwirkung kann nur ein empirischer Ansatz gewählt werden. Dazu wird ein Kernquadrupolmoment

$$eQ = e\langle \mathcal{I}\mathcal{I} | \sum_j \left(3z_j^2 - r_j^2\right) | \mathcal{I}\mathcal{I} \rangle = 2\langle \mathcal{I}\mathcal{I} | A_{2,0} | \mathcal{I}\mathcal{I} \rangle \tag{4.2.8}$$

definiert, das normalerweise experimentell bestimmt wird. Weil die Komponenten $A_{2,m}$ (und $B_{2,m}$) die Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung enthalten, transformieren sie unter Rotation des Systems wie sphärische Tensoroperatoren vom Rang 2. Nach dem Wigner-Eckart-Theorem steckt die q-Abhängigkeit der sphärischen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ allein in den Clebsch-Gordan-Koeffizienten (Gleichung $(\mathrm{A}.5.18)$). Im Umkehrschluß unterscheiden sich Tensoren gleichen Ran-

ges nur durch einen konstanten Faktor voneinander. Um den Kernanteil des Hamilton-Operators $\mathcal{H}_{\text{int}}$ in sphärischen Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ auszudrücken, wird daher mit einem zusätzlichem Proportionalitätsfaktor χ angesetzt

$$A_{2,m} = \chi \hat{T}_{2,m}. \tag{4.2.9}$$

Der Proportionalitätsfaktor wird üblicherweise durch die Bedingung festgelegt, daß A_{20} im Zustand $|\mathcal{I}\mathcal{I}\rangle$ den gleichen Erwartungswert haben soll wie $T_{2,0}$, d. h.

$$eQ = 2\langle \mathcal{I}\mathcal{I}|A_{2,0}|\mathcal{I}\mathcal{I}\rangle = 2\chi\langle \mathcal{I}\mathcal{I}|\hat{T}_{2,0}|\mathcal{I}\mathcal{I}\rangle = 2\chi\langle \mathcal{I}\mathcal{I}|\frac{1}{6}\left(3\mathcal{I}_z^2 - \mathcal{I}(\mathcal{I}+1)\right)|\mathcal{I}\mathcal{I}\rangle \tag{4.2.10}$$

und damit

$$\chi = \frac{3eQ}{\mathcal{I}(2\mathcal{I}-1)} \overset{\mathcal{I}=3/2}{=} eQ. \tag{4.2.11}$$

Somit ergibt sich schließlich unter Berücksichtigung von Tabelle A.1 für die A_{kq}-Koeffizienten, die den Kernanteil an der Wechselwirkung beschreiben,

$$A_{2,0} = eQ\hat{T}_{2,0} = \frac{eQ}{6}\left(3\mathcal{I}_z^2 - I(I+1)\right) \tag{4.2.12}$$

$$A_{2,\pm1} = eQ\hat{T}_{2,\pm1} = \mp\frac{1}{2\sqrt{6}}eQ(\mathcal{I}_z\mathcal{I}_\pm + \mathcal{I}_\pm\mathcal{I}_z) \tag{4.2.13}$$

$$A_{2,\pm2} = eQ\hat{T}_{2,\pm2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}eQ\,\mathcal{I}_\pm^2. \tag{4.2.14}$$

Wenden wir uns nun wieder dem elektronischen Anteil an der Wechselwirkung zu. Die Hüllenelektronen erzeugen ein elektrisches Potential

$$V(\mathbf{r}) = \frac{(-e)}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}. \tag{4.2.15}$$

Damit ergibt sich aus den Gleichungen $(4.2.5)$ bis $(4.2.7)$

$$B_{2,0} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_{r=0} = \frac{1}{2}V_{zz}\Big|_{r=0} \tag{4.2.16}$$

$$B_{2,\pm1} = \mp\frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x\partial z} \pm i\frac{\partial^2 V}{\partial y\partial z}\right)_{r=0} = \mp\frac{1}{\sqrt{6}}(V_{xz} \pm iV_{yz})\Big|_{r=0} \tag{4.2.17}$$

$$B_{2,\pm2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \pm 2i\frac{\partial^2 V}{\partial x\partial y}\right)_{r=0} = \frac{1}{2\sqrt{6}}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy})\Big|_{r=0}, \tag{4.2.18}$$

wobei die Ableitungen des Potentials am Ort des Kernes (bei $r = 0$) vorzunehmen sind. Der spurlose, symmetrische Tensoroperator

$$V_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \tag{4.2.19}$$

wird als Elektrischer-Feldgradienten (EFG)-Tensor bezeichnet. Damit bestimmt sich die Stärke der elektrische Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem Kernspin und seiner Umgebung durch den Wert des EFG-Tensors am Ort des Kerns bei $r = 0$.

Im weiteren soll diese Wechselwirkung nun in zwei Anteile aufgespalten werden, einen statischen, der auf einer makroskopischen Zeitskala höchstens schwach fluktuiert, und einen rasch fluktuierenden, der nur auf mikroskopischer Ebene, lokal, eine Rolle spielt und sich auf makroskopischer Ebene zeitlich wegmittelt.

4.2.1 Statische Quadrupolwechselwirkung

Zunächst wird der statische, makroskopische Anteil der elektrischen Quadrupolwechselwirkung betrachtet, der sich auch mit der ständigen Bewegung der Teilchen in der Flüssigkeit *nicht* zeitlich wegmittelt. Ein Hauptachsensystem

kann gefunden werden, in dem der EFG-Tensor diagonal ist und die Außerdiagonalelemente verschwinden, d.h. $V_{xy} = V_{xz} = V_{yz} = 0$. Nach allgemeiner Konvention werden die nichtverschwindenden Diagonal-Komponenten dann so angeordnet, daß

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \tag{4.2.20}$$

gilt. Weiterhin werden das Feldgradientenmoment

$$eq = V_{zz} \tag{4.2.21}$$

und ein Asymmetrieparameter

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz} \tag{4.2.22}$$

mit $0 \leq \eta \leq 1$ eingeführt. Damit erhält man schließlich im Hauptachsensystem des EFG-Tensors für die B_{kq}-Koeffizienten, die den elektronischen Anteil an der Quadrupol-Wechselwirkung beschreiben,

$$B_{2,0} = \frac{1}{2}eq \tag{4.2.23}$$

$$B_{2,\pm1} = 0 \tag{4.2.24}$$

$$B_{2,\pm2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}eq\eta. \tag{4.2.25}$$

Jetzt kann endlich der Hamilton-Operator der statischen Quadrupolwechselwirkung berechnet werden. Aus den Gleichungen $(4.2.1)$, $(4.2.12)$ bis $(4.2.14)$ und $(4.2.23)$ bis $(4.2.25)$ ergibt sich, wiederum im Hauptachsensystem des EFG-Tensors,

$$\mathcal{H}_{\mathsf{QS}}^{(0)} = \omega_Q^{(0)} \left(\hat{T}_{2,0} + \frac{\eta}{\sqrt{6}} \left(\hat{T}_{2,-2} + \hat{T}_{2,2} \right) \right) \tag{4.2.26}$$

mit

$$\omega_Q^{(0)} = \frac{3e^2qQ}{2\mathcal{I}(2\mathcal{I}-1)} \overset{I=3/2}{=} \frac{1}{2}e^2qQ. \tag{4.2.27}$$

Oft weist der elektrische Feldgradient am Ort des Kerns eine axiale Symmetrie ($V_{xx} = V_{yy}$) auf. Ist dies der Fall verschwindet der Asymmetrieparameter η und der Feldgradient hängt nur noch von V_{zz} ab. Übrig bleibt

$$\mathcal{H}_{\mathsf{QS}}^{(0)} = \omega_Q^{(0)} \hat{T}_{2,0}. \tag{4.2.28}$$

Allerdings gilt diese Beziehung nur, wenn die z-Achse des Hauptachsensystems des EFG-Tensors mit der z-Achse des äußeren Bezugssystems, also der Richtung des $\mathbf{B}_0$-Feldes zusammenfällt. Andernfalls muß der $\hat{T}_{2,0}$-Tensor noch in das lokale Hauptachsensystem transformiert werden, wobei ein zusätzlicher Faktor $d_{00}^{(2)}(\vartheta)$ hinzukommt. ϑ bezeichnet dabei den Winkel zwischen der z-Richtung des Hauptachsensystems des EFG-Tensors und der $\mathbf{B}_0$-Richtung. Mit Gleichung $(\mathrm{C}.3.5)$ erhält man für den lokalen Wechselwirkungsparameter

$$\omega_Q = \omega_Q^{(0)} d_{00}^{(2)}(\vartheta) = \omega_Q^{(0)} \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2}. \tag{4.2.29}$$

Je nach dem betrachteten System werden sowohl das Feldgradientenmoment eq als auch der Winkel ϑ aufgrund der molekularen Bewegung unterschiedlich stark fluktuieren, weswegen ein effektiver, zeitlich gemittelter Wert von

$$\overline{\omega_Q} = \frac{e^2Q}{4}\overline{q\left(3\cos^2\vartheta - 1\right)} \tag{4.2.30}$$

angesetzt werden muß. Für $\overline{\omega_Q} \neq 0$ liegt eine statische, makroskopische oder residuale Quadrupolwechselwirkung vor, im Laborsystem beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\mathsf{QS}} = \overline{\omega_Q}\,\hat{T}_{2,0} = \frac{1}{6}\,\overline{\omega_Q}\left(3\mathcal{I}_z^2 - \mathcal{I}(\mathcal{I}+1)\right). \tag{4.2.31}$$

Im Wechselwirkungsbild gilt mit den Gleichungen (B.2.5) und (C.2.1)

$$\mathcal{H}^*_{\mathsf{QS}} = \overline{\omega_Q}\, e^{i\mathcal{H}_0}\hat{T}_{2,0}e^{-i\mathcal{H}_0} = \overline{\omega_Q}\,\hat{T}_{2,0} = \mathcal{H}_{\mathsf{QS}}. \tag{4.2.32}$$

4.2.2 Fluktuierende Quadrupolwechselwirkung

Der zweite Anteil der elektrischen Quadrupol-Wechselwirkung wird durch rasche Fluktuationen des EFG-Tensors verursacht, die zur Relaxation des Spinsystems in den Grundzustand führen, sich auf makroskopischer Ebene allerdings zeitlich wegmitteln. Gibt es in der Probe keine Vorzugsrichtung, also keinen makroskopischen Bereich, in dem ein konstanter Winkel ϑ zwischen Hauptachsensystem des EFG-Tensors und dem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}_0$ vorherrschen würde, kommt es lokal zu einer statistischen Gleichverteilung der Werte von ϑ, so daß sich, über alle Raumrichtungen gemittelt, die Beiträge zu

$$\overline{\omega_Q} = \frac{1}{4}e^2Qq\int \sin\vartheta \mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\phi\left(3\cos^2\vartheta - 1\right) = 0. \tag{4.2.33}$$

gegenseitig wegheben. In der Folge existiert keine statische Quadrupolwechselwirkung ($\mathcal{H}_{\mathsf{QS}} = 0$). Nichtdestotrotz verschwindet ω_Q nur makroskopisch im zeitlichen Mittel, ist aber aufgrund schneller Fluktuationen des EFG-Tensors wegen der Bewegung der Teilchen in der Flüssigkeit [Woe01] instantan durchaus von 0 verschieden und lokal wirksam. Dieser mikroskopische Anteil der Quadrupolwechselwirkung wird daher auch als fluktuierende Quadrupolwechselwirkung bezeichnet.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung wird ebenfalls der Hamilton-Operator aus Gleichung (4.2.1) verwendet. Der Kernanteil des Operators kann genauso wie bei der Diskussion des statischen Anteils der Wechselwirkung quantenmechanisch über sphärische Tensoroperatoren ausgedrückt werden ($A_{2,m} \propto \hat{T}_{2,m}$). Für den Umgebungsanteil des Operators müssen allerdings nun die raschen Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten modelliert werden, wobei die genaue quantenmechanische Behandlung des Problems wegen der extrem vielen Freiheitsgrade kompliziert ist. Deshalb wird oft ein semiklassischer Ansatz gewählt, in dem zwar die Kerneigenschaften quantenmechanisch, die Fluktuationen der Umgebung hingegen klassisch ganz allgemein als Zufallsfunktionen beschrieben werden. Statt B_{lm} soll nun lediglich $F_{lm}(t)$ geschrieben werden, um den Charakter einer zeitabhängigen Fluktuation des Feldgradienten anzudeuten. Zum Schluß muß man den Hamilton-Operator noch in das Wechselwirkungsbild (siehe Kapitel 3.1) transformieren, wobei zum wiederholten Mal Gleichung (B.2.5) Anwendung findet. Es ergibt sich:

$$\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t) = \omega_Q \sum_{m=-2}^{2}(-1)^m\hat{T}_{2,m}e^{-mi\omega_0 t}F_{2,-m}(t). \tag{4.2.34}$$

Die Kopplungskonstante $\omega_Q = e^2Qq/2$ beinhaltet sowohl das Quadrupolmoment des Kerns als auch das Feldgradientenmoment.

4.3 Thermische Relaxation in isotroper Umgebung

Zur Vereinfachung der weiteren Diskussion soll angenommen werden, daß die Pulse so kurz sind, daß während ihrer Anwendung die Relaxation in den thermischen Gleichgewichtszustand vernachlässigbar bleibt. Außerdem wird hier zunächst nur der Fall betrachtet, daß in der Probe keine makroskopische Anisotropie (d.h. also $\overline{\omega_Q} = 0$) vorherrscht, der umgekehrte Fall mit Anisotropie findet sich in Kapitel 4.4. Wenn dies alles der Fall ist, wird der Gesamt-Hamiltonoperator ausschließlich durch die fluktuierende Quadrupolwechselwirkung gegeben. Da die Störungsreihe aufgrund der Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung rasch abbricht, wird hier zur Lösung der Liouvillegleichung

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}, \sigma^*]$$

ein iterativer Ansatz

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}, \sigma^*(0)] - \int_0^t \mathrm{d}\tau[\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t), [\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t-\tau), \sigma^*(0)]] \tag{4.3.1}$$

gewählt, der bis zur ersten Ordnung ausgeführt wird. Aufgrund der zufälligen Fluktuationen $F_{2m}(t)$ des EFG-Tensors müssen die betrachteten Größen jedoch als Zufallsfunktionen angesehen werden, weswegen von beiden Seiten von Gleichung $(4.3.1)$ ein Ensemblemittelwert zu berechnen ist. Wie bereits erwähnt, mitteln sich die Fluktuationen zeitlich heraus, so daß $\overline{\mathcal{H}_{\mathsf{QF}}(t)} = 0$ gilt. Außerdem wird angenommen (und in [Abr83] näher begründet), daß Korrelationen zwischen $\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t)$ und $\sigma^*(0)$ vernachlässigbar sind und beide Größen unabhängig voneinander gemittelt werden können (damit fällt der erste Term in Gleichung $(4.3.1)$ weg), sowie daß dann auf der rechten Seite von Gleichung $(4.3.1)$ $\sigma^*(0)$ durch $\sigma^*(t)$ ersetzt werden kann, und daß die obere Grenze des Integrals auf ∞ ausgeweitet werden darf. Mit diesen Näherungen ergibt sich, wenn statt $\overline{\sigma^*}$ weiter σ^* geschrieben wird,

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\int_0^\infty \mathrm{d}\tau \overline{[\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t), [\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t-\tau), \sigma^*(t)]]}. \tag{4.3.2}$$

Wird nun $\mathcal{H}^*_{\mathsf{QF}}(t)$ aus Gleichung $(4.2.34)$ eingesetzt, erhält man

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma^*}{dt} &= -\omega_Q^2 \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \overline{[\sum_m F_{2,-m}(t) e^{im\omega_0 t}\hat{T}_{2,m}, [\sum_{m'} F_{2,-m'}(t-\tau) e^{im'\omega_0(t-\tau)}\hat{T}_{2,m'}, \sigma^*]]} \\ &= -\omega_Q^2 \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \overline{\sum_{m,m'} e^{i(m+m')\omega_0 t}[\hat{T}_{2,m}, [\hat{T}_{2,m'}, \sigma^*]] F_{2,-m}(t) F_{2,-m'}(t-\tau) e^{-im'\omega_0\tau}}.\end{aligned} \tag{4.3.3}$$

Da die Zeit- bzw. Ensemblemittelung über Zeitskalen stattfindet, die sehr viel größer sind als $1/\omega_0$ mitteln sich alle Terme mit $m' \neq -m$ zeitlich weg, so daß schlußendlich

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -\sum_{m=-2}^{2} [\hat{T}_{2,m}, [\hat{T}^\dagger_{2,m}, \sigma^*]] \left(J_m(m\omega_0) + iK_m(m\omega_0)\right) \tag{4.3.4}$$

übrigbleibt. Dabei wurden die *Spektralen Dichten*

$$J_m(\omega) = \omega_Q^2 \,\mathsf{Re} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \overline{F^*_{2,m}(t) F_{2,m}(t-\tau)} e^{i\omega\tau} \quad \text{und} \tag{4.3.5}$$

$$K_m(\omega) = \omega_Q^2 \,\mathsf{Im} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \overline{F^*_{2,m}(t) F_{2,m}(t-\tau)} e^{i\omega\tau} \tag{4.3.6}$$

eingeführt, die sich als die Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktion der EFG-Fluktuationen darstellen. Sie geben an, bei welchen Frequenzen ω die Quadrupol-Relaxation besonders wirkungsvoll ist. Dabei ist zu bemerken, daß sich wegen der Transformation in das Wechselwirkungsbild alle Frequenzen auf die Larmorfrequenz ω_0 beziehen, $\omega = 0$ im *rotating frame* bedeutet also $\omega = \omega_0$ im Laborsystem. Oftmals wird für die Autokorrelation der EFG-Fluktuationen eine exponentiell abfallende Korrelationsfunktion mit Korrelationszeit τ_c angenommen. In diesem Fall ergibt sich mit Gleichung $(\mathrm{B}.14.5)$ für die spektralen Dichten

$$J_m(\omega) = \omega_Q^2 \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \qquad \text{und} \qquad K_m(\omega) = \omega\tau J_m(\omega). \tag{4.3.7}$$

Der Imaginärteil $K_m(\omega)$ führt zu einem kleinen Frequenzshift, der jedoch zu klein ist, um experimentell beobachtet zu werden und deshalb meistens vernachlässigt wird [vdM03a][1]. Der Realteil $J_m(\omega)$ beschreibt eine Lorentzfunktion mit Maximum bei $\omega = 0$, deren Breite proportional zur Korrelationszeit ist. Folglich ist die Relaxation am effektivsten, wenn die Fluktuationen der Umgebung frequenzmäßig nahe bei der Larmorfrequenz ω_0 liegen.

In Flüssigkeiten und Lösungen (und somit auch in biologischen Systemen) können unabhängige Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen einen Verlust an Korrelation verursachen. Dies kann beispielsweise durch Annahme einer multiexponentielle Korrelationsfunktion berücksichtigt werden. In diesem Fall würden sich die spektralen Dichten als Summen von Lorentz-Termen schreiben [Eng84].

Im nächsten Schritt wird die Dichtematrix σ^* nach Gleichung $(2.1.2)$ ebenfalls in der Basis der sphärischen Tensoroperatoren entwickelt. Gleichung $(4.3.4)$ ergibt dann ein System von $(2\mathcal{I}+1)^2$ gekoppelten, linearen Differentialglei-

[1] Van der Maarel führt hier noch einen zusätzlichen Vorfaktor $\pi^2/10$ in Gleichung (4.3.7) auf (dieser ist fast 1).

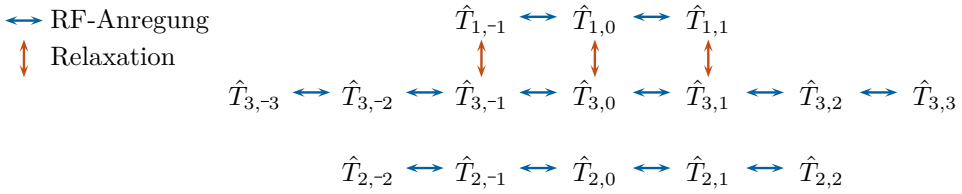


Abbildung 4.1: Transformationen der sphärischen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ bei RF-Anregung und Relaxation für den Fall einer isotropen Umgebung.

chungen. Allerdings entkoppeln aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Doppelkommutators solche Differentialgleichungen, die unterschiedliche Kohärenzordnungen repräsentieren. Andersherum ausgedrückt ist die Kohärenzordnung bei der Relaxation eine Erhaltungsgröße, wohingegen sich der Rang der Kohärenz ändern kann. Interessanterweise ist das genau umgekehrt zur RF-Anregung, die den Rang erhält und die Kohärenzordnung verändert (vgl. Kapitel 3.3). Sobald jedoch Relaxation während der Anwendung der RF-Pulse nicht mehr vernachlässigbar ist, mischen Relaxation und RF-Puls sowohl die Ordnung als auch den Rang der Kohärenzen [Cam90]. Eine weitere Symmetrieeigenschaft des Doppelkommutators führt dazu, daß Tensoroperatoren mit ungeradem Rang von Tensoroperatoren mit geradem Rang entkoppelt werden [vdM03a]. Da die Dichtematrix zu Beginn im thermischen Gleichgewicht eine ungeraden Rang aufweist, kann danach eine Rang-2-Kohärenz nicht durch Relaxation erzeugt werden. Dies gilt allerdings nur bei isotroper Umgebung (vgl. Kapitel 4.4). In Abbildung 4.1 sind die geschilderten Zusammenhänge verdeutlicht.

4.3.1 Relaxation von Nullquantenkohärenzen

Die Lösung der Liouville-Gleichung wurde auf die Berechnung von Doppelkommutatoren von Sphärischen Tensoroperatoren zurückgeführt. Zunächst soll die Relaxation von Nullquantenkohärenzen betrachtet werden. Wie in Abschnitt B.5 gezeigt wird, erhält man aus Gleichung (4.3.4)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} = -M_0\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M_0 = \begin{pmatrix}\frac{2}{5}J_1+\frac{8}{5}J_2 & \frac{4}{5}(J_1-J_2)\\ \frac{4}{5}(J_1-J_2) & \frac{8}{5}J_1+\frac{2}{5}J_2\end{pmatrix}. \tag{4.3.8}$$

Die formale Lösung dieser zwei gekoppelten Differentialgleichungen in der üblichen Pfeilnotation geschrieben lautet

$$\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} \longrightarrow e^{-M_0 t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix}. \tag{4.3.9}$$

Da Matrizen fast immer schwer zu exponieren sind, wird die Diagonalmatrix

$$\Lambda_0 = S_0^{-1} M_0 S_0 = \mathrm{diag}(R_1^{(0)}, R_2^{(0)}) \tag{4.3.10}$$

gebildet, mit der sich die Lösung wie in Anhang B.4 gezeigt wird als

$$\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} \longrightarrow e^{-S_0\Lambda_0 S_0^{-1} t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} = S_0 e^{-\Lambda_0 t} S_0^{-1}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} \tag{4.3.11}$$

schreiben läßt. Ganz allgemein setzt sich die Lösung von Gleichung (4.3.4) strukturell aus einer Summe von Exponentialtermen zusammen, wobei die Anzahl der Summanden davon abhängt, wieviele Gleichungen gekoppelt sind. Die Relaxationsraten werden dann allgemein durch die Eigenwerte der Kopplungsmatrix, die Wichtungsfaktoren der einzelnen Summanden durch ihre Eigenvektoren bestimmt. Bei Nullquantenkohärenzen sind Kohärenzen mit Rang 1 und Rang 3 gekoppelt, diese relaxieren daher biexponentiell für den Fall eines Spin-3/2-Kernes in isotroper Umgebung. Die Eigenwerte von M_0 aus Gleichung (4.3.8) lauten

$$R_1^{(0)} = 2J_1 = \left(T_1^{(0)}\right)^{-1} \qquad R_2^{(0)} = 2J_2 = \left(T_2^{(0)}\right)^{-1} \tag{4.3.12}$$

und die Transformationsmatrix berechnet sich zu

$$\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix}f_{11}^{(0)} & f_{13}^{(0)}\\ f_{31}^{(0)} & f_{33}^{(0)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,0}\\ \hat{T}_{3,0}\end{pmatrix} \tag{4.3.13}$$

mit

$$f_{11}^{(0)}(t) = \frac{1}{5}\left(e^{-R_1^{(0)}t} + 4\,e^{-R_2^{(0)}t}\right) \tag{4.3.14}$$

$$f_{33}^{(0)}(t) = \frac{1}{5}\left(4\,e^{-R_1^{(0)}t} + e^{-R_2^{(0)}t}\right) \tag{4.3.15}$$

$$f_{31}^{(0)}(t) = f_{13}^{(0)}(t) = \frac{2}{5}\left(e^{-R_1^{(0)}t} - e^{-R_2^{(0)}t}\right). \tag{4.3.16}$$

Für $f_{11}^{(0)}(t)$ trägt die kurze Komponente $R_1^{(0)}$ 20% zum Signal bei und die lange Komponente $R_2^{(0)}$ 80%, bei $f_{31}^{(0)}(t)$ geben beide Komponenten denselben Beitrag, allerdings bei verschiedenem Vorzeichen. Die $f_{kk'}^{(q)}(t)$-Faktoren können als Mischungskoeffizienten angesehen werden, die anzeigen, wieviel Magnetisierung während der Relaxation einer q-Quantenkohärenz von Rang k auf Rang k' transferiert wird.

Der Tensor $\hat{T}_{2,0}$ von Rang 2 ist nicht angekoppelt und relaxiert demnach unabhängig und monoexponentiell nach

$$\hat{T}_{2,0} \longrightarrow f_{22}^{(0)}\hat{T}_{2,0} \quad \text{mit} \quad f_{22}^{(0)} = e^{-R_3^{(0)}t} \quad \text{und} \quad R_3^{(0)} = 2J_1 + 2J_2 \tag{4.3.17}$$

wie in Anhang B.6 gezeigt wird.

4.3.2 Relaxation von Einquantenkohärenzen

Als nächstes wird die Relaxation von Einquantenkohärenzen diskutiert. In Anhang B.7 wird nachgerechnet, daß dabei in Gleichung $(4.3.4)$ wiederum Kohärenzen von Rang 1 und 3 koppeln. Man erhält:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} = -M_1\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M_1 = \begin{pmatrix}\frac{1}{5}(3J_0 + 5J_1 + 2J_2) & \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2)\\ \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2) & \frac{1}{5}(2J_0 + 5J_1 + 3J_2)\end{pmatrix}. \tag{4.3.18}$$

M_1 lautet in diagonalisierter Form

$$\Lambda_1 = S_1^{-1}M_1S_1 = \mathsf{diag}(R_1^{(1)}, R_2^{(1)}) \tag{4.3.19}$$

mit den Eigenwerten

$$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 = \left(T_1^{(1)}\right)^{-1} \quad \text{und} \quad R_2^{(1)} = J_1 + J_2 = \left(T_2^{(1)}\right)^{-1}. \tag{4.3.20}$$

Damit ergibt sich als Lösung unter Berücksichtigung von Gleichung $(\mathrm{B}.4.1)$

$$\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} \longrightarrow e^{-S_1\Lambda_1S_1^{-1}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} = S_1e^{-\Lambda_1t}S_1^{-1}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}f_{11}^{(1)} & f_{13}^{(1)}\\ f_{31}^{(1)} & f_{33}^{(1)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} \tag{4.3.21}$$

mit

$$f_{11}^{(1)}(t) = \frac{1}{5}\left(3\,e^{-R_1^{(1)}t} + 2\,e^{-R_2^{(1)}t}\right) \tag{4.3.22}$$

$$f_{33}^{(1)}(t) = \frac{1}{5}\left(2\,e^{-R_1^{(1)}t} + 3\,e^{-R_2^{(1)}t}\right) \tag{4.3.23}$$

$$f_{31}^{(1)}(t) = f_{13}^{(1)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5}\left(e^{-R_1^{(1)}t} - e^{-R_2^{(1)}t}\right). \tag{4.3.24}$$

Für $f_{11}^{(1)}(t)$ trägt die kurze Komponente $R_1^{(1)}$ 60% zum Signal bei und die lange Komponente $R_2^{(1)}$ 40%, bei $f_{31}^{(1)}(t)$ geben beide Komponenten denselben Beitrag, jedoch bei verschiedenem Vorzeichen. Da $R_1^{(1)} > R_2^{(1)}$ ist, gilt außerdem

$f_{31}^{(1)}(t) < 0$. Während $f_{11}^{(1)}(t)$ sein Maximum bei $t = 0$ hat, nimmt $-f_{31}^{(1)}(t)$ seinen Maximalwert erst bei

$$t^{(\mathsf{opt})} = \frac{\ln R_1^{(1)}/R_2^{(1)}}{R_1^{(1)} - R_2^{(1)}} > 0 \tag{4.3.25}$$

an [Jac86]. Weiterhin tritt in $R_1^{(1)}$ ein dominanter Beitrag von $J_0(0)$ auf, der unabhängig von ω ist – die Faktoren $J_1(\omega)$ und $J_2(2\omega)$ fallen dagegen zu großen Werten von ω rasch ab. Deswegen gibt die transversale Relaxation vor allem Information über langsame Bewegung in der Umgebung der Kerne, wohingegen über die longitudinale Relaxation nur rasche, dynamische Prozesse in der Umgebung untersucht werden können.

Der Tensor $\hat{T}_{2,\pm1}$ koppelt an keine weiteren Tensoren an und relaxiert deswegen monoexponentiell nach

$$\hat{T}_{2,\pm1} \longrightarrow f_{22}^{(1)}\hat{T}_{2,\pm1} \quad \text{mit} \quad f_{22}^{(1)} = e^{-R_3^{(1)}t} \quad \text{und} \quad R_3^{(1)} = J_0 + J_1 + 2J_2 \tag{4.3.26}$$

wie in Anhang B.8 gezeigt wird.

4.3.3 Relaxation von Mehrquantenkohärenzen

Nun soll auch die Relaxation von Kohärenzen mit Ordnungen größer als 1 untersucht werden, wobei das Vorgehen völlig analog zu den vorherigen Abschnitten ist. Zunächst sind die Doppelquantenkohärenzen an der Reihe.

Der Tensor $\hat{T}_{2,\pm2}$ koppelt an keine weiteren Tensoren an und relaxiert monoexponentiell nach

$$\hat{T}_{2,\pm2} \longrightarrow f_{22}^{(2)}\hat{T}_{2,\pm2} \quad \text{mit} \quad f_{22}^{(2)} = e^{-R_1^{(2)}t} \quad \text{und} \quad R_1^{(2)} = J_0 + 2J_1 + J_2, \tag{4.3.27}$$

wie in Anhang B.9 gezeigt wird.

Der Tensor $\hat{T}_{3,\pm2}$ koppelt an keine weiteren Tensoren an und relaxiert deswegen ebenfalls monoexponentiell nach

$$\hat{T}_{3,\pm2} \longrightarrow f_{33}^{(2)}\hat{T}_{3,\pm2} \quad \text{mit} \quad f_{33}^{(2)} = e^{-R_2^{(2)}t} \quad \text{und} \quad R_2^{(2)} = J_0 + J_2, \tag{4.3.28}$$

wie in Anhang B.10 gezeigt wird.

Der Tensor $\hat{T}_{3,\pm3}$ koppelt an keine weiteren Tensoren an und relaxiert deswegen monoexponentiell nach

$$\hat{T}_{3,\pm3} \longrightarrow f_{33}^{(3)}\hat{T}_{3,\pm3} \quad \text{mit} \quad f_{33}^{(3)} = e^{-R_1^{(3)}t} \quad \text{und} \quad R_1^{(3)} = J_1 + J_2, \tag{4.3.29}$$

wie in Anhang B.11 gezeigt wird.

4.4 Thermische Relaxation in anisotroper Umgebung

In Kapitel 4.3 wurde die thermische Relaxation in isotroper Umgebung diskutiert. Nun soll der entsprechende Fall bei Vorhandensein einer makroskopischen Anisotropie behandelt werden. In diesem Fall mittelt sich die statische Quadrupolwechselwirkung auf der Zeitskala der inversen Larmor-Frequenz nicht mehr weg ($\overline{\omega_Q} > 0$), so daß das Spinsystem während der Relaxation durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\mathsf{int}}^* = \mathcal{H}_{\mathsf{QS}}^* + \mathcal{H}_{\mathsf{QF}}^* \tag{4.4.1}$$

beschrieben wird. Es treten nun also sowohl statische als auch fluktuierende Quadrupolwechselwirkung auf, die entsprechenden Hamilton-Operatoren wurden in den Gleichungen $(4.2.32)$ bzw. $(4.2.34)$ definiert. Relaxationseffekte während der Anwendung von RF-Pulsen werden wiederum als vernachlässigbar angesehen. Damit lautet nun die Liouville-Gleichung, wenn zur Vereinfachung der Notation statt $\overline{\omega_Q}$ nur ω_Q geschrieben wird,

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i\omega_Q[\hat{T}_{2,0}, \sigma^*] - \sum_{m=-2}^{2} [\hat{T}_{2,m}, [\hat{T}_{2,m}^\dagger, \sigma^*]] \left(J_m(m\omega_0) + iK_m(m\omega_0)\right). \tag{4.4.2}$$

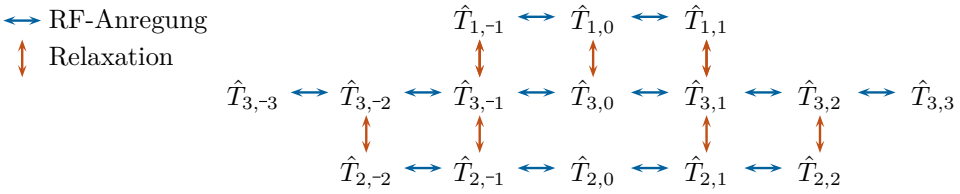


Abbildung 4.2: Transformationen der sphärischen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ bei RF-Anregung und Relaxation für den Fall einer anisotropen Umgebung.

Verglichen mit dem Fall einer isotropen Umgebung (Gleichung (4.3.4)) tritt ein zusätzlicher Term $[\hat{T}_{2,0}, \sigma^*]$ auf, der dazu führt, daß nun auch Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ vom Rang $k = 2$ bei der Relaxation angekoppelt werden und damit erreichbar sind. Im Umkehrschluß kann über die Detektion von Kohärenzen mit Rang $k = 2$ auf die Existenz einer makroskopischen Anisotropie rückgeschlossen werden. Die Zusammenhänge werden in Abbildung 4.2 verdeutlicht und im folgenden weiter beleuchtet.

4.4.1 Relaxation von Nullquantenkohärenzen

Da $[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{1,0}] = [\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,0}] = [\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{3,0}] = 0$ ergibt sich für die Relaxation von Nullquantenkohärenzen bei Vorhandensein einer makroskopischen Anisotropie kein Unterschied im Vergleich zum Fall ohne eine solche Anisotropie. Insbesondere läßt sich $\hat{T}_{2,0}$ nicht durch Relaxation sondern nur nach zwei RF-Anregungspulsen erreichen. Dieser Vorgang spielt in der Jeener-Broekart-Sequenz zur Detektion von Doppelquantenkohärenzen eine wichtige Rolle [KH97].

4.4.2 Relaxation von Einquantenkohärenzen

Mit den Kommutatorrelationen (C.2.3), (C.2.12) und (C.2.18) berechnet man aus Gleichung (4.4.2) für die Relaxation von Kohärenzen mit Ordnung ± 1

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{2,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} = -M_1^a \begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{2,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} \text{ mit } M_1^a = \begin{pmatrix} \frac{1}{5}(3J_0+5J_1+2J_2) & \mp i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0-J_2) \\ \mp i\sqrt{\frac{3}{5}}\omega_Q & J_0+J_1+2J_2 & \mp i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q \\ \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0-J_2) & \mp i\sqrt{\frac{2}{5}}\omega_Q & \frac{1}{5}(2J_0+5J_1+3J_2)\end{pmatrix}, \tag{4.4.3}$$

wobei die in Gleichung (4.3.18) bereits berechneten Anteile wiederverwendet werden können. In diagonalisierter Form lautet M_1^a

$$\Lambda_1^a = S_1^{-1} M_1^a S_1 = \mathsf{diag}(R_1^{(1)}, R_2^{(1)}, R_3^{(1)}) \tag{4.4.4}$$

mit den Eigenwerten

$$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 - \sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2},\ R_2^{(1)} = J_1 + J_2, \text{ und } R_3^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 + \sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}. \tag{4.4.5}$$

Damit ergibt sich als Lösung unter Berücksichtigung von Gleichung (B.4.1)

$$\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{2,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} \longrightarrow e^{-S_1\Lambda_1 S_1^{-1}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{2,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} = S_1 e^{-\Lambda_1 t} S_1^{-1}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{2,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11}^{(1)} & f_{12}^{(\pm1)} & f_{13}^{(1)} \\ f_{21}^{(\pm1)} & f_{22}^{(1)} & f_{23}^{(\pm1)} \\ f_{31}^{(1)} & f_{32}^{(\pm1)} & f_{33}^{(1)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{T}_{1,\pm1}\\ \hat{T}_{2,\pm1}\\ \hat{T}_{3,\pm1}\end{pmatrix} \tag{4.4.6}$$

mit

$$f_{11}^{(1)}(t) = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{2}\,\mu_+ e^{-R_1^{(1)}t} + 2\,e^{-R_2^{(1)}t} + \frac{3}{2}\,\mu_- e^{-R_3^{(1)}t}\right) \tag{4.4.7}$$

$$f_{22}^{(1)}(t) = \frac{1}{2}\left(\mu_- e^{-R_1^{(1)}t} + \mu_+ e^{-R_3^{(1)}t}\right) \tag{4.4.8}$$

$$f_{33}^{(1)}(t) = \frac{1}{5}\left(\mu_+ e^{-R_1^{(1)}t} + 3\, e^{-R_2^{(1)}t} + \mu_- e^{-R_3^{(1)}t}\right) \tag{4.4.9}$$

$$f_{13}^{(1)}(t) = f_{31}^{(1)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5}\left(\frac{1}{2}\,\mu_+ e^{-R_1^{(1)}t} - e^{-R_2^{(1)}t} + \frac{1}{2}\,\mu_- e^{-R_3^{(1)}t}\right) \tag{4.4.10}$$

$$f_{12}^{(\pm1)}(t) = f_{21}^{(\pm1)}(t) = \frac{i}{2}\frac{\sqrt{3}}{5}\,\upsilon\left(\pm e^{-R_1^{(1)}t} \mp e^{-R_3^{(1)}t}\right) \tag{4.4.11}$$

$$f_{23}^{(\pm1)}(t) = f_{32}^{(\pm1)}(t) = \frac{i}{\sqrt{10}}\,\upsilon\left(\pm e^{-R_1^{(1)}t} \mp e^{-R_3^{(1)}t}\right) \tag{4.4.12}$$

und den Abkürzungen

$$\mu_\pm = 1 \pm \frac{J_2}{\sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}} \quad \text{und} \quad \upsilon = \frac{\omega_Q}{\sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}}. \tag{4.4.13}$$

Da nun auch die Tensoren von Rang 2 angekoppelt werden, verläuft die Relaxation von Einquantenkohärenzen triexponentiell, wohingegen die Relaxation von Nullquantenkohärenzen, wie erwähnt, biexponentiell bleibt. Weiterhin kann es bei Vorhandensein einer makroskopischen Anisotropie zu einer Linienaufspaltung der beiden äußeren Übergänge kommen, wenn für $\omega_Q > J_2$ die Eigenwerte $R_1^{(1)}$ bzw. $R_3^{(1)}$ in Gleichung (4.4.5) einen imaginären Anteil $\pm i\sqrt{\omega_Q^2 - J_2^2}$ bekommen. Nach Gleichung (B.14.3) bedeutet nämlich eine Relaxationskonstante mit imaginärem Anteil eine Linienverschiebung im Spektrum. Der mittlere Übergang bleibt hingegen, in erster Ordnung Störungsrechnung, unverschoben. Die Relaxationsraten für den zentralen Übergang bzw. für die beiden Satellitenübergänge werden in einem solchen Fall abgekürzt durch

$$R_c^{(1)} = J_1 + J_2 \quad \text{und} \quad R_s^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2. \tag{4.4.14}$$

Es sollen nun zwei Grenzfälle betrachtet werden. Zum einen ergibt sich für den Grenzfall ohne Anisotropie ($\omega_Q \ll J_2$)

$$\mu_+ \overset{\omega_Q \to 0}{\longrightarrow} 2 \qquad \mu_- \overset{\omega_Q \to 0}{\longrightarrow} 0 \qquad \upsilon \overset{\omega_Q \to 0}{\longrightarrow} 0, \tag{4.4.15}$$

womit sich die in Abschnitt 4.3.2 hergeleiteten Gleichungen reproduzieren. Im anderen Grenzfall starker Anisotropie ($\omega_Q \gg J_2$) gilt

$$\mu_\pm \longrightarrow 1 \qquad \upsilon \longrightarrow -i. \tag{4.4.16}$$

Dann lassen sich die Übergangsfunktionen schreiben als

$$f_{11}^{(1)}(t) = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{2}\, e^{-(R_s^{(1)} - i\omega_Q)t} + 2\, e^{-R_c^{(1)}t} + \frac{3}{2}\, e^{-(R_s^{(1)} + i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.17}$$

$$f_{22}^{(1)}(t) = \frac{1}{2}\left(e^{-(R_s^{(1)} - i\omega_Q)t} + e^{-(R_s^{(1)} + i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.18}$$

$$f_{33}^{(1)}(t) = \frac{1}{5}\left(e^{-(R_s^{(1)} - i\omega_Q)t} + 3\, e^{-R_c^{(1)}t} + e^{-(R_s^{(1)} + i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.19}$$

$$f_{13}^{(1)}(t) = f_{31}^{(1)}(t) = \frac{\sqrt{6}}{5}\left(\frac{1}{2}\, e^{-(R_s^{(1)} - i\omega_Q)t} - e^{-R_c^{(1)}t} + \frac{1}{2}\, e^{-(R_s^{(1)} + i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.20}$$

$$f_{12}^{(\pm1)}(t) = f_{21}^{(\pm1)}(t) = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{3}}{5}\left(\pm e^{-(R_s^{(1)} - i\omega_Q)t} \mp e^{-(R_s^{(1)} + i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.21}$$

$$f_{23}^{(\pm1)}(t) = f_{32}^{(\pm1)}(t) = \frac{1}{\sqrt{10}}\left(\pm e^{-(R_s^{(1)} - i\omega_Q)t} \mp e^{-(R_s^{(1)} + i\omega_Q)t}\right). \tag{4.4.22}$$

4.4.3 Relaxation von Mehrquantenkohärenzen

Mit den Kommutatorrelationen (C.2.13) und (C.2.19) berechnet man aus Gleichung (4.4.2) und dem Ergebnis von Gleichung (4.3.27)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{2,\pm2}\\ \hat{T}_{3,\pm2}\end{pmatrix} = -M_2^a\begin{pmatrix}\hat{T}_{2,\pm2}\\ \hat{T}_{3,\pm2}\end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M_2^a = \begin{pmatrix}J_0+2J_1+J_2 & \mp i\omega_Q\\ \mp i\omega_Q & J_0+J_2\end{pmatrix}. \tag{4.4.23}$$

Anders als im Fall ohne statische Quadrupolwechselwirkung sind nun die Kohärenzen mit Ordnungen ±2 gekoppelt. M_2^a lautet in diagonalisierter Form

$$\Lambda_2 = S_2^{-1}M_2S_2 = \mathsf{diag}(R_1^{(2)}, R_2^{(2)}) \tag{4.4.24}$$

mit den Eigenwerten

$$R_1^{(2)} = J_0+J_1+J_2+\sqrt{J_1^2-\omega_Q^2} \quad \text{und} \quad R_2^{(2)} = J_0+J_1+J_2-\sqrt{J_1^2-\omega_Q^2}. \tag{4.4.25}$$

Damit ergibt sich als Lösung unter Berücksichtigung von Gleichung (B.4.1)

$$\begin{pmatrix}\hat{T}_{2,\pm2}\\ \hat{T}_{3,\pm2}\end{pmatrix} \longrightarrow e^{-S_2\Lambda_2S_2^{-1}t}\begin{pmatrix}\hat{T}_{2,\pm2}\\ \hat{T}_{2,\pm2}\end{pmatrix} = S_2e^{-\Lambda_2t}S_2^{-1}\begin{pmatrix}\hat{T}_{2,\pm2}\\ \hat{T}_{3,\pm2}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}f_{22}^{(2)} & f_{23}^{(\pm2)}\\ f_{23}^{(\pm2)} & f_{33}^{(2)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{T}_{2,\pm2}\\ \hat{T}_{3,\pm2}\end{pmatrix} \tag{4.4.26}$$

mit

$$f_{22}^{(2)}(t) = \frac{1}{2}\left(\mu_+e^{-R_1^{(2)}t}+\mu_-e^{-R_2^{(2)}t}\right) \tag{4.4.27}$$

$$f_{33}^{(2)}(t) = \frac{1}{2}\left(\mu_+e^{-R_1^{(2)}t}+\mu_-e^{-R_2^{(2)}t}\right) \tag{4.4.28}$$

$$f_{23}^{(\pm2)}(t) = f_{32}^{(\pm2)}(t) = -\frac{i}{2}\upsilon\left(\pm e^{-R_1^{(2)}t}\mp e^{-R_2^{(2)}t}\right) \tag{4.4.29}$$

und den Abkürzungen

$$\mu_\pm = 1\pm\frac{J_1}{\sqrt{J_1^2-\omega_Q^2}} \quad \text{und} \quad \upsilon = \frac{\omega_Q}{\sqrt{J_1^2-\omega_Q^2}}, \tag{4.4.30}$$

bei denen im Vergleich zu den entsprechenden Termen in Abschnitt 4.4.2 J_2 durch J_1 ersetzt ist. Analog zur Behandlung der Relaxation von Einquantenkohärenzen lassen sich nun zwei Grenzfälle untersuchen, wobei die Grenzwerte in den Gleichungen (4.4.15) und (4.4.16) nach wie vor Gültigkeit besitzen. Allerdings ist es jetzt interessanterweise der Wert von J_1 (und nicht J_2 wie in Abschnitt 4.4.2), mit dem die Anisotropie ω_Q verglichen werden muß. Für $\omega_Q \ll J_1$ reproduzieren sich die Resultate aus Abschnitt 4.3.3 für den Fall einer isotropen Umgebung. Bei starker Anisotropie ($\omega_Q \gg J_1$) gilt dagegen

$$f_{22}^{(2)}(t) = \frac{1}{2}\left(e^{-(R_s^{(2)}-i\omega_Q)t}+e^{-(R_s^{(2)}+i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.31}$$

$$f_{33}^{(2)}(t) = \frac{1}{2}\left(e^{-(R_s^{(2)}-i\omega_Q)t}+e^{-(R_s^{(2)}+i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.32}$$

$$f_{23}^{(\pm2)}(t) = f_{32}^{(\pm2)}(t) = \frac{1}{2}\left(\pm e^{-(R_s^{(2)}-i\omega_Q)t}\mp e^{-(R_s^{(2)}+i\omega_Q)t}\right) \tag{4.4.33}$$

mit $R_s^{(2)} = J_0+J_1+J_2$.

Da $[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{3,\pm3}] = 0$ bleibt die Relaxation von Dreiquantenkohärenzen ebenso unbeeinflußt von einer makroskopischen Anisotropie wie die Relaxation von Nullquantenkohärenzen.

Die Linienaufspaltung in den Einquanten-Spektren selbst (ohne die Dynamik) ließe sich auch einfacher zeigen. Bei Vorhandensein einer Anisotropie auf makroskopischer Skala, d.h. mit ($\overline{\omega_Q} > 0$), lautet der Hamilton-Operator im Laborsystem

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0+\mathcal{H}_{\mathsf{QS}} = \omega_0\mathcal{I}_z+\omega_Q\frac{1}{6}\left(3\mathcal{I}_z^2-\mathcal{I}(\mathcal{I}+1)\right). \tag{4.4.34}$$

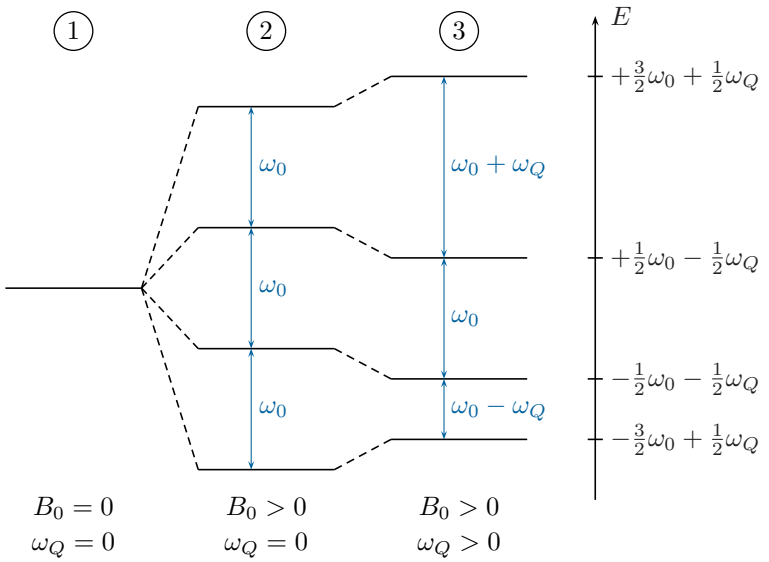


Abbildung 4.3: Aufspaltung der Energieniveaus bei statischer Quadrupolwechselwirkung

Angewandt auf einen Spinzustand erhält man die Energieeigenwerte

$$\mathcal{H}|m\rangle = \left(m\omega_0 + \frac{1}{6}\omega_Q\left(3m^2 - \mathcal{I}(\mathcal{I}+1)\right)\right)|m\rangle \overset{I=3/2}{=} \left(m\omega_0 + \frac{1}{2}\omega_Q\left(m^2 - \frac{5}{4}\right)\right)|m\rangle. \tag{4.4.35}$$

Die entsprechenden Energien $E_m = \langle m|\mathcal{H}|m\rangle$ sind in Abbildung 4.3 angegeben. Sie ergeben sich auch aus Gleichung (4.4.17) wenn dort noch ein zusätzlicher Faktor $e^{i\omega_0 t}$ eingefügt wird, der von der Transformation aus dem Wechselwirkungsbild zurück ins Laborsystem herrührt.

Während also die Zeeman-Wechselwirkung zu einer Aufspaltung in äquidistante Energieniveaus führt, hebt die zusätzliche statische Quadrupolwechselwirkung diese Äquidistanz auf, so daß die Übergänge nun verschiedene Energien aufweisen. Die äußeren beiden Niveaus werden energetisch angehoben, die inneren abgesenkt. Allerdings ist ω_0 in der Größenordnung MHz und ω_Q typischerweise in der Größenordnung kHz, so daß die Änderung der Energien klein ist. Die Darstellung in Abbildung 4.3 ist zur Verdeutlichung stark übertrieben.

4.5 Relaxation während der Anwendung langer RF-Pulse

Falls die Annahme kurzer Pulse und Vernachlässigung von Relaxationseffekten während ihrer Anwedung nicht mehr aufrechtzuerhalten ist, muß als Hamilton-Operator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\mathsf{RF}} + \mathcal{H}_{\mathsf{QF}}$ angesetzt, und evtl. bei Vorliegen einer statischen Quadrupolwechselwirkung auch noch $\mathcal{H}_{\mathsf{QS}}$ hinzugenommen werden. In diesem Fall lautet die zugehörige Liouville-Gleichung

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\mathsf{RF}} + \mathcal{H}_{\mathsf{QF}}, \sigma]. \tag{4.5.1}$$

Pulslänge τ_p [ms]	effektive Relaxationszeit $\tau_p^{(\mathrm{eff})}$ [ms]
0.25	0.159
0.5	0.318
0.75	0.478
1.00	0.637
1.25	0.796
1.5	0.955
1.75	1.114

Tabelle 4.1: Effektive Relaxationszeiten für verschiedene Pulslängen berechnet nach dem Modell von Tanase und Boada für einen Flipwinkel von $\theta = 90°$.

Die Gleichung kann vereinfacht werden, indem analog zum Vorgehen in Kapitel 3.1 die Anteile von $\mathcal{H}_0$ und $\mathcal{H}_{\mathsf{RF}}$ durch den Übergang in ein passendes Wechselwirkungsbild mittels einer nun zeitabhängigen Wigner-Rotationsmatrix entfernt werden [vdM03b]. In [Cam90] ist die Lösung für den Fall mit statischer Quadrupolwechselwirkung angegeben. Die Terme werden relativ komplex, da nun sphärische Tensoren mit sowohl verschiedenem Rang als auch verschiedener Ordnung koppeln. Tanase und Boada geben in [Tan05b] eine Näherung an, die Relaxationseffekte während der Anwendung des RF-Pulses berücksichtigt, indem eine effektive Relaxationszeit $\tau_p^{(\mathsf{eff})}$, die proportional mit der Pulslänge anwächst, auf die Relaxationszeiten aufgeschlagen wird ($\tau_j \longrightarrow \tau_j^{(\mathsf{eff})} = \tau_j + \tau_p^{(\mathsf{eff})}$). Diese effektive Zeit berechnet sich für Flipwinkel $\theta \in [60°, 120°]$ nach

$$\tau_p^{(\mathsf{eff})} = \frac{\tau_p}{\theta} \tan \frac{\theta}{2} \tag{4.5.2}$$

In Tabelle 4.1 sind mit dieser Formel Werte für $\tau_p^{(\mathsf{eff})}$ für einige Pulslängen bei $\theta = 90°$ ausgerechnet.

4.6 Relaxations-Superoperator

Im Superoperator-Formalismus (Anhang A.4) kann ein Relaxations-Superoperator $\hat{\hat{R}}$ eingeführt werden, der auf einen Zustand $|kq\rangle$ wirkt wie

$$\hat{\hat{R}}(t)|kq\rangle = \sum_{k'} f_{k'k}^{(q)}(t)|k'q\rangle e^{qi\Omega}. \tag{4.6.1}$$

Die $f_{k'k}^{(q)}$-Faktoren wurden in der vorherigen Abschnitten hergeleitet. Allerdings wurde dort das Wechselwirkungsbild (siehe Kapitel 3.1) verwendet. Im Laborsystem, in dem gemessen wird, tritt nach Gleichung $(3.1.5)$ noch eine zusätzliche Phase $i\omega_0\tau_3$ hinzu, die hier aber nicht geschrieben wird, da sie für alle Signalbeiträge von verschiedenen Kohärenzpfaden gleich ist. Eine eventuell vorhandene Inhomogenität Ω des Grundmagnetfeldes muß darüber hinaus extra berücksichtigt werden und ergibt eine Phase $qi\Omega$. Entscheidend ist nun jedoch die Abhängigkeit der Phase von der Ordnung q der jeweiligen Kohärenz. In der Folge führt dies zur Ausbildung von relativen Phasen zwischen verschiedenen Signalbeiträgen, wie in Kapitel 8 weiter untersucht wird.

4.7 Quantenmechanische Behandlung des Relaxationsproblems

Im semi-klassischen Ansatz wird nur der Kern-Anteil an der Dynamik quantenmechanisch beschrieben, wohingegen die Umgebungseigenschaften klassisch als zufällige Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten behandelt werden. Dieser Ansatz liefert sehr gute Ergebnisse, wenn man bedenkt, daß die gesamte Umgebung lediglich in zwei Parametern, der Korrelationszeit τ_c und der Kopplungskonstante ω_Q, modelliert wird. Allerdings treten durch die klassische Formulierung der Umgebung auch Defekte auf. Etwa gilt für die Spektraldichten nach Gleichung $(4.3.7)$ $J(-\omega) = J(\omega)$. Dies bedeutet jedoch, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang, bei dem die Umbebung die Energie $\hbar\omega$ abgibt, exakt genauso groß ist, wie die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang, bei dem die Energie $\hbar\omega$ aufgenommen wird. Bei einer solchen Gesetztmäßigkeit führt die Relaxation in einen Gleichgewichtszustand, in dem alle Zustände statistisch gleichverteilt besetzt sind, was einer unendlichen Temperatur entspräche.

[Abr83] (Kap. VIII.D) gibt eine Kurzanleitung, wie auch die Umgebung quantenmechanisch beschrieben werden kann. Als Hamilton-Operator wird dann

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{F} + \mathcal{H}_{\mathsf{int}}, \tag{4.7.1}$$

angesetzt, wobei $\mathcal{H}_0$ und $\mathcal{F}$ die ungestörten Hamilton-Operatoren des Spinsystems bzw. der Umgebung darstellen, und $\mathcal{H}_{\mathsf{int}}$ die Kopplung zwischen den beiden Systemen abbildet. Es stellt sich heraus, daß die meisten Gleichungen dann formal genauso bleiben wie im semiklassischen Ansatz, nur für die Spektraldichten erhält man nun

$$J(-\omega) = e^{\omega/kT} J(\omega), \tag{4.7.2}$$

wodurch die Aufnahme von Energie durch die Umgebung vorteilhaft wird. Eine solche Gesetzmäßigkeit führt zur Relaxation in einen boltzmann-verteilten Gleichgewichtszustand bei endlicher Temperatur.

Ein anderer Defekt des semiklassischen Ansatzes besteht darin, daß in den Berechnungen die Dichtematrix σ *ad hoc* durch $\sigma - \sigma_{\mathrm{eq}}$ ersetzt werden muß, wobei σ_{eq} die Dichtematrix des Gleichgewichtszustandes bedeutet. Diese Vorschrift, für die es im semiklassichen Ansatz keine Begründung gibt, wird durch eine vollständig quantenmechanische Beschreibung des Problems ebenfalls vermieden.

5 Relaxationsmodelle

5.1 Spektraltypen 33
5.2 Relaxationsraten im Einkompartiment-Modell 35
5.3 Mehrkompartiment-Modelle 37

In den Kapiteln 4.3 und 4.4 wurde gezeigt, daß die Relaxationsraten, und damit die gesamte Dynamik der Spin-3/2-Kerne, entscheidend von der elektrischen Quadrupolwechselwirkung mit dem von der Umgebung am Ort des Kerns erzeugten elektrischen Feldgradienten abhängt. Ein weiterer Faktor, der einen starken Einfluß auf die Kernspin-Dynamik ausübt, ist das Ausmaß an Ordnung, d.h. Anisotropie, in der Probe, wie in Kapitel 4.4 untersucht wurde. Je nachdem wie ausgeprägt diese Einflüsse ausfallen, ergeben sich unterschiedliche Typen von Spektren, die in Kapitel 5.1 zusammengestellt und im Vergleich analysiert werden. In einem Einkompartiment-Modell wird angenommen, daß alle Kerne in der Probe dieselbe Umgebung „sehen“, daß also – bei Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls der Korrelation der EFG-Fluktuationen — die Relaxationsdynamik für alle Kerne durch zwei Parameter, nämlich die Korrelationszeit τ_c und die Kopplungskonstante ω_Q, modelliert werden kann. Kapitel 5.2 führt vor, wie man in einem solchen Modell aus den gemessenen Relaxationsraten auf Korrelationszeit und Kopplungsstärke zurückschließen kann. Im Anschluß werden kurz weitergehende Modelle beschrieben, die auf der Annahme von mehreren Kompartimenten mit jeweils unterschiedlichen Korrelationszeiten beruhen (Kapitel 5.3).

5.1 Spektraltypen

Je nach Zeitskala, auf der sich die Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten abspielen, kann es im NMR-Spektrum zu Linienaufspaltungen kommen oder nicht. Insgesamt ergeben sich vier verschiedene Typen von Spektren, die in Abbildung 5.1 nebeneinander gestellt sind.

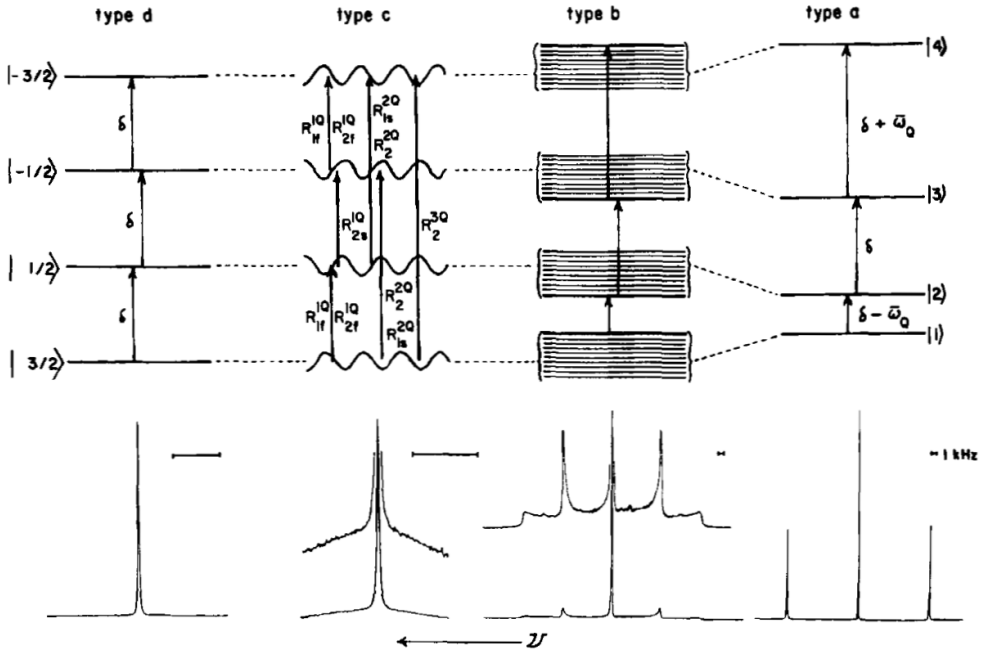


Abbildung 5.1: Energiediagramme für isolierte Spin-3/2-Systeme und resultierende Spektren. Entnommen aus [Roo91a], ©1991 John Wiley & Sons. Mit freundlicher Genehmigung des Verlags.

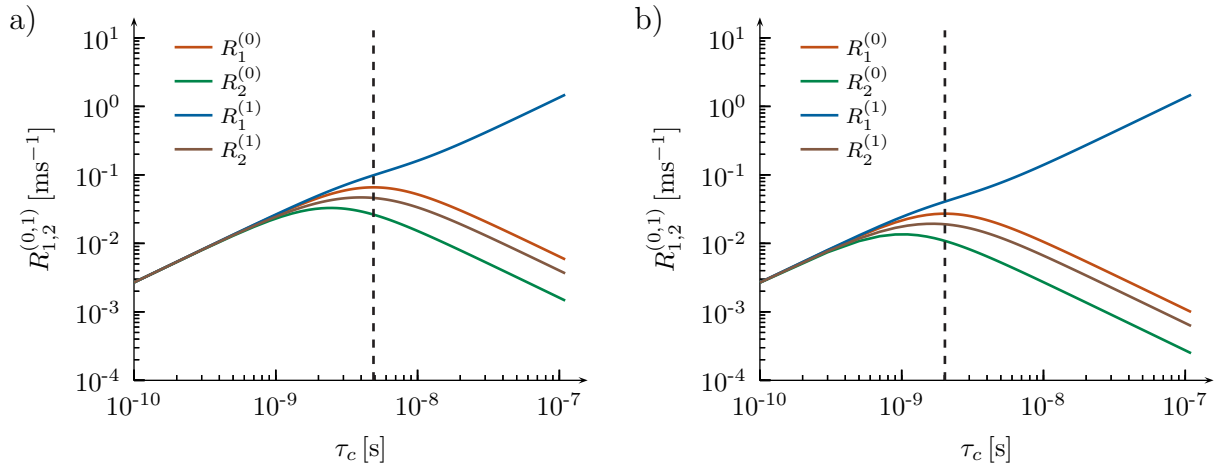
Sind die Fluktuationen des EFG sehr schnell verglichen mit der Larmor-Periode ($\tau_c \ll \nu_0^{-1}$), folgt aus Gleichung (4.3.7)

$$J_m = 2\omega_Q^2 \tau_c, \tag{5.1.1}$$

d.h. alle spektralen Dichten sind gleich. Damit sind auch die relevanten Relaxationsraten gleich (vergleiche Tabelle C.4 und Abbildung 5.2), etwa $R_1^{(1)} = R_2^{(1)}$, und insbesondere unabhängig von der Grundfeldstärke B_0. Die Relaxationsdynamik läuft in diesem Fall, der auch als *extreme narrowing* bezeichnet wird, für alle Kohärenzen monoexponentiell ab. Da die Fluktuationen des EFG so rasch ablaufen, gibt es im Spektrum keine Linienaufspaltung. Man erhält demnach drei äquidistante Kern-Zeemann-Niveaus und eine Spektrallinie. Beispielhaft für diesen Fall, den Rooney mit *Typ d* bezeichnet (siehe Abbildung 5.1), sind ^{23}Na-Ionen, die in Flüssigkeiten gelöst sind, etwa eine Kochsalzlösung oder Liquor in den Ventrikeln im Gehirn.

Wenn die Diffusionsbewegung der ^{23}Na-Ionen durch Kontakt mit makromolekularen Strukturen eingeschränkt wird, verlängert sich die Korrelationszeit τ_c. Im intrazellulären Bereich treten etwa negativ geladene Fettverbindungen auf und im Knorpel ist das Kollagengerüst von negativ geladenen Proteoglykanen durchzogen, die mit dem Natrium-Kation stark wechselwirken. Die schnellen Fluktuationen der Hydratationshülle des Ions werden dann überlagert von einer langsameren Modulation, die sich aufgrund dieser Wechselwirkung ausbildet. Gerät deren Korrelationszeit größenordnungsmäßig in den Bereich der Larmor-Periode ($\tau_c \approx \nu_0^{-1}$), unterscheiden sich die Relaxationsraten $R_j^{(k)}$ voneinander (siehe Abbildung 5.2) und für bestimmte Kohärenzen ist die Relaxationsdynamik biexponentiell. Als Folge davon ist die Erzeugung von Mehrquantenkohärenzen möglich [Jac86]. Rooney bezeichnet diesen Fall mit *Typ c* (siehe Abbildung 5.1) und deutet im Energieniveaudiagramm die auf der Larmor-Zeitskala stattfindenden Fluktuationen an. Bei der biexponentiellen Relaxation treten im Spektrum nun zwei Linien an derselben Position aber mit unterschiedlicher Breite auf. Abbildung 5.2 zeigt ein Einquantenspektrum $\mathcal{F}(f_{11}^{(1)})$, im Dreiquantenspektrum $\mathcal{F}(f_{31}^{(1)})$ weisen die Linien zusätzlich verschiedene Vorzeichen auf und sind somit leichter zu unterscheiden (siehe Kapitel 10.1).

Bei Spektren sowohl von *Typ c* als auch von *Typ d* gibt es keine residuale, statische Quadrupolwechselwirkung, weil sich die Fluktuationen des EFG auf makroskopischer Ebene zeitlich wegmitteln ($\overline{\omega_Q} = 0$). Ist dies nicht mehr der Fall kommt es zu einer Linienaufspaltung im Spektrum (siehe Kapitel 4.4). Dann muß weiterhin unterschieden werden, ob die statische Quadrupolwechselwirkung über die gesamte Probe gleichmäßig auftritt oder ob sie inhomogen verteilt ist. Ist letzteres der Fall, von Rooney mit *Typ b* bezeichnet (siehe Abbildung 5.1), wird oft angenommen, daß sich die Probe, ähnlich der Weißschen Bezirke in einem Ferromagneten, aus Domänen zusammensetzt, die jeweils durch unterschiedliche lokale Vorzugsrichtungen gekennzeichnet sind, ansonsten aber die gleichen dynamischen Eigenschaften aufweisen. Auch wird angenommen, daß der Ionenaustausch zwischen den Domänen auf der Zeitskala der inversen Linienbreiten bzw. der Linienaufspaltung langsam ist, daß sich also der Signalanteil, den jede Domäne



(a) $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ ($\nu_0^{-1} = 4.71\,\mathrm{ns}$) **(b)** $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ ($\nu_0^{-1} = 2.01\,\mathrm{ns}$)

Abbildung 5.2: Relaxationsraten als Funktion der Korrelationszeit für zwei verschiedene Feldstärken B_0 und ohne makroskopische Anisotropie ($\overline{\omega_Q} = 0$) im Einkompartiment-Modell berechnet mit den Gleichungen (5.2.1) bis (5.2.3). Für die Kopplungsstärke wurde der in Kapitel 8.4 für ein 5%iges Agarosegel gefittete Wert von $\omega_Q = 82\,\mathrm{kHz}$ gewählt. Die gestrichelten Linien markieren den Wert von τ_c, für den $\omega_0\tau_c = 1$ gilt.

zum Gesamtsignal beisteuert, nicht ändert. Während im Spektrum der Zentralübergang unverschoben bleibt, sind die Satellitenlinien nun in Abhängigkeit von der Verteilung der Kopplungskonstanten $\overline{\omega_Q}$ über einen breiteren Bereich gestreut, wie auch in Abbildung 5.1 angedeutet wird. Man spricht auch von einem *Puderspektrum*.

Ist die statische Quadrupolwechselwirkung homogen über die Probe verteilt, nimmt also die Kopplungskonstante $\overline{\omega_Q}$ in der gesamten Probe nur einen Wert an, besteht das Spektrum aus drei klar getrennten Linien, solange die Aufspaltung größer als die Linienbreite ausfällt. Dieser Fall wird von Rooney mit *Typ a* bezeichnet (siehe Abbildung 5.1) und entspricht dem bereits in Kapitel 4.4 diskutierten Sachverhalt (siehe Abbildung 4.3). Während Spektren von *Typ b*, *Typ c* und *Typ d* auch in biologischen Systemen auftreten können, bleibt *Typ a* auf kristalline oder flüssigkristalline Systeme beschränkt.

5.2 Relaxationsraten im Einkompartiment-Modell

Im Einkompartiment-Modell wird angenommen, daß das gemessene Spin-Ensemble nur aus einem Kompartiment besteht, so daß für alle Kerne die zufälligen Fluktuationen des EFG mit derselben Korrelationszeit τ_c modelliert werden können. Ist dies der Fall, berechnen sich die Relaxationsraten nach Gleichung $(4.3.12)$ für longitudinale Relaxation zu

$$R_1^{(0)} = 2J_1 \quad \text{und} \quad R_2^{(0)} = 2J_2 \tag{5.2.1}$$

bzw. nach Gleichung $(4.3.20)$ für transversale Relaxation zu

$$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 \quad \text{und} \quad R_2^{(1)} = J_1 + J_2, \tag{5.2.2}$$

wobei die spektralen Dichten bei einer monoexponentiell zerfallenden Korrelation der EFG-Fluktuationen nach Gleichung $(4.3.7)$ durch

$$J_m = \omega_Q^2 \frac{2\tau_c}{1 + m^2 x} \quad \text{mit} \quad x = (\omega_0 \tau_C)^2 \tag{5.2.3}$$

gegeben sind. Mit diesen Formeln berechnete Relaxationsraten sind in Abbildung 5.2 als Funktion der Korrelationszeit dargestellt. Die Gleichungen $(5.2.1)$ und $(5.2.2)$ werden nun nach der Korrelationszeit τ_c und der Kopplungskonstante ω_Q aufgelöst [Roo91a].

Im Fall longitudinaler Relaxation wird zunächst das Verhältnis

$$a_0 = \frac{R_1^{(0)}}{R_2^{(0)}} = \frac{J_1}{J_2} = \frac{1 + 4x}{1 + x} \tag{5.2.4}$$

bestimmt. Für große Werte von τ_c (d.h. $x \to \infty$) ergibt sich mit Gleichung $(5.2.4)$, daß das Verhältnis der beiden longitudinalen Relaxationsraten wegen

$$\lim_{x \to \infty} a_0 = 4 \tag{5.2.5}$$

nach oben beschränkt ist. Die untere Schranke wird durch $R_1^{(0)} > R_2^{(0)}$ begründet. Für τ_c erhält man durch Umformung von Gleichung $(5.2.4)$ einen Wert von

$$\tau_c = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{a_0 - 1}{4 - a_0}}. \tag{5.2.6}$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.3a graphisch für verschiedene Feldstärken dargestellt. Es zeigt sich, daß für höhere Feldstärken B_0 das Verhältnis a_0 der beiden longitudinalen Relaxationsraten bei gleicher Korrelationszeit τ_c größer ist. Als nächstes wird die Differenz der beiden longitudinalen Relaxationsraten gebildet, die sich zu

$$b_0 = R_1^{(0)} - R_2^{(0)} = 2\,(J_1 - J_2) = \frac{12 x \tau_C \omega_Q^2}{4x^2 + 5x + 1} \tag{5.2.7}$$

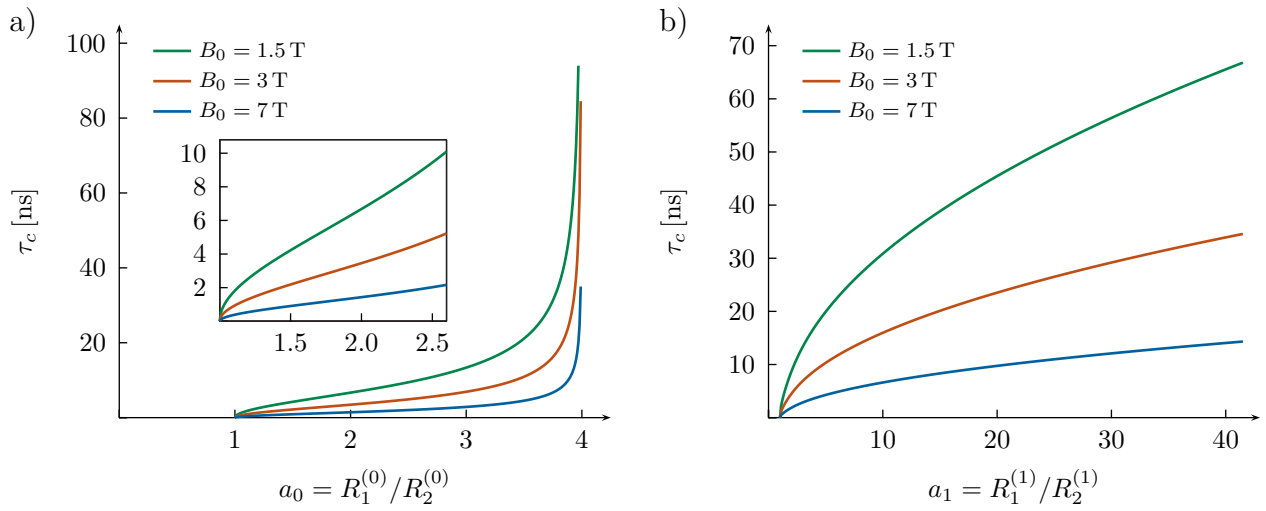


Abbildung 5.3: Korrelationszeit im Einkompartiment-Modell in Abhängigkeit von den Verhältnissen der a) longitudinalen und b) transversalen Relaxationsraten

berechnet. Damit ergibt sich für die Kopplungskonstante

$$\omega_Q = \left(\frac{b_0}{12 x \tau_C} \left(4x^2 + 5x + 1 \right) \right)^{1/2} . \tag{5.2.8}$$

Umgekehrt können die longitudinalen Relaxationsraten mit

$$R_1^{(0)} = \frac{a_0 b_0}{a_0 - 1} \qquad R_2^{(0)} = \frac{b_0}{a_0 - 1} \tag{5.2.9}$$

auch durch a_0 und b_0 ausgedrückt werden.

Im Fall transversaler Relaxation ist das Vorgehen analog, die Terme sind etwas länger. Zunächst bildet man das Verhältnis

$$a_1 = \frac{R_1^{(1)}}{R_2^{(1)}} = \frac{J_0 + J_1}{J_1 + J_2} = \frac{1 + \frac{1}{1+x}}{\frac{1}{1+x} + \frac{1}{1+4x}} = \frac{2 + 5x + 4x^2}{2 + 5x} \tag{5.2.10}$$

der beiden Relaxationsraten. Umformen und Lösen der quadratischen Gleichung ergibt für die Korrelationszeit

$$\tau_C = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{1}{8} \left(5a_1 - 9 + \sqrt{25a_1^2 - 58a_1 + 49} \right)} . \tag{5.2.11}$$

Diese Abhängigkeit wird in Abbildung 5.3b für verschiedene Feldstärken, d.h. für verschiedene Werte von ω_0, gezeigt. Weiterhin wird die Differenz der beiden Relaxationsraten gebildet, die sich zu

$$b_1 = R_1^{(1)} - R_2^{(1)} = (J_0 - J_2) = 2\tau_C \omega_Q^2 \frac{4x}{1 + 4x} \tag{5.2.12}$$

berechnet. Damit ergibt sich für die Kopplungskonstante

$$\omega_Q = \left(\frac{b_1}{2\tau_C} \frac{1 + 4x}{4x} \right)^{1/2} . \tag{5.2.13}$$

Umgekehrt können die beiden Relaxationsraten mit

$$R_1^{(1)} = \frac{a_1 b_1}{a_1 - 1} \qquad R_2^{(1)} = \frac{b_1}{a_1 - 1} \tag{5.2.14}$$

auch über die Verhältnisse a_1 und b_1 ausgedrückt werden. Nochmals sei darauf hingewiesen, daß diese Rechnungen

alle nur im Einkompartiment-Modell bei einer monoexponentiellen Korrelationsfunktion Gültigkeit haben.

Eine Überprüfung der Vereinbarkeit von gemessenen Relaxationsraten mit dem Einkompartiment-Modell kann durchgeführt werden, indem man die sich mit den Gleichungen $(5.2.6)$ und $(5.2.11)$ bzw. $(5.2.8)$ und $(5.2.13)$ ergebenden Werte von τ_c bzw. ω_Q auf ihre innere Konsistenz überprüft. Um nicht alle Kombinationen einzeln berechnen zu müssen, bietet sich hierbei eine graphische Methode an [Roo91b].

5.3 Mehrkompartiment-Modelle

In der Einkompartiment-Näherung wird die Umgebung der relaxierenden Kernspins durch lediglich zwei Parameter, die Korrelationszeit τ_C der Fluktuationen des EFG und die Kopplungsstärke ω_Q beschrieben. Dies ist gerechtfertigt, wenn in der untersuchten Probe nur ein Kompartiment von Natrium-Ionen vorhanden ist, die insofern äquivalent zueinander sind, als daß sie alle dieselbe Umgebung „sehen“. Für komplexere Probengeometrien, und gerade für biologische Systeme, ist damit aber nicht mehr unbedingt zu rechnen. Bull hat durch Lösen der zugehörigen Redfield-Gleichung den Fall von zwei Kompartimenten von Natrium-Ionen analysiert, zwischen denen chemischer Austausch stattfindet [Bul72]. Allerdings gibt er nur eine Näherungslösung für den Fall an, daß ein Kompartiment sehr viel schneller als das andere relaxiert. In diesem Fall ist die Relaxation etwa von Einquantenkohärenzen weiterhin biexponentiell, und nur die Relaxationsraten müssen leicht modifiziert werden, weil auch die Austauschraten der Ionen zwischen den Kompartimenten in die Dynamik eingeht. Mit Hilfe der van-der-Maarel-Methode läßt sich das Zweikompartiment-System mit chemischem Austausch analog zu Kapitel 4.3 auch exakt lösen, was hier aber nicht weiter diskutiert werden soll. Man erhält eine tetraexponentielle Relaxation, da jedes Kompartiment jeweils zwei Exponentialterme beisteuert.

Im allgemeinsten Fall kann eine Verteilung $p(\tau_c)$ von Korrelationszeiten angesetzt werden [Roo91a, Kap82]. Wenn gleichzeitig angenommen wird, daß die funktionale Form der spektralen Dichten aus dem Einkompartiment-Modell nach Gleichung $(4.3.7)$ weiter gültig bleibt, können die Relaxationsraten durch

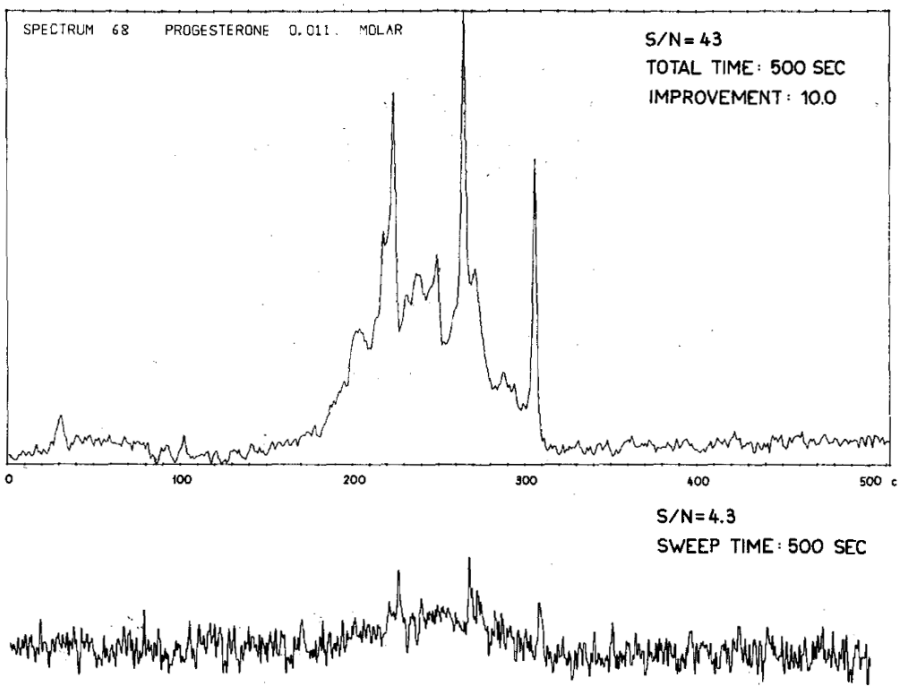
$$R_j^{(k)} = \int_0^\infty p(\tau_c) R_j^{(k)}(\tau_c) \mathrm{d}\tau_c \tag{5.3.1}$$

ausgedrückt werden. Dabei setzt man für $R_j^{(k)}(\tau_c)$ die nach dem Einkompartiment-Modell berechneten Werte ein, die über $p(\tau_c)$ gewichtet werden. Mit der genauen Form der Wichtungsfunktion lassen sich weitere Fitparameter einführen, etwa die Temperatur [Roo91a]. Auch dieser Ansatz soll hier nicht weiter verfolgt werden.

Teil II

Apparative Grundlagen und Methoden

NMR is intellectually attractive because the observed phenomena can be understood based on a sound theory, and almost all conceits can also be tested by easy experiments. At the same time, the practical importance of NMR is enormous and can justify many of the playful activities of an addicted spectroscopist. [Ern92] *Richard R. Ernst*



Die umseitige Abbildung ist entnommen aus [Ern66] (©1966, American Institute of Physics, mit freundlicher Genehmigung des Verlags) und zeigt zwei Spektra einer 0.011-molaren Lösung von Progesteron in Hexafluorobenzol. Oben: Erstmalige Anwendung der Pulsmethode durch Ernst mit anschließender Fouriertransformation. Im Vergleich dazu unten: Das Magnetfeld wird durchgefahren und das Spektralsignal direkt aufgenommen.

6 Apparative und physiologische Grundlagen

6.1 Magnetresonanztomograph 41
6.2 Meßspulen 41
6.3 Meßphantome 42
6.4 Physiologische Eigenschaften von Natrium 43

In diesem Kapitel werden zunächst die apparativen Grundlagen der vorliegenden Arbeit dargelegt. Das sind zum einen die verwendeten MR-Tomographen (Kapitel 6.1) und die Meßspulen (Kapitel 6.2), zum anderen die Meßphantome, die zum Zwecke von Testmessungen hergestellt wurden (Kapitel 6.3). Darauf folgt ein kurzer Überblick über die physiologischen Eigenschaften von Natrium, die es für die klinische Anwendung in der Magnetresonanztomographie interessant machen (Kapitel 6.4).

6.1 Magnetresonanztomograph

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen an drei MR-Tomographen der Firma Siemens (Siemens Medical Solutions, Erlangen, Deutschland) durchgeführt, die während der Entstehung der Arbeit am Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg zur Verfügung standen. Zum Einsatz kamen die Systeme *Magnetom Avanto* ($B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$), *Magnetom Tim Trio* ($B_0 = 3.0\,\mathrm{T}$) und *Magnetom 7T* ($B_0 = 7.0\,\mathrm{T}$). Dabei sind die angegebenen Feldstärken nur als Nominalwerte zu verstehen, die tatsächlichen Feldstärken sind eine Spur geringer. Es handelt sich bei allen Geräten um Ganzkörperscanner, die für Messungen von ^{23}Na- und anderen Nicht-^{1}H-Kernen mit einem Breitbandverstärker ausgestattet waren.

6.2 Meßspulen

Im Rahmen der Messungen kamen für die verschiedenen Grundfeldstärken drei Spulen zum Einsatz (Abbildung 6.1), die alle von der Firma Rapid (Rapid Biomed GmbH, Rimpar, Deutschland) hergestellt wurden. Es handelt sich jeweils um doppeltresonante Volumenspulen für ^{1}H und ^{23}Na (die entsprechenden Resonanzfrequenzen sind in Tabelle 2.3 angegeben). Dies hat den Vorteil, daß sowohl ^{1}H- als auch ^{23}Na-Aufnahmen gemacht werden können, ohne daß das gemessene Objekt zwischendurch neu positioniert werden müßte. Außerdem läßt sich bei ^{23}Na-Aufnahmen die Shim-Prozedur über den ^{1}H-Kanal durchführen, der sehr viel mehr Signal liefert. Bei allen Spulen wurden sowohl RF-Anregung als auch Signalakquisition des ^{23}Na-Signals von der Spule selbst durchgeführt (Tx/Rx-Modus). Die

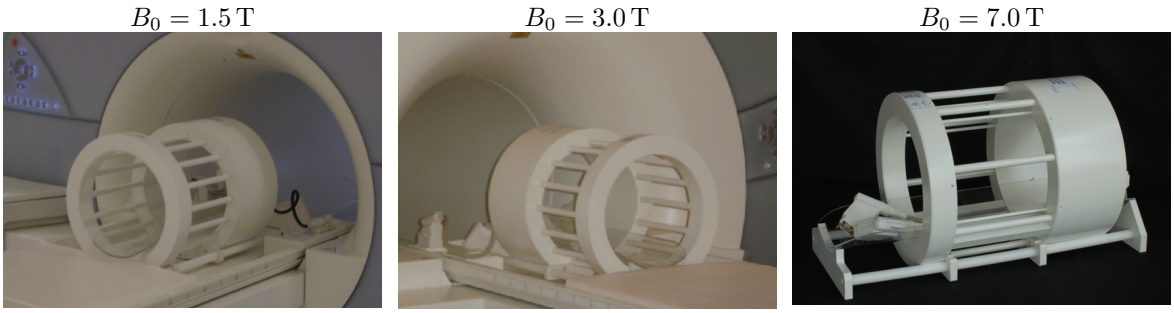


Abbildung 6.1: Verwendete HF-Volumenspulen für die verschiedenen Grundfeldstärken. Fotos der 1.5 T- und der 3.0 T-Spule mit freundlicher Genehmigung von A. Nagel, Foto der 7.0 T-Spule mit freundlicher Genehmigung der Rapid Biomed GmbH.

Phantom	Volumen [l]	c(NaCl) [%]	c(Agarose) [%]	Bemerkung
Kugelphantom 1	1.7	0.9	2.5	
Kugelphantom 2	1.7	0.9	5	
Flaschenphantom 1	0.5	5.8	2.5	c(NaCl) = 1 mol/l
Flaschenphantom 2	je 0.25	je 0.9	0/2.5/5	insgesamt 3 Flaschen
Auflösungphantom	≈ 1.5	0.9	5	vgl. Abbildung 6.2

Tabelle 6.1: Verwendete Meßphantome

Innendurchmesser der Spulen sind mit 25 cm ($B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$), 26.5 cm ($B_0 = 3.0\,\mathrm{T}$) bzw. 26 cm ($B_0 = 7.0\,\mathrm{T}$) vergleichbar. Kleine Durchmesser sind hierbei vor Vorteil, da dann im allgemeinen der Abstand zwischen gemessenem Objekt und der Spule geringer ist, was zu einem stärkeren Signal führt.

Die Spulen für 1.5 T und 3.0 T sind beide im *Hochpaß-Birdcage*-Design ausgeführt. Bei dieser Bauweise werden zylindrisch angeordnete, stabförmige Leiter, die an ihren Enden über Kondensatoren ringförmig miteinander verbunden sind, von einem sinusförmigen Strom $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ durchflossen. Dadurch kann ein homogenes, zur Zylinderachse transversales B_1-Magnetfeld erzeugt werden, das, wie in Kapitel 3.3 diskutiert, zur RF-Anregung der Kernspins dient. Durch eine höhere Anzahl von Stäben wird zwar eine bessere Homogenität des B_1-Feldes erreicht, allerdings sinkt wegen den zusätzlichen Kondensatoren bei zu vielen Stäben der Gütefaktor des Resonators [Haa00]. Die Spule für 7.0 T stellt eine Kombination aus einem *Birdcage*- und einem TEM-Resonator dar. Letzterer besteht aus einer koaxialen Kavität, womit im Vergleich zu einem reinen *Birdcage*-Design insbesondere bei Frequenzen $\nu > 100\,\mathrm{MHz}$ eine bessere Feldhomogenität bei geringeren Verlusten realisiert werden kann [Vau94].

6.3 Meßphantome

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich bei Natriumionen in Agarose-Gelen Tripelquantenkohärenzen erzeugen lassen [Woe01]. Da Agarose in der Forschung und in der Nahrungsmittelindustrie vielfältig Verwendung findet, halten sich die Materialkosten im Rahmen. Außerdem geschieht die Gelbildung problemlos, schnell und zuverlässig. Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit Phantome aus Agarose-Gelen verwendet. Die Gele wurden hergestellt, indem zunächst Kochsalzlösungen der gewünschten Konzentration unter ständigem Rühren mit der Agarose vermischt und anschließend über die vom Hersteller angegebene Gel-Übergangstemperatur erhitzt wurden. Sobald der durch den Magnetrührer in der Flüssigkeit entstandene Kavitationskegel durch die erhöhte Viskosität des sich bildenden Geles verschwunden war, wurden die Gele in Plastikbehälter gegossen, die erst nach einer Weile verschlossen wurden, um ein Ausgasen des Sauerstoffs zu ermöglichen. Für Agarosekonzentrationen ab etwa 5% muß kontrolliert werden, daß das sich bildende Gel noch flüssig genug ist, um in die Flaschen gegossen zu werden. Bei niedrigeren Agarosekonzentrationen verfestigt sich das Gel hingegen noch nicht bei der Erhitzung.

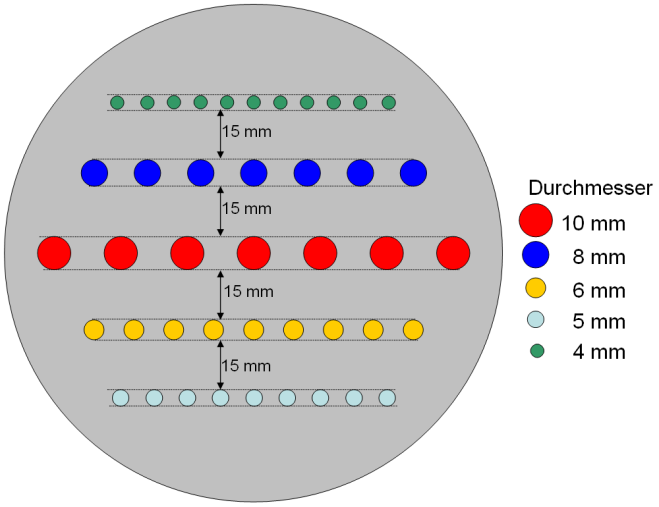


Abbildung 6.2: Skizze des verwendeten Auflösungsphantoms

In der vorliegenden Arbeit kamen verschiedene Phantome zur Anwendung, die in Tabelle 6.1 zusammengestellt sind. Kugelphantome weisen gegenüber Flaschenphantomen den Vorteil auf, daß sie sich besser shimmen lassen, daß also das B_0-Feld bei ihrer Verwendung noch homogener gemacht werden kann, was sich gerade bei der Detektion von Natrium-Mehrquantenkohärenzen als sehr wichtig herausstellen wird. Zur Überprüfung der erreichten Auflösung bei der Mehrquantenbildgebung wurde ein Auflösungsphantom aus Plexiglas mit Stäben unterschiedlichen Durchmessers verwendet (siehe Abbildung 6.2).

Aufgrund des geringen Signalrausch-Verhältnisses bei mehrquantengefilterten Natrium-Messungen besteht die Versuchung höhere Natrium-Konzentrationen zu verwenden. Allerdings machen Konzentrationen höher als ca. 1 mol/l wenig Sinn, da man sich einerseits zu sehr von den Verhältnissen in biologischen Systemen entfernt, andererseits der Signalgewinn auch nicht proportional mit der Konzentration ansteigt, weil die Magnetfelder bei zu hohen Ionenkonzentrationen aufgrund von Abschirmungseffekten nicht mehr ins Innere der Probe gelangen, so daß Kerne dort überhaupt nicht mehr angeregt werden.

6.4 Physiologische Eigenschaften von Natrium

Natrium-Ionen spielen in vielen physiologischen Schlüsselprozessen eine wichtige Rolle, was sie für die medizinische Diagnostik – auch in der Magnetresonanztomographie – interessant macht. Hier sollen kurz einige Grundlagen angerissen werden, ausführlichere Darstellungen finden sich beispielsweise in [Kli09, Spe08].

Zellmembranen sind ausschließlich permeabel für lipidlösliche Substanzen oder Gase, wie etwa O_2, die durch Diffusionsprozesse passiv in die Zelle gelangen können. Alle wasserlöslichen Stoffe müssen hingegen mit Hilfe von Membrantransportproteinen aktiv in die Zelle hinein transportiert werden. Man unterscheidet zwischen primär-aktiven und sekundär-aktiven Transportproteinen.

Bei primär-aktiven Transportproteinen wird der Transportprozeß direkt unter Verbrauch von ATP durchgeführt, wobei die benötigte Energie aus der Spaltung einer hochenergetischen Phosphatbindung gewonnen wird. Man bezeichnet diese Klasse von Proteinen, deren Funktionalität mit der Spaltung von ATP-Molekülen einhergeht, auch als ATPasen. Den prominentesten Vertreter für ein primär-aktives Membrantransportprotein stellt die Na^+/K^+-ATPase, auch Natrium-Kalium-Pumpe genannt, dar. Aktiviert durch extrazelluläre K^+-Ionen oder intrazelluläre Na^+-Ionen transportiert sie pro Pumpzyklus unter Verbrauch von einem Molekül ATP drei Natrium-Ionen aus der Zelle heraus und zwei Kalium-Ionen in die Zelle herein. Durch kontinuierliche Pumpleistung wird dabei ein Ionen-Konzentrationsgradient erzeugt, bei dem die intrazelluläre Natriumkonzentration niedrig ($c[Na^+_{in}]$ zwischen 8 mM und 30 mM), die extrazelluläre Natriumkonzentration dagegen hoch ($c[Na^+_{ex}] = 145\,mM$) ist und umgekehrt die intrazelluläre Kaliumkonzentration hoch ($c[K^+_{in}]$ zwischen 100 mM und 155 mM), sowie die extrazelluläre Kaliumkonzentration ($c[K^+_{ex}] = 4.4\,mM$) niedrig. Neben einem chemischen Konzentrationsgradienten wird aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von transportierten Ladungen auch ein elektrischer Feldgradient aufgebaut, der jedoch mit etwa 5 bis 10 mV nur geringfügig zum negativen Ruhemembranpotential der Zellen beiträgt. Durch den von der Na^+/K^+-ATPase erzeugten Kalium-Gradienten werden vielmehr Kalium-Ionenkanäle in der Zellmembran geöffnet, die K^+-Ionen aus der Zelle heraustreiben, was den Hauptprozeß zur Einstellung des Ruhepotentials darstellt. Mit Werten zwischen $-50\,mV$ bis $-80\,mV$ (Zytosolseite negativ gegenüber Extrazellulärraum) entspricht dann das Ruhepotential bei den meisten Zellen auch fast dem K^+-Gleichgewichtspotential von $-90\,mV$. Die Natrium-Kalium-Pumpe wandelt zusammengefaßt chemische Energie aus den Phosphatbindungen im ATP-Molekül um in potentielle Energie, die in den aufgebauten Ionengradienten und Feldgradienten steckt und von der Zelle für weitere Prozesse verwendet werden kann.

Hierbei kommen die sekundär-aktiven Transportproteine ins Spiel, die ihre Energie nicht direkt aus der Spaltung von ATP-Molekülen beziehen. Viele sogenannter Carrier-Proteine nutzen etwa den einwärts gerichteten Na^+-Gradienten als Energiequelle aus, um ein anderes Substrat entgegen seinem elektrochemischen Gradienten (sozusagen „bergauf“) in die Zelle hinein (Symport = Kotransport) oder aus ihr heraus (Antiport = Austausch) zu transportieren. So können beispielsweise in Epithelzellen Wasser, Ionen und Nährstoffe wie Glukose aufgenommen werden. Auch bei einer relativ geringen extrazellulären Glukose-Konzentration kann die Zelle mit einer hohen internen Glukose-Konzentration dabei über einen Carrier-Transportmechanismus noch Glukose gegen den chemischen Gradienten einführen und eine externe Glukosequelle gut ausnutzen. Umgekehrt können Abfallstoffe mit einer hohen intrazellulären Konzentration effizient entsorgt werden. Weitere wichtige Na^+-abhängige Carrierproteine transportieren beispielsweise Aminosäuren oder Neurotransmitter (bei Nervenzellen) in die Zelle hinein und H^+- oder Ca^{2+}-Ionen aus ihr heraus.

Vorraussetzung für den sekundär-aktiven Transport ist dabei immer ein primär-aktiver Transport-Vorgang, durch den zuvor potentielle Energie etwa in einem Ionen-Konzentrationsgradienten gespeichert werden konnte. Körperzellen verwenden insgesamt für die kontinuierliche Pumpaktivität der Na^+/K^+-ATPase zwischen 30 und 70% des im Stoffwechsel erzeugten ATP, womit dieser Prozeß dominant ist bei der Gewährleistung der Homöostase des Intrazellulärraumes. Der hohe Energieaufwand, der dafür betrieben wird, zeigt aber auch generell die elementare Bedeutung, die die unterschiedliche Ionenzusammensetzung der Extra- und Intrazellulärflüssigkeit für die Funktion der Zelle hat. Ein dauerhafter Zusammenbruch des Natrium-Gradienten, der auf ein Versagen der Natrium-Kalium-Pumpe hindeutet, ist daher ein starker Indikator für eine schwere Störung oder eine pathologische Veränderung des Gewebes. Bei einem Energiemangel, also einem Mangel an ATP, in der Zelle – wodurch auch immer dieser zustande gekommen sein mag – hört die Na^+/K^+-ATPase auf zu arbeiten. Der damit etwa durch Carrier-Transportprozesse einhergehende Anstieg

an intrazellulärem Natrium führt zu einer Depolarisation der Zelle, und im Extremfall würde das Membranpotential sogar dem Natrium-Gleichgewichtspotential von +60 mV entgegenstreben. Eine der Konsequenzen des veränderten Gleichgewichts ist der zunehmende Einstrom von Chlorid-Ionen in die Zelle, der zusammen mit den Na^+-Ionen zu einem Anstieg der intrazellulären Osmolarität führt. Der dadurch bewirkte osmotische Wassereinstrom hat wiederum eine Schwellung der betroffenen Zellen zur Folge. Daher ist die Natrium-Kalium-Pumpe, neben den vielen anderen physiologischen Prozessen, in denen sie eine Schlüsselrolle spielt, auch noch wesentlich an der Aufrechterhaltung eines normalen Zellvolumens beteiligt. Ein Einstrom von Natrium-Ionen und damit eine Depolaristaion der Zelle findet ebenfalls bei der Zellteilung statt. Daher kann die dauerhafte Zunahme der intrazellulären Natriumkonzentration auf ein Gewebe mit hohen Zellteilungsraten, etwa in einem Tumor, hinweisen. Immer ist aber entscheidend, daß sich pathologische Störungen bereits in einem relativ frühen Stadium an einer Veränderung der Natriumkonzentration ablesen lassen, möglicherweise schon bevor es auch zu morphologischen Veränderungen kommt.

7 Methoden

7.1 Basissequenzen 45
7.2 Flipwinkelkalibrierung 47
7.3 Magnetresonanz-Bildgebung 48
7.4 Filterung des Rohdatensignals 50
7.5 Erstellung von B_0-Karten 50
7.6 Mehrquantenfilterung 51

Das folgende Kapitel dient der Zusammenstellung einiger Methoden, die im Rahmen der Arbeit verwendet wurden. Das sind zunächst zwei Basissequenzen, auf denen die später benutzten, komplexeren Sequenzen aufbauen (Kapitel 7.1), gefolgt von einigen standardmäßig bei Messungen anzuwendenden, kleineren Methoden, wie etwa der Kalibration des Flipwinkels (Kapitel 7.2). Es wird nur eine kurze Beschreibung der Magnetresonanz-Bildgebung gegeben (Kapitel 7.3), da die Literatur hierzu sehr reichhaltig ist. Am Ende stehen Verfahren, mit denen sich Mehrquantenkohärenzen aus dem gemessenen ^{23}Na-Signal isolieren lassen (Kapitel 7.6).

7.1 Basissequenzen

Zunächst sollen jedoch zwei Basissequenzen diskutiert werden, auf denen alle weiteren verwendeten Sequenzen beruhen. Das sind zum einen der *Free Induction Decay* (FID), eine Sequenz, die nur aus einem RF-Puls mit anschließender Relaxation besteht (Abschnitt 7.1.1) und zum anderen die *Inversion-Recovery* (IR)-Sequenz, in der zwei RF-Pulse geschaltet werden (Abschnitt 7.1.2). Bei der Herleitung der jeweiligen Signalgleichung wird der Formalismus angewendet, der in den Kapiteln 3 und 4 entwickelt wurde. Insbesondere werden die Anwendung von RF-Pulsen durch den Superoperator $\hat{\hat{P}}$ (Gleichung $(3.3.4)$) und Relaxation durch den Superoperator $\hat{\hat{R}}$ (Gleichung $(4.6.1)$) ausgedrückt.

7.1.1 Free Induction Decay

Diese Sequenz besteht nur aus einem RF-Rechteckpuls (mit Phase ϕ und Flipwinkel $\theta = \omega_1 \tau_P$), der auf den thermischen Gleichgewichtszustand $|\mathsf{eq}\rangle$ (siehe Gleichung $(2.3.10)$) angewendet wird. Während der sich anschließenden Relaxation wird das Signal

$$S^{\mathsf{FID}} = \langle \mathsf{acq} | \hat{\hat{R}}(t) \hat{\hat{P}}(\theta, \phi) | \mathsf{eq} \rangle. \tag{7.1.1}$$

ausgelesen. Die Wirkung des Pulses auf den Grundzustand

$$\begin{aligned} \hat{\hat{P}}(\theta, \phi)|\mathsf{eq}\rangle &\propto D(-\phi, \theta, \phi) \hat{T}_{1,0} D^{-1}(-\phi, \theta, \phi) \\ &= \mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta, \phi) \hat{T}_{1,0} + \mathscr{D}^{(1)}_{-10}(\theta, \phi) \hat{T}_{1,-1} + \mathscr{D}^{(1)}_{10}(\theta, \phi) \hat{T}_{1,1} \end{aligned} \tag{7.1.2}$$

wird nach Gleichung $(3.3.5)$ berechnet. Es bilden sich Kohärenzen mit der Ordnung -1 und $+1$ aus, jeweils gewichtet über Wigner-d-Matrixelemente. Unter der Annahme einer isotropen Umgebung ergibt sich mit Gleichung $(4.6.1)$

$$\begin{aligned} \hat{\hat{R}}(t)\hat{\hat{P}}(\theta, \phi)|\mathsf{eq}\rangle \propto\ & f^{(0)}_{11}(t)(\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta, \phi) - 1)\hat{T}_{1,0} + f^{(0)}_{31}(t)\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta, \phi)\hat{T}_{3,0} \\ &+ \left(f^{(1)}_{11} \mathscr{D}^{(1)}_{-10}(\theta, \phi)\hat{T}_{1,-1} + f^{(1)}_{31}(t)\mathscr{D}^{(1)}_{-10}(\theta, \phi)\hat{T}_{3,-1} \right) e^{-i\Omega t} \\ &+ \left(f^{(1)}_{11}(t)\mathscr{D}^{(1)}_{10}(\theta, \phi)\hat{T}_{1,1} + f^{(1)}_{31}(t)\mathscr{D}^{(1)}_{10}(\theta, \phi)\hat{T}_{3,1} \right) e^{i\Omega t}. \end{aligned} \tag{7.1.3}$$

Wie am Ende von Kapitel 4.7 erwähnt, mußte dabei vor Anwendung des Relaxations-Superoperators eine Subtraktion von $\hat{T}_{1,0}$ durchgeführt werden. Während der Relaxation wird das Signal ausgelesen und aufgrund der Orthonormalität der Basis (siehe Gleichung $(\mathrm{A}.5.16)$) ergibt sich

$$\begin{aligned} S^{\mathsf{FID}} &= \langle \mathsf{acq}|\hat{\hat{R}}(t)\hat{\hat{P}}(\theta,\phi)|\mathsf{eq}\rangle \\ &\propto \mathsf{tr}\left(\hat{T}^{\dagger}_{1,-1}R(t)P(\theta,\phi)\hat{T}_{1,0}P^{-1}(\theta,\phi)R^{-1}(t)\right) \\ &\propto f^{(1)}_{11}\mathscr{D}^{(1)}_{10}(\theta,\phi)e^{i\Omega t} \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}}e^{i(\phi+\Omega t)}f^{(1)}_{11}(t)\sin\theta, \end{aligned} \tag{7.1.4}$$

da nur Terme proportional zu $\hat{T}_{1,1}$ detektiert werden können. Eingesetzt aus Gleichung $(4.3.22)$ erhält man schließlich

$$|S^{\mathsf{FID}}| \propto \sqrt{\frac{1}{2}}\frac{1}{5}\left(3e^{-R^{(1)}_1 t}+2e^{-R^{(1)}_2 t}\right)\sin\theta. \tag{7.1.5}$$

Das FID-Signal zerfällt also biexponentiell, wobei die kurze Komponente $R^{(1)}_1$ 60% und die lange Komponente $R^{(1)}_2$ 40% zum Signal beitragen.

7.1.2 Inversion Recovery

Diese Sequenz besteht aus zwei Rechteck-Pulsen, einem $180°$-Inversionspuls mit anschließender Relaxation der Dauer τ_I (der sogenannten Inversionszeit), gefolgt von einem $90°$-Auslesepuls. Die allgemeine Signalgleichung lautet damit

$$S^{\mathsf{IR}} = \langle \mathsf{acq}|\hat{\hat{R}}(t)\hat{\hat{P}}(\theta_2=\pi/2,\varphi_2)\hat{\hat{R}}(\tau_I)\hat{\hat{P}}(\theta_1=\pi,\varphi_1)|\mathsf{eq}\rangle. \tag{7.1.6}$$

Wir greifen Gleichung $(7.1.3)$ auf, die die Situation nach dem Anregungspuls mit sich anschließender Relaxation wiedergibt. Zur Vereinfachung der Notation vernachlässigen wir die Terme mit Kohärenzordnung ±1, was wegen $\mathscr{D}^{(1)}_{-10}(\pi)=\mathscr{D}^{(1)}_{10}(\pi)=0$ gerechtfertigt ist, solange der $180°$-Puls exakt genug ist. Theoretisch könnten diese Terme auch mit der Phase-Cycling-Methode (Kapitel 7.6) weggefiltert werden, was in der Praxis allerdings nicht gemacht wird. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Relaxation (wie am Ende von Kapitel 4.7 erwähnt) mit $\sigma-\sigma_{\mathsf{eq}}$ und nicht mit σ durchgeführt werden mußte. Weitergerechnet wird allerdings wieder mit σ, so daß man noch $\sigma_{\mathsf{eq}}=|10\rangle$ hinzuaddieren muß. Zum Zeitpunkt $t=\tau_I$ kurz vor dem zweiten Puls, lautet damit der Dichteoperator

$$\sigma(\tau_I) \propto \left(1+f^{(0)}_{11}(\tau_I)(\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1)-1)\right)\hat{T}_{1,0}+f^{(0)}_{31}(\tau_I)\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1)\hat{T}_{3,0}. \tag{7.1.7}$$

Der zweite Puls erzeugt aus $\hat{T}_{1,0}$ Einquanten- und aus $\hat{T}_{3,0}$ Ein- und Dreiquantenkohärenzen, und direkt nach Pulsende lautet die Dichtematrix

$$\hat{\hat{P}}(\theta_2=\pi/2,\varphi_2)\hat{\hat{R}}(\tau_I)\hat{\hat{P}}(\theta_1=\pi,\varphi_1)|\mathsf{eq}\rangle = \sigma_1+\sigma_3 \tag{7.1.8}$$

mit

$$\begin{aligned} \sigma_1 = &\left(1+f^{(0)}_{11}(\tau_I)(\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1)-1)\right)\left(\mathscr{D}^{(1)}_{-10}(\theta_2,\varphi_2)\hat{T}_{1,-1}+\mathscr{D}^{(1)}_{10}(\theta_2,\varphi_2)\hat{T}_{1,1}\right) \\ &+f^{(0)}_{31}(\tau_I)\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1)\left(\mathscr{D}^{(3)}_{-10}(\theta_2,\varphi_2)\hat{T}_{3,-1}+\mathscr{D}^{(3)}_{10}(\theta_2,\varphi_2)\hat{T}_{3,1}\right) \end{aligned} \tag{7.1.9}$$

und

$$\sigma_3 = f^{(0)}_{31}(\tau_I)\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1)\left(\mathscr{D}^{(3)}_{-30}(\theta_2,\varphi_2)\hat{T}_{3,-3}+\mathscr{D}^{(3)}_{30}(\theta_2,\varphi_2)\hat{T}_{3,3}\right). \tag{7.1.10}$$

Wenn der zweite Puls nicht exakt einen Flipwinkel von $\theta_2=\pi/2$ erzeugt, bleiben (wegen $\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_2)\neq0$) auch Nullquantenkohärenzen erhalten. Da jedoch direkt nach dem Puls die Datenakquisition beginnt und lediglich Einquantenkohärenzen detektiert werden können, werden evtl. vorhandene Nullquantenkohärenzen vernachlässigt und sind in Gleichung $(7.1.8)$ nicht aufgeführt. Bei der sich anschließenden Relaxation erhält jeder Term noch einen Faktor $f^{(1)}_{11}(\tau_2)e^{-i\Omega\tau_2}$ bzw. $f^{(1)}_{31}(\tau_2)e^{-i\Omega\tau_2}$ hinzu und die Signalgleichung lautet schlußendlich mit Gleichung $(2.3.9)$

unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Basis (Gleichung (A.5.16))

$$S^{\mathsf{IR}} \propto \left(1 + (\mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1) - 1) f^{(0)}_{11}(\tau_I)\right) \mathscr{D}^{(1)}_{-10}(\theta_2,\varphi_2) e^{-i\Omega t} f^{(1)}_{11}(t) + \mathscr{D}^{(1)}_{00}(\theta_1,\varphi_1) f^{(0)}_{31}(\tau_I) \mathscr{D}^{(3)}_{-10}(\theta_2,\varphi_2) e^{-i\Omega t} f^{(1)}_{31}(t). \tag{7.1.11}$$

Durch Einsetzen der Relaxationsfaktoren aus den Gleichungen (4.3.14), (4.3.16), (4.3.22) und (4.3.24) erhält man, wenn die Phasen $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ gesetzt werden,

$$S^{\mathsf{IR}} \propto \left(1 + (\cos(\theta_1) - 1) f^{(0)}_{11}(\tau_I)\right) \sqrt{\tfrac{1}{2}} \sin(\theta_2) e^{-i\Omega t} f^{(1)}_{11}(t) + \cos(\theta_1) f^{(0)}_{31}(\tau_I) \tfrac{\sqrt{3}}{8} \left(3 + 5\cos\left(2\theta_2\right)\right) \sin(\theta_2) e^{-i\Omega t} f^{(1)}_{31}(t) \tag{7.1.12}$$

und letztlich mit $\theta_1 = \pi$ und $\theta_2 = \pi/2$

$$S^{\mathsf{IR}} \propto \sqrt{\tfrac{1}{2}} \left(1 - 2 f^{(0)}_{11}(\tau_I)\right) f^{(1)}_{11}(t) e^{-i\Omega t} + \tfrac{\sqrt{3}}{4} f^{(0)}_{31}(\tau_I) f^{(1)}_{31}(t) e^{-i\Omega t}. \tag{7.1.13}$$

Zunächst wird der erste Term betrachtet. Er verschwindet für $f^{(0)}_{11}(\tau_I) = 1/2$. Da diese Gleichung allerdings transzendent ist, lassen sich nur numerische Lösungen für die entsprechenden Werte von $R^{(0)}_1$ und $R^{(0)}_2$ finden. Um trotzdem eine Abschätzung zu erhalten, wird eine effektive Relaxationskonstante $R^{(0)}_{\mathsf{eff}}$ durch einen monoexponentiellen Ansatz

$$f^{(0)}_{11}(\tau_I) = \frac{1}{5}\left(e^{-R^{(0)}_1 \tau_I} + 4e^{-R^{(0)}_2 \tau_I}\right) \approx e^{-R^{(0)}_{\mathsf{eff}} \tau_I} = f^{(0)}_{11,\mathsf{eff}}(\tau_I) \tag{7.1.14}$$

eingeführt. Für kleine Werte von τ_1 kann die Taylorreihen-Entwicklung der Exponentialfunktion abgebrochen werden und es gilt in erster Ordnung

$$R^{(0)}_{\mathsf{eff}} = \frac{1}{5} R^{(0)}_1 + \frac{4}{5} R^{(0)}_2. \tag{7.1.15}$$

Mit dieser Vereinfachung kann nun die Gleichung $f^{(0)}_{11,\mathsf{eff}}(\tau_I = \tau_{I,0}) = 1/2$ einfach gelöst werden, und man erhält

$$R^{(0)}_{\mathsf{sup}} = \ln 2 / \tau_{I,0}, \tag{7.1.16}$$

wenn bei der Inversionszeit $\tau_I = \tau_{I,0}$ der Nulldurchgang des IR-Signals stattfindet. Andersherum herum gesagt unterdrückt die IR-Sequenz, wenn die Inversionszeit auf $\tau_I = \tau_{I,0}$ gesetzt wird, gerade Signal von solchen Natriumkernen, die mit einer Relaxationsrate wie in Gleichung (7.1.16) relaxieren. Stillschweigend wurde bisher davon ausgegangen, daß vor dem $180°$-Puls keine (Rest-)Transversalmagnetisierung vorliegt. Für eine endliche Repetitionszeit TR in der Sequenz muß Gleichung (7.1.16) modifiziert werden. Die entsprechende Beziehung lautet dann [Haa99]

$$R^{(0)}_{\mathsf{sup}} = \ln\left(2 + e^{-\mathsf{TR}\cdot R^{(0)}_{\mathsf{sup}}}\right) / \tau_{I,0} \tag{7.1.17}$$

und läßt sich nicht mehr algebraisch nach $R^{(0)}_{\mathsf{sup}}$ auflösen. Die beiden longitudinalen Relaxationsraten können durch die Messung von $f^{(0)}_{11}(\tau_I)$ mit der IR-Sequenz bestimmt werden, allerdings gibt es Probleme bei den Fits, falls beide Werte sehr ähnlich sind. Der zweite Term in Gleichung (7.1.13) enthält in $f^{(0)}_{31}(t)$ ebenfalls die beiden longitudinalen Relaxationsraten, deren Bestimmung mittels der irTQF-Sequenz in Kapitel 8.3 näher untersucht wird.

7.2 Flipwinkelkalibrierung

Nach Gleichungen (3.2.2) und (3.3.3) hängt der Flipwinkel θ linear vom gyromagnetischen Verhältnis γ des betreffenden Kerns, von der Stärke des B_1-Feldes der Spule, sowie von der Pulsdauer τ_p ab. Da die Stärke des B_1-Feldes durch die Bauart der Spule und ihre Beladung bestimmt ist, muß für jede gemessene Probe empirisch eine Referenzspannung ermittelt werden, die bei vorgegebener Pulsdauer einen bestimmten Flipwinkel erzeugt. Dabei ist die Referenzspannung durch den Hersteller der verwendeten MR-Tomographen definiert als die Spannung, mit der bei einer Pulsdauer von $\tau_p = 1\,\mathrm{ms}$ ein Flipwinkel von $180°$ erreicht wird. Für ^{1}H-Messungen ist vom Hersteller eine Routine vorgesehen, mit der die Referenzspannung automatisch bestimmt werden kann. Im Gegensatz dazu muß dies

für ^{23}Na-Messungen von Hand durchgeführt werden. Dazu wird die Pulsspannung in 10 V-Schritten bis zu dem für die verwendeten Spulen maximal zulässigen Wert von 350 V erhöht und das jeweils akquirierte FID-Signal aufintegriert. Nach der FID-Signalgleichung $(7.1.5)$ ergibt sich ein sinusförmiger Verlauf, und das Signalmaximum befindet sich gerade bei $\theta = 90°$. Die für diesen Flipwinkel angelegte Pulsspannung entspricht bei einer Pulslänge von $\tau_p = 0.5$ ms gerade der Referenzspannung.

7.3 Magnetresonanz-Bildgebung

Mehrquantengefilterte Spektroskopie-Sequenzen lassen sich sehr einfach mit (Einquanten-) Natrium-Bildgebungssequenzen kombinieren, da nur zwei zusätzliche Rechteckpulse zur Erzeugung der Mehrquantenkohärenzen vorgeschaltet werden müssen. Bevor die in der vorliegenden Arbeit für eine mehrquantengefilterte Natrium-Bildgebung verwendete Sequenz vorgestellt wird, sollen kurz die Grundlagen der MR-Bildgebung rekapituliert werden (eine ausführlichere Behandlung findet sich beispielsweise in [Haa99]).

7.3.1 Ortskodierung des Signals

Wörtlich genommen bedeutet *Tomographie*, von dem sich der Begriff der Magnetresonanztomographie ableitet, nichts anderes als ein Objekt zu zerschneiden und sein Inneres aufzuzeichnen. Der große Vorteil der Magnetresonanztomographie bei der nach einer RF-Anregung der Kernspins in der Probe ortsaufgelöst das resultierende Magnetresonanzsignal aufgezeichnet wird, ist, daß die Probe dabei nicht physisch zerschnitten werden muß. Die Ortskodierung des Signals wird stattdessen über eine Phasenkodierung durchgeführt. Dazu wird dem Grundmagnetfeld ein orts- und zeitabhängiges Gradientenfeld $\mathbf{rG}(t)$ mit

$$\mathbf{G}(t) = \frac{\partial B_z(t)}{\partial x}\mathbf{e}_x + \frac{\partial B_z(t)}{\partial y}\mathbf{e}_y + \frac{\partial B_z(t)}{\partial z}\mathbf{e}_z = G_x(t)\mathbf{e}_x + G_y(t)\mathbf{e}_y + G_z(t)\mathbf{e}_z \tag{7.3.1}$$

überlagert, was zu einer orts- (und zeit-)abhängigen Resonanzfrequenz

$$\omega(\mathbf{r}, t) = \gamma B(\mathbf{r}, t) = \gamma\left(B_0 + \mathbf{rG}(\mathbf{r}, t)\right) \tag{7.3.2}$$

der Kerne in der Probe führt. Nach Gleichung $(3.1.6)$ weist dann das akquirierte Signal

$$S(\mathbf{r}, t) = S_0(\mathbf{r}, t)e^{i\phi(\mathbf{r},t)t} \tag{7.3.3}$$

ebenso eine orts- und zeitabhängige Phase auf. Der Parameter S_0 umfaßt alle Vorfaktoren sowie den dynamischen Anteil von der internen Wechselwirkung, der in Gleichung $(3.1.6)$ mit $a_{1,1}(t)$ bezeichnet wurde und im wesentlichen der Transversalmagnetisierung M_t zum Zeitpunkt der Signalakquisition entspricht. Die Zeitabhängigkeit der Gradienten $\mathbf{G}(t)$ kann fast beliebig variiert werden, eine Einschränkung ergibt sich lediglich durch die Hardware der verwendeten MR-Tomographen. In einem Voxel an der Position $\mathbf{r}$ wird nach einer Zeit t die Phase

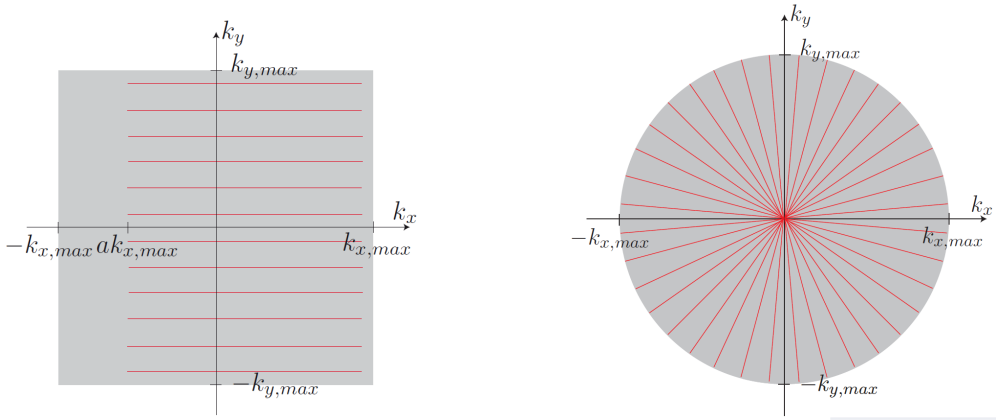
$$\phi(\mathbf{r}, t) = \gamma\mathbf{r}\int_0^t \mathbf{G}(t')\mathrm{d}t' + \Phi_0 = 2\pi\mathbf{k}(t) + \phi_0 \tag{7.3.4}$$

aufakkumuliert, wobei der Wellenzahlvektor

$$\mathbf{k}(t) = \frac{\gamma}{2\pi}\int_0^t \mathbf{G}(t')\mathrm{d}t' \tag{7.3.5}$$

eingeführt wurde. Das gesamte Meßsignal der gemessenen Probe berechnet sich nach einer Integration über alle Voxel zu

$$S(\mathbf{k}(t), t) = \int_V \mathrm{d}^3 r S_0(\mathbf{r}, t)e^{2\pi i\mathbf{k}(t)\mathbf{r}} \tag{7.3.6}$$



(a) Kartesische k-Raum-Abtastung. **(b)** Radiale k-Raum-Abtastung.

Abbildung 7.1: Verschiedene k-Raum Trajektorien. Abbildungen mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [Nag09a].

und entspricht gerade der Fouriertransformierten des ortsaufgelösten Signals $S_0(\mathbf{r}, t)$. Dieses läßt sich also gerade über die Rücktransformation des im Frequenz-Raum gemessenen Signals

$$S_0(\mathbf{r}, t) = \mathcal{F}^{-1}\{S(\mathbf{k}(t), t)\} = \int_V \mathrm{d}^3 r S(\mathbf{k}(t), t) e^{-2\pi i \mathbf{k}(t)\mathbf{r}} \tag{7.3.7}$$

zurückgewinnen.

7.3.2 k-Raum Trajektorien

Bei fast allen klinischen Anwendungen wird eine kartesische Abtastung des k-Raums gewählt (vgl. Abbildung 7.1a), bei der die Meßpunkte in einer Schicht zeilenweise aufgenommen werden. Dies hat den Vorteil, daß die abgetasteten Punkte bereits auf einem kartesischen Gitter liegen und die Bildrekonstruktion somit direkt über eine *Fast Fourier Transformation* durchgeführt werden kann. Zur kartesischen Auslese des k-Raums gibt es zahlreiche Techniken, die sich in zwei Gruppen aufteilen lassen. Bei den Gradienten-Echo-Sequenzen wird das Signal mit einem Gradienten zunächst dephasiert und mit einem entgegengesetzten Gradienten wieder refokussiert, bei den Spin-Echo-Sequenzen wird zur Refokussierung des Signals stattdessen ein $180°$-Puls verwendet. Die Schichtselektion erfolgt entweder ebenfalls phasenkodiert oder mittels eines Schichtselektionspulses. In ersterem Fall wird die gesamte Probe mit einem kurzen Rechteckpuls dreidimensional angeregt, in letzterem Fall wird beispielsweise mit einem Sinc-Puls, der länger ausfällt als ein Rechteckpuls, und einem Schichtselektionsgradienten nur eine Schicht der Probe - zweidimensional - angeregt [Haa99]. Um möglichst kurze Echo-Zeiten zu ermöglichen oder bei rasch zerfallendem Signal kann zusätzlich eine asymmetrische Auslese implementiert werden (in Abbildung 7.1a durch den Parameter a angedeutet), bei der das Zentrum des k-Raumes mit dem meisten Signal früher erreicht wird. Trotzdem benötigen die Phasenkodiergradienten wegen Anforderungen an die Auflösung und das Signalrauschverhältnis noch eine gewisse Zeit, so daß die Signalakquisition auch bei einer dreidimensionalen Auslese und einem Rechteck-Anregungspuls erst nach einer minimalen Echozeit von etwa 1 ms beginnen kann.

Für die Natrium-Einquantenbildgebung werden Sequenzen mit einer möglichst kurzen Echozeit benötigt, da das Signal aufgrund der hohen Relaxationsraten rasch zerfällt. Eine Möglichkeit, die bereits von Lauterbur vorgeschlagen wurde [Lau73], ist die k-Raum-Abtastung direkt im k-Raumzentrum mit dem meisten Signal zu beginnen und dann radial nach außen zu „fahren“ (Abbildung 7.1b). Da die Phasenkodiergradienten während der Auslese geschaltet werden, kann mit der Signalakquisition direkt nach einem kurzen Rechteck-Puls zur Anregung der gesamten Probe begonnen werden. Die Echozeit wird dann nach unten nur noch durch eine kurze Totzeit begrenzt, die der Tomograph benötigt, um von der Anregung zur Aufnahme des Signals umzuschalten. Ein Nachteil der radialen Abtastung bleibt jedoch, daß die gemessenen Punkte erst auf ein kartesisches Gitter *regriddet* werden müssen, bevor sie dem Algorithmus der *Fast Fourier Transformation* zugänglich sind, mit dem die Fouriertransformation in einer akzeptabel kurzen Zeit durchgeführt werden kann. Das in der vorliegenden Arbeit benutzte Gridding-Verfahren wird in [Nag09a] näher erläutert.

Aus der Perspektive der mehrquantengefilterten Bildgebung ist eine möglichst kurze Echo-Zeit nicht mehr das vordringlichste Ziel, weil das Signal dort erst zu einem späteren Zeitpunkt sein Maximum erreicht. Andererseits sind die benötigten Echozeiten immer noch so kurz, daß eine radiale Abtastung trotzdem ihre Berechtigung haben kann.

7.3.3 Dichteangepaßte radiale Abtastung

Bei einer radialen Verteilung der Meßpunkte werden die inneren k-Raum-Bereiche stärker abgetastet als die äußeren Bereiche. Da man mit einer homogenen Abtastung ein höheres Signalrauschverhältnis erzielen kann, wurde vorgeschlagen durch spiralförmige k-Raum-Trajektorien eine solche homogene Abtastung zu erreichen [Boa97]. Nachteile sind dabei jedoch hohe Anforderungen an die Hardware des Gradientensystems und eine komplizierte Implementierung der Sequenz. In einem weiteren Ansatz konnte eine homogenere Abtastung des k-Raums erreicht werden, in dem die Geschwindigkeit der aufgenommenen radialen Trajektorien außen im k-Raum so abgesenkt wurde, daß die mittlere Abtastdichte in jeder Kugelschale konstant bleibt [Nag09b]. Aufgrund von Hardwareeinschränkungen (Gradientenanstiegsrate und Gradientenamplitude) ist dies nur für k-Raum-Radii mit $k > k_0 = k(t_0)$ möglich. Der Gradient ist daher zunächst trapezförmig und erst bei einer Zeit $t = t_0$ fällt der Gradient mit

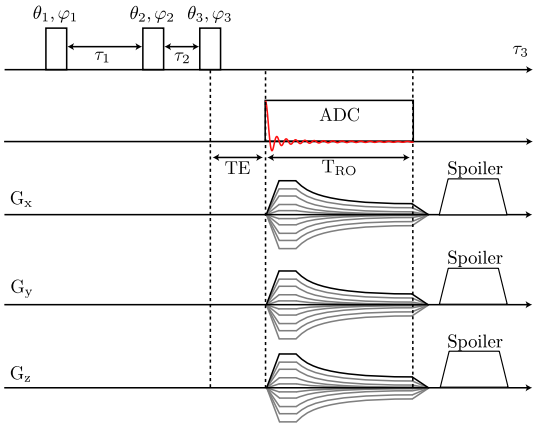


Abbildung 7.2: Sequenzschema der dichteangepaßten 3D radialen k-Raum-Auslese mit zwei vorgeschalteten RF-Pulsen zur Filterung von Tripelquantenkohärenzen

$$G(t) = \sqrt{G_x(t)^2 + G_y(t)^2 + G_z(t)^2} = k_0^2 G_0 \left(3\tfrac{\gamma}{2\pi} G_0 (t - t_0) + k_0^3\right)^{-3/2} \tag{7.3.8}$$

ab, um eine dichteangepaßte Abtastung zu gewährleisten (Abbildung 7.2). Für eine mehrquantengefilterte Bildgebung wurde die dichteangepaßte Sequenz mit zwei zusätzlichen Rechteckpulsen zur Erzeugung von Mehrquantenkohärenzen kombiniert (Abbildung 7.2). Die Gradienten zur Ortskodierung des Signals stören dabei nicht die Mehrquantenfilterung im Zuge des *Phase Cyclings*, da nach dem letzten Puls nur Einquantenkohärenzen detektiert werden können, so daß die zusätzlichen, durch die Gradienten erzeugten Phasen in jedem der akquirierten Signale konstant bleiben.

7.4 Filterung des Rohdatensignals

Durch Filterung der Rohdaten kann ein höheres Signalrauschverhältnis erzielt und *Gibbs-Ringing*-Artefakte unterdrückt werden. Häufig verwendet man als Filterfunktion mit der die Rohdaten vor der Fourier-Transformation multipliziert werden müssen, einen sogenannten Hamming-Filter

$$F_{\text{Hamming}} = \epsilon + (1 - \epsilon)\cos(2\pi k/W). \tag{7.4.1}$$

Zum einen werden damit hohe Frequenzkomponenten, die im Rauschen stecken, herausgefiltert, andererseits findet auch eine Mittelung von benachbarten Meßpunkten statt. Der Parameter ϵ bestimmt die Stärke der Filterung, W ist ein Maß für die Fensterbreite.

7.5 Erstellung von B_0-Karten

Das tripelquantengefilterte ^{23}Na-Signal ist stark abhängig von der in der gemessenen Probe vorherrschenden B_0-Inhomogenität Ω (Kapitel 8.1). Um für diese auch ein quantitatives Maß zu erhalten, werden in den späteren Untersuchungen B_0-Karten herangezogen, die mit einem relativ einfachen Ansatz aus den Phasen-Differenzen von zwei Natrium-Einquanten-Bildern berechnet werden [Tan05b]. Bezeichnen Φ_1 und Φ_2 die Phasen aus einem Voxel der zwei Bilder, die mit verschiedenen Echo-Zeiten TE_1 und TE_2 akquiriert wurden, erhält man für die B_0-Inhomogenität in dem gewählten Voxel

$$\Omega = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\mathrm{TE}_1 - \mathrm{TE}_2} \tag{7.5.1}$$

Mit der Software Matlab (Mathworks, Natick, USA) konnten die Berechnungen automatisiert für jeden Voxel durchgeführt und graphisch wiedergegeben werden.

7.6 Mehrquantenfilterung

In den Kapiteln 3 und 4 wurde diskutiert, wie sich Mehrquantenkohärenzen, d.h. Kohärenzen mit einer Ordnung $m > 1$, durch eine Folge von RF-Pulsen mit anschließenden Relaxationsperioden erzeugen lassen. Allerdings stellt sich noch die Frage, wie aus den vielen verschiedenen Kohärenzen, die sich im Verlaufe der Sequenz ausbilden, solche mit einer bestimmten Ordnung, wie z. B. Tripelquantenkohärenzen, selektiv herausgefiltert werden können. Zwei Methoden wurden dazu vorgeschlagen, zum einen die Gradientenmethode, die in Abschnitt 7.6.2 nur kurz angerissen wird, weil sie heutzutage kaum noch Verwendung findet, zum anderen die *Phase Cycling*-Methode, auf die im folgenden Abschnitt 7.6.1 ausführlicher eingegangen wird und auf der die in dieser Arbeit verwendete Mehrquantenfilterung beruht.

7.6.1 Phase Cycling

Zur Erzeugung und Detektion von Mehrquantenkohärenzen werden minimal drei Pulse benötigt (siehe Abbildung 7.3). Der erste Puls generiert Einquantenkohärenzen (siehe Gleichung $(7.1.2)$), die mit dem zweiten Puls in Kohärenzen höherer Ordnungen überführt werden. Da am Ende aber nur Einquantenkohärenzen (mit Ordnung $+1$) detektiert werden können (siehe Gleichung $(2.3.8)$), muß noch ein dritter Puls geschaltet werden, der die Mehrquantenkohärenzen zurück in Einquantenkohärenzen transformiert. Nach dem ersten Puls gibt es drei mögliche Kohärenzordnungen ($m_1 = 0, \pm 1$) und nach dem zweiten bereits sieben ($m_2 = -3, \ldots, +3$), so daß insgesamt 21 verschiedene, sogenannte Kohärenzpfade durchlaufen werden können, die durch m_1 und m_2 eindeutig charakterisiert sind (Abb. 7.3). Das gemessene Signal

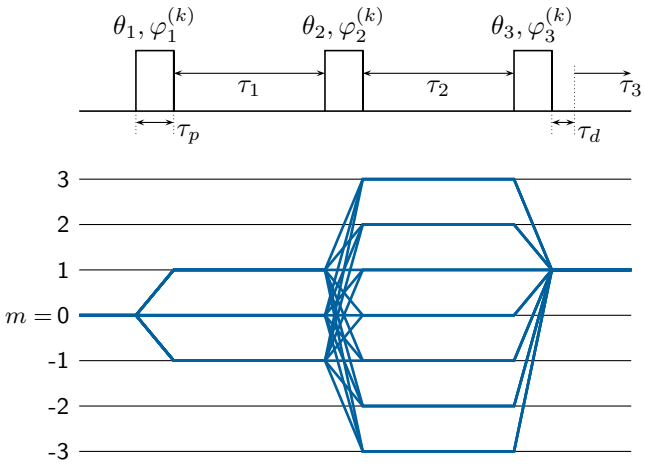


Abbildung 7.3: Mögliche Kohärenzpfade, die bei einer Sequenz aus drei RF-Pulsen bei einem Spin-3/2-Kern durchlaufen werden können

$$S = \sum_{m_1=-1}^{1} \sum_{m_2=-3}^{3} S_{m_1 m_2} \tag{7.6.1}$$

setzt sich am Ende aus Beiträgen von allen Kohärenzpfaden zusammen. Da nur Signalkomponenten mit Kohärenzordnung $+1$ detektiert werden, was quasi einer automatischen Filterung auf dem letzten Puls entspricht, wird m_3 nicht mehr indiziert. Dasselbe gilt für das thermische Gleichgewicht vor Anwendung des ersten Pulses, in dem nach Gleichung $(2.3.5)$ nur Kohärenzen mit Ordnung $m_0 = 0$ (und Rang 1) auftreten.

Das gemessene ^{23}Na-Signal enthält nur dann Beiträge von Tripelquantenkohärenzen, falls die Beweglichkeit der Natrium-Ionen eingeschränkt ist [Jac86] (siehe Kapitel 4.3) und nur dann Beiträge von Doppelquantenkohärenzen von Rang 2, falls in der Umgebung der Ionen eine makroskopischen Anisotropie vorliegt [KH97] (siehe Kapitel 4.4). Um solche Information zu erhalten, müssen die betreffenden Signalkomponenten im gesamten Signal isoliert werden oder andersherum ausgedrückt, die ungewünschten Signalbeiträge, die etwa nur über Einquantenkohärenzen gelaufen sind, müssen unterdrückt werden. Üblicherweise wird eine solche Mehrquantenfilterung durch ein sogenanntes *Phase Cycling* erreicht.

Diese Methode macht sich zunutze, daß, wie in Gleichung $(3.3.5)$ gezeigt, bei jedem Magnetisierungstransfer, also bei jeder Operation, die wie etwa die Anwedung eines RF-Pulses die Ordnung einer Kohärenz verändert, eine charakteristische Phase $\Phi = e^{i\Delta m \phi}$ aufakkumuliert wird. Diese Phase hängt ab von der Differenz $\Delta m = m_f - m_i$ der Ordnungen m_f nach dem Magnetisierungstransfer und m_i davor. In einer Dreipuls-Sequenz bekommt demnach jeder der zusammen 21 Pfade $S^{(k)}_{m_1 m_2}$ eine charakteristische Phase

$$\Phi^{(k)}_{m_1,m_2}(\varphi_1^{(k)}, \varphi_2^{(k)}, \varphi_3^{(k)}, \psi^{(k)}) = m_1 \varphi_1^{(k)} + (m_2 - m1)\varphi_2^{(k)} + (1 - m_2)\varphi_3^{(k)} - \psi^{(k)}, \tag{7.6.2}$$

wenn $\varphi_j^{(k)}$ die Phase auf dem j-ten Puls im k-ten Durchlauf des Phasenzyklus bezeichnet und $\psi^{(k)}$ die Phase auf dem Receiver darstellt, die unabhängig von den jeweilig durchlaufenen Kohärenzpfaden für alle Signalkomponenten identisch ist. Die Idee des Phase Cyclings besteht nun darin, bei geschickter Wahl der Pulsphasen $\varphi_j^{(k)}$, s Signale $S^{(k)}$ aufzunehmen und aufzuaddieren:

$$S = \sum_{k=0}^{s-1} S^{(k)}(t) = \sum_{k=0}^{s-1} \sum_{m_1,m_2} S_{m_1,m_2}^{(k)}(t). \tag{7.6.3}$$

Ziel ist es je nach Art der gewünschten Filterung, bei der Aufnahme von s Signalen, das aufaddierte Signal in eine allgemeine Form

$$S = S_0 \sum_{k=0}^{s_1-1} \sum_{l=0}^{s_2-1} (-1)^{k+l} x_1^k x_2^l \tag{7.6.4}$$

mit $x_1 = e^{2\pi i m_1/s_1}, x_2 = e^{2\pi i m_2/s_2}$, $s = s_1 s_2$ und $p, s_1, s_2 \in \mathbb{Z}$ zu bringen. Durch eine geeignete Wahl von s_1, s_2 und der Pulsphasen $\varphi_j^{(k)}$ lassen sich damit, wie in Anhang B.12 gezeigt wird, gewünschte Kohärenzpfade $(0 \to m_1 \to m_2 \to 1)$ herausfiltern. Für die genaue Wahl der Pulsphasen läßt sich keine generelles Rezept formulieren, allerdings können verschiedene Möglichkeiten durch „Ausprobieren“ ermittelt werden (siehe Kapitel 10.5). Es folgen nun einige Beispiele für verschiedene Mehrquantenfilter.

7.6.1.1 Tripelquantenfilterung

Zunächst sollen lediglich Signalbeiträge gefiltert werden, die nach dem zweiten Puls eine Kohärenzordnung $m_2 = \pm 3$ aufweisen. Wenn auf dem ersten Puls keine Filterung stattfindet, ist dort nach wie vor die Erzeugung von Kohärenzen mit Ordnungen $m_1 = \pm 1$ und $m_1 = 0$ möglich. Allerdings bietet ein möglichst exakter $90°$-Puls, der aus dem thermischen Gleichgewicht nur ± 1-Kohärenzen erzeugt (siehe Gleichung $(\mathrm{C}.3.1)$), Nullquantenkohärenzen jedoch unterdrückt, einen gewissen Filtereffekt. Allgemein gilt, daß, um einen Mehrquantenfilter auf die Kohärenzordnung $\pm m$ zu realisieren, nach Gleichung $(\mathrm{B}.12.2)$ die Länge des Phase Cycles mindestens $s = 2m$ betragen muß. Für die Länge des Zyklus eines Tripelquantenfilters wird daher als minimal möglicher Wert $s = 6$ gewählt. Ein oft benutztes Schema für die Pulsphasen lautet [Han99, Tan05b]

$$\varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\frac{\pi}{3}, \quad \varphi_2^{(k)} = \alpha_2 + k\frac{\pi}{3}, \quad \varphi_3^{(k)} = 0, \quad \psi^{(k)} = k\pi. \tag{7.6.5}$$

Es wird durch die beiden Startphasen α_1 und α_2 charakterisiert, die immer auf $\alpha_1 = 30°$ und $\alpha_2 = 120°$ gesetzt werden. Mit diesem Schema erhält man nach Aufsummation der einzelnen Signale, dessen Komponenten $S_{m_1,m_2}^{(k)}$ im k-ten Durchlauf des Phasenzyklus entsprechend Gleichung $(7.6.2)$ durch eine Phase $\Phi_{m_1,m_2}^{(k)}$ charakterisiert werden,

$$S = S_0 \sum_{k=0}^{6\mathbb{N}-1} e^{-i\Phi_{m_1,m_2}^{(k)}} = S_0 e^{i(\alpha_1 m_1 + \alpha_2(m_2-m_1))} \sum_{k=0}^{6\mathbb{N}-1} (-1)^k e^{2\pi k i m_2/6}. \tag{7.6.6}$$

Dabei bezeichnet S_0 den Anteil des Signals, der nicht von den Pulsphasen herrührt, und die Anzahl der aufsummierten Signale muß einem Vielfachen von 6 ensprechen. Die Rechnung läßt sich mit einem Computeralgebra-Programm leicht nachrechnen. Gleichung $(\mathrm{B}.12.2)$ zeigt, daß die Summe der aufsummierten Signale in Gleichung $(7.6.6)$ nur für solche Komponenten nicht verschwindet, für die $m_2 \in 3(2\mathbb{Z}+1) = \ldots, -9, -3, 3, 9, \ldots$ gilt. Die Beiträge aller anderen Kohärenzpfade heben sich jedoch gegenseitig weg. Da im Spin-3/2-System nur Kohärenzen bis maximal zur Ordnung -3 bzw. $+3$ existieren, erfüllt der angegebene Filter die Anforderung Tripelquantenkohärenzen herauszufiltern. Das gemessene TQF-Signal ist also

$$S^{\mathsf{TQ}} = S_{-1,-3}^{\mathsf{TQ}} + S_{-1,+3}^{\mathsf{TQ}} + S_{+1,-3}^{\mathsf{TQ}} + S_{+1,+3}^{\mathsf{TQ}} + S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}} + S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}}. \tag{7.6.7}$$

Dabei müssen für die Komponenten $S_{m_1,m_2}^{\mathsf{TQ}}$ des TQF-Signals im Vergleich zu den Beiträgen $S_{m_1,m_2}^{(k)}(t)$ vor der Filterung nur die Phasenbeiträge $\Phi_{m_1,m_2}^{(k)}$ von den RF-Pulsen nach Gleichung $(7.6.2)$ durch den Term $\Phi_{m_1,m_2}^{(k)} = \alpha_1 m_1 + \alpha_2 (m_2 - m_1)$ ersetzt werden (siehe Gleichung $(7.6.6)$). Die Beiträge $S_{m_1,m_2}^{\mathsf{irTQ}}$ mit $m_1 = 0$ werden in Kapitel 8.3.2 diskutiert. Die genaue Abhängigkeit des Signals von den Startphasen α_1 und α_2 wird in Kapitel 8.1.1 hergeleitet.

7.6.1.2 Tripelquantenfilterung mit Exorcycle

Der im vorigen Abschnitt beschriebene Tripelquantenfilter, bei dem ein Filterung nur auf dem zweiten Puls stattfand, läßt Signalbeiträge von Kohärenzpfaden mit $m_1 = 0$ und $m_2 = \pm 3$ passieren. Sind diese ungewünscht, kann das *Phase Cycling* Schema aus Gleichung $(7.6.5)$ erweitert werden, um zusätzlich nach dem ersten Puls Kohärenzen der Ordnungen ± 1 zu isolieren. Dazu wird ein sogenannter *Exorcycle* mit Länge $s_1 = 2$ eingesetzt, der ungerade Kohärenzordnungen filtert (siehe Gleichung $(\mathrm{B}.13.2)$). Zwar würden dann auch Kohärenzen der Ordnungen $m_1 = \pm 3, \pm 5, \pm 7, \ldots$ nicht herausgefiltert, was aber keine Rolle spielt, da diese durch dem ersten Puls nicht gebildet werden können. Das *Phase Cycling* für den zweiten Puls mit der Länge $s_2 = 6$ wird belassen, so daß die Kombination beider Zyklen die Länge $s = s_1 s_2 = 12$ hat. Die Ineinanderschachtelung beider Zyklen ergibt für die Pulsphasen

$$\begin{aligned}
&\varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\frac{\pi}{3} \quad \text{für} \quad k = (0..5) + 6\mathbb{N}, \qquad \varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\frac{\pi}{3} + \pi \quad \text{für} \quad k = (6..11) + 6\mathbb{N} \\
&\varphi_2^{(k)} = \alpha_2 + k\frac{\pi}{3}, \qquad \varphi_3^{(k)} = 0, \\
&\psi^{(k)} = k\pi \quad \text{für} \quad k = (0..5) + 6\mathbb{N}, \qquad \psi^{(k)} = (k+1)\pi \quad \text{für} \quad k = (6..11) + 6\mathbb{N}.
\end{aligned} \tag{7.6.8}$$

Man erhält nach der Addition von $12n$ Signalen (mit $n \in \mathbb{N}$)

$$S = S_0 \sum_{k=0}^{12n-1} e^{-i\Phi_{m_1,m_2}^{(k)}} = S_0 e^{i(\alpha_1 m_1 + \alpha_2(m_2 - m_1))} \sum_{k=0}^{2n-1} \sum_{l=0}^{6n-1} (-1)^{k+l} e^{\pi k i m_1} e^{\pi l i m_2/3}, \tag{7.6.9}$$

was genau der nach Gleichung $(7.6.4)$ gewünschten Form entspricht. Die Summe verschwindet nur dann nicht, wenn m_1 ungerade ist und $m_2 = \pm 3$ gilt. Damit lautet das gefilterte Signal

$$S^{\mathsf{TQexc}} = S_{-1,-3}^{\mathsf{TQ}} + S_{-1,+3}^{\mathsf{TQ}} + S_{+1,-3}^{\mathsf{TQ}} + S_{+1,+3}^{\mathsf{TQ}}. \tag{7.6.10}$$

Falls in der gemessenen Probe die B_0-Inhomogenität vernachlässigbar bleibt, kann bei einer geschickten Wahl der Startphase α_2 auf den zusätzlichen *Exorcycle*, der die Meßzeit verdoppelt, auch verzichtet werden, wie in Kapitel 8.5 gezeigt wird.

7.6.1.3 Tripelquantenfilterung bei zusätzlichem $180°$-Puls

Wenn zwischen den ersten beiden RF-Pulsen ein $180°$-Puls zur Refokussierung des TQF-Signals geschaltet wird (siehe Kapitel 9.1), kann für die Tripelquantenfilterung grundsätzlich dasselbe *Phase Cycling* aus Gleichung $(7.6.5)$ verwendet werden wie für die Tripelquantenfilterung ohne $180°$-Puls. Der zusätzliche $180°$-Puls wird dabei mit der gleichen Phase belegt wie der erste $90°$-Puls. Wiederum liegt dann allerdings auf dem ersten $90°$-Puls keine Filterung und der Filter isoliert lediglich Signalbeiträge, die über Kohärenzpfade mit $m_2 = \pm 3$ gelaufen sind. Nach Aufsummation der Einzelsignale, deren Anzahl einem Vielfachen von 6 entsprechen muß, erhält man analog zu Gleichung $(7.6.6)$

$$S = S_0 \sum_{k=0}^{6\mathbb{N}-1} e^{-i\Phi_{m_1,m_2}^{(k)}} = S_0 e^{i(-\alpha_1 m_1 + \alpha_2(m_2 + m_1))} \sum_{k=0}^{6\mathbb{N}-1} (-1)^k e^{2\pi k i m_2/6}. \tag{7.6.11}$$

Die Refokussierung durch den π-Puls, die ebenfalls eine Art „Filterung“ darstellt (siehe Kapitel 3.5), wird dabei ausschließlich durch den Flipwinkel von $180°$ bewirkt. Beträgt dieser nicht exakt $180°$ eröffenen sich weitere, nicht weggefilterte Kohärenzpfade, wie in Kapitel 10.4 ausführlicher beschrieben wird.

7.6.2 Gradientenmethode

Bei dieser Methode wird sich die in Gleichung $(3.1.5)$ hergeleitete Eigenschaft zunutze gemacht, daß Kohärenzen der Ordnung $m > 1$ im Vergleich zu Einquatenkohärenzen m-mal so viel Phase aufakkumulieren. Wird über einen Gradienten in z-Richtung mit Stärke G_1 und Dauer t_1 eine zusätzliche Phase eingeführt, dephasieren die Kohärenzen nach Gleichung $(7.3.2)$ entsprechend ihrer Ordnung m_1 mit einer Phase $\Phi = \gamma m_1 G_1 z t_1$. Dabei ist die Ortsabhängigkeit der Phase hier ohne Bedeutung. Ein auf den Gradienten folgender Puls transferiert nach Gleichung $(3.3.5)$ die Magnetisierung zu anderen Kohärenzordnungen m_2. Mit einem zweiten Gradienten der Stärke G_2 und Dauer t_2 lautet dann die gesamte Phase, die die Kohärenzen nach dem zweiten Gradienten aufakkumuliert haben,

$\Phi = \gamma m_1 G_1 z t_1 + \gamma m_2 G_2 z t_2$. Für Kohärenzpfade, die die Ordnungen m_1 und m_2 durchlaufen, so daß $\Phi = 0$ ist, d.h.

$$\frac{m_2}{m_1} = -\frac{G_1 t_1}{G_2 t_2} \tag{7.6.12}$$

gilt, wird das Signal wieder refokussiert. Signalbeiträge von anderen Kohärenzpfaden werden hingegen nicht refokussiert und verschwinden. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zum *Phase Cycling* besteht darin, daß nicht mehrere Signale aufaddiert werden müssen, sondern eine einzige Messung ausreicht. Der gravierende Nachteil ist jedoch, daß immer nur der Beitrag eines einzigen Kohärenzpfades gefiltert werden kann, wohingegen mit der Methode des *Phase Cyclings* alle vier Pfade, die Tripelquantenkohärenzen durchlaufen, gleichzeitig gefiltert werden können. Daraus resultiert eine wesentlich niedrige Signalausbeute, weswegen die Gradientenmethode in neueren Veröffentlichungen seit den 90er Jahren keine Verwendung mehr findet.

7.6.3 Mehrquantenfilterungs-Superoperator

Werden im Liouville-Raum die Sphärischen Tensoroperatoren $|kq\rangle$ als Basis gewählt, kann ein Filter auf eine bestimmte Kohärenzordnung q im Superoperator-Formalismus durch einen Projektions-Superoperator

$$\hat{\hat{\Pi}}(q) = \sum_k |kq\rangle\langle kq| \tag{7.6.13}$$

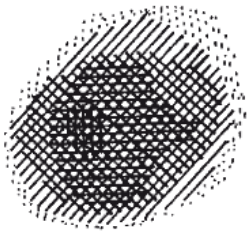
ausgedrückt werden (siehe Gleichung $(\mathrm{A}.4.9)$). Die Summe läuft dabei über alle Ränge k, die die Ordnung q aufweisen können, d.h. $k \leq |q|$.

Teil III

Ergebnisse

I then digitized the recordings by measuring the height of the curves at intervals with a ruler and recorded the numbers on a piece of paper, with the intervals corresponding to the projections of a square grid at each angle. The numbers were then transferred manually to punch cards that could be fed to a reader attached to the departmental instrument control computer, originally intended only to operate an X-ray diffractometer for single crystal structure determinations. Its memory (ferrite cores) was so limited that all calculations had to be made in integer („fixed point“) mode, and intermediate results had to be punched out on a deck of cards to be reentered later for the next step, and each subprogram had to be kept on a separate deck of punched cards. The final result was then printed by a typewriter as a 20x20 array of numbers, and the „image“ produced by hand-drawn contours on that array. This seems tedious on later description but was exciting then because the whole process and its results were being encountered for the first time, especially as I recognized that the „pictures“ were a new kind of image, based on principles completely different from those behind other imaging methods [Lau03].

Paul C. Lauterbur



Die umseitige Abbildung ist entnommen aus [Lau73] (©1973, Nature Publishing Group, mit freundlicher Genehmigung des Verlags) und zeigt das allererste MR-Bild. Lauterbur nahm damals das Signal von zwei mit Wasser gefüllten Flaschen auf.

8 Interferenz von Kohärenzpfaden

8.1 Tripelquantengefilterte Sequenz 57
8.2 Inversion-Recovery-Sequenz 69
8.3 Tripelquantengefilterte Inversion-Recovery-Sequenz 72
8.4 Bestimmung von Relaxationszeiten und Kopplungsparametern 77
8.5 Mehrquantenfilterung durch Wahl der Startphasen 78
8.6 Pentaquantengefilterte Sequenz 80

Wie in Kapitel 7.6.1 beschrieben wurde, setzt sich das mehrquantengefilterte Signal aus Beiträgen von unterschiedlichen Kohärenzpfaden zusammen, die aufgrund der Pulsphasen und aufgrund von möglicher Inhomogenität des äußeren B_0-Feldes eine jeweils charakteristische Phase aufweisen. Während die Pulsphasen optimal eingestellt werden können, ist dies bei der Feldhomogenität nur zu einem gewissen Grade erfüllt. Man ist dabei auf eine vom Hersteller bereitgestellte *Shim*-Prozedur angewiesen, bei der über kleinere Spulen Kompensationsfelder hinzugeschaltet werden, um das Feld im Bereich der Probe so homogen wie möglich zu machen. Allerdings ist dies abhängig von der Geometrie der Probe, der Stärke des Grundmagnetfeldes und den Anfangsbedingungen für den *Shim*-Algorithmus nicht immer vollends zu gewährleisten. Bei Vorhandensein einer B_0-Inhomogenität entstehen ungewollt relative Phasen zwischen den Beiträgen verschiedener Kohärenzpfade, was zu destruktiver Interferenz und in der Folge zu Signalauslöschungen führen kann. Vermeiden ließe sich dies nur, wenn lediglich das Signal von einem einzigen Kohärenzpfad herausgefiltert würde (siehe Kapitel 10.5), allerdings wären dann eine deutlich verringerte Signalintensität und damit auch ein niedrigeres SNR die Folge.

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen von B_0-Inhomogenität bei zwei Sequenzen näher untersucht werden, und zwar bei der tripelquantengefilterten (TQF) Sequenz (Kapitel 8.1) und bei der tripelquantengefilterten *Inversion-Recovery* (irTQF)-Sequenz (Kapitel 8.3), die sich von der *Inversion-Recovery*-Sequenz (Kapitel 8.2) ableitet. Es wird jeweils die Signalintensität in Abhängigkeit von verschiedenen Sequenzparamtern, wie den Startphasen oder dem Flipwinkel, untersucht. Die enge Verwandtschaft zwischen der TQF- und der irTQF-Sequenz, insbesondere wenn die Kohärenzen während des Präparationsintervalls nicht gefiltert werden, wird in Kapitel 8.5 näher beleuchtet.

8.1 Tripelquantengefilterte Sequenz

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, können sich Tripelquantenkohärenzen nur dann ausbilden, wenn Natrium-Ionen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind und aufgrund der längeren Korrelationszeit der EFG-Fluktuationen die Relaxationsraten nicht mehr identisch sind. Um Informationen über solche Ionen zu erhalten, müssen daher im gemessenen Signal alle Beiträge herausgefiltert werden, die nicht von Tripelquantenkohärenzen herrühren, was mit einem *Phase Cycling* auf dem zweiten Puls erreicht werden kann (siehe Gleichung $(7.6.5)$). Danach besteht dann das TQF-Signal

$$S^{\mathsf{TQ}} = S^{\mathsf{TQ}}_{-1,-3} + S^{\mathsf{TQ}}_{-1,+3} + S^{\mathsf{TQ}}_{+1,-3} + S^{\mathsf{TQ}}_{+1,+3} + S^{\mathsf{irTQ}}_{0,-3} + S^{\mathsf{irTQ}}_{0,-3}. \tag{8.1.1}$$

nur noch aus Beiträgen von den vier Pfaden $(0 \to m_1 \to m_2 \to 1)$ mit $m_1 = \pm 1$ und $m_2 = \pm 3$, wie auch im Kohärenzpfad-Diagramm der Sequenz in Abbildung 8.1 dargestellt. Momentan sollen die den Tripelquantenfilter ebenfalls passierenden Beiträge $S^{\mathsf{irTQ}}_{m_1,m_2}$ mit $m_1 = 0$ zunächst vernachlässigt und erst in den Kapiteln 8.3 und 8.5 näher diskutiert werden. Die Begründung für die Zulässigkeit dieser Vereinfachung wird in Kapitel 12.6 nachgeliefert.

In Kapitel 7.6.1 wurde bereits besprochen, daß man zur Detektion von Mehrquantenkohärenzen mindestens drei Pulse benötigt: Einen Puls zur Präparation und einen zweiten zur Kreation von Mehrquantenkohärenzen sowie einen dritten zur Rücktransformation in detektierbare Einquantenkohärenzen. Zwischen den Pulsen mit Flipwinkel $\theta_j = \theta$ und Phase $\varphi_j^{(k)}$ werden eine Präparationszeit τ_1 und eine Evolutionszeit τ_2 eingefügt, die Pulslänge wird mit τ_p bezeichnet (Abbildung 8.1). Direkt nach dem letzten Puls wird unter Berücksichtigung einer gewissen Totzeit τ_d während der Zeit τ_3 das resultierende Signal ausgelesen. Beim 1.5 T-Tomographen ist die von der Hardware vorgegebene minimale

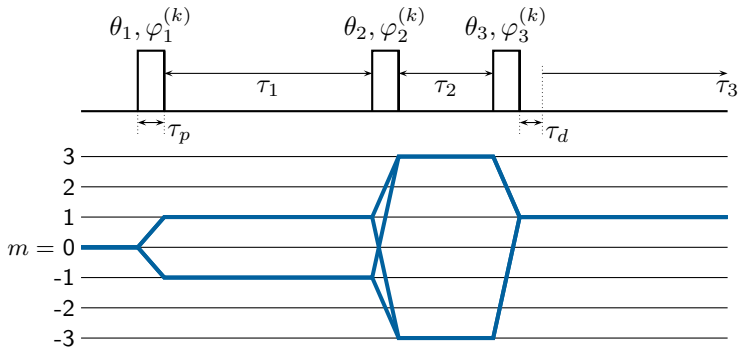


Abbildung 8.1: Kohärenzschema der TQF-Sequenz. Drei RF-Pulse mit Flipwinkel θ_j, Phase $\varphi_j^{(k)}$ und Breite τ_p, dazwischen Abstände τ_1 und τ_2. Der erste Puls erzeugt Kohärenzen der Ordnung $m_1 = \pm 1$, der zweite Puls Kohärenzen der Ordnung $m_2 = \pm 3$, die der dritte Puls in detektierbare Kohärenzen der Ordnung $+1$ zurücktransformiert. Signalbeiträge mit $m_1 = 0$ sind nicht eingezeichnet.

Totzeit etwas länger als bei den Geräten mit $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ und $7\,\mathrm{T}$, für spektroskopische Messungen haben sich in ersterem Fall ein Wert von $\tau_d = 50\,\mu\mathrm{s}$, in letzterem von $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$ als praktikabel erwiesen, um einerseits möglichst viel von der Signalkurve aufzuzeichnen, andererseits aber Störungen durch das noch nicht vollständig abgeklungene Sende-Signal zu vermeiden.

8.1.1 Signalgleichung

Der Signalanteil in einer Drei-Puls-Sequenz, der die Kohärenzordnungen m_1 nach dem ersten und m_2 nach dem zweiten Puls durchläuft, lautet

$$S^{(k)}_{m_1,m_2} = \langle \mathsf{acq}|\hat{\hat{R}}(\tau_3)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_3^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_2)\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle. \tag{8.1.2}$$

Dabei wird der Filterprozeß auf eine Kohärenzordnung m nach Gleichung (7.6.13) mathematisch durch den Filter-Superoperator $\hat{\hat{\Pi}}(m)$ ausgedrückt. Puls-Superoperator $\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi)$ (Gleichung (3.3.4)) und Relaxations-Superoperator $\hat{\hat{R}}(t)$ (Gleichung (4.6.1)) wurden bereits für die Herleitung der Basissequenzen in Kapitel 7.1 verwendet. Der Durchlauf des *Phase Cyclings* zur Filterung der gewünschten Kohärenzen wird mit k indiziert. Im folgenden sollen ausschließlich die Signalbeiträge $S^{(k)}_{m_1,m_2}$ mit $m_1 = \pm 1$ und $m_2 = \pm 3$ berechnet werden, die von Tripelquantenkohärenzen herrühren. Mit Gleichung (7.1.2) lautet die Dichtematrix nach dem ersten Puls dann

$$\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1^{(k)})\hat{T}_{1,m_1}, \tag{8.1.3}$$

wobei der Filter auf die Kohärenzordnung $m_1 = \pm 1$ bereits durchgeführt wurde. Die sich anschließende Relaxation erzeugt die für die Entstehung von Mehrquantenkohärenzen notwendigen Terme höheren Ranges

$$\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1^{(k)})\left(f^{(1)}_{11}\hat{T}_{1,m_1} + f^{(1)}_{31}\hat{T}_{3,m_1}\right)e^{-im_1\Omega\tau_1}. \tag{8.1.4}$$

Existiert in der Probe eine makroskopische Vorzugsrichtung, entstehen außerden Rang-2-Kohärenzen, was hier jedoch nicht weiter betrachtet werden soll. Nach dem zweiten Puls, der zur Entstehung von Mehrquantenkohärenzen führt, und mit Filter auf die Kohärenzordnung $m_2 = \pm 3$, erhalten wir

$$\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta,\varphi_2^{(k)})f^{(1)}_{31}(\tau_1)\hat{T}_{3,m_2}e^{-im_1\Omega\tau_1}, \tag{8.1.5}$$

weil in Gleichung (8.1.4) nur aus dem Term proportional zu $\hat{T}_{3,m_1}$ Triplequantenkohärenzen entstehen können. Die sich anschließende Relaxation bringt ausschließlich einen zusätzlichen Faktor $f^{(3)}_{33}(\tau_2)e^{-im_2\Omega\tau_2}$ hinzu und der dritte und letzte Puls transformiert die Dichtematrix zu

$$\begin{aligned}\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_3^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_2)\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle = \\ \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta,\varphi_2^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{1,m_2}(\theta,\varphi_2^{(k)})f^{(1)}_{31}(\tau_1)f^{(3)}_{33}(\tau_2)\hat{T}_{3,1}e^{-i(m_1\tau_1+m_2\tau_2)\Omega}.\end{aligned} \tag{8.1.6}$$

Hierbei wurde nur der Term $\propto \hat{T}_{3,1}$ ausgeschrieben, da nur dieser bei der anschließenden Relaxation in den detektierbaren Tensor $\hat{T}_{1,1}$ relaxieren kann. Die Relaxation während der Auslesezeit bringt einen zusätzlichen Faktor $f^{(1)}_{31}(\tau_3)e^{-i\Omega\tau_3}$ und damit lautet der Signalbeitrag von $S^{(k)}_{m_1,m_2}$ für $m_1 = \pm 1$ und $m_3 = \pm 3$ schließlich

$$S^{(k)}_{m_1,m_2} = \langle \mathsf{acq}|\hat{\hat{R}}(\tau_3)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_3^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_2)\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle$$

$$= \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta,\varphi_2^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{1,m_2}(\theta,\varphi_3^{(k)})f^{(1)}_{31}(\tau_1)f^{(3)}_{33}(\tau_2)f^{(1)}_{31}(\tau_3)e^{-i(m_1\tau_1+m_2\tau_2+\tau_3)\Omega}, \quad (8.1.7)$$

wobei die übrigen Vorfaktoren aus Gleichung (2.3.9) hier nicht mehr aufgeführt sind. Durch geschickte Wahl der Pulsphasen, wie in Gleichung (7.6.5) angegeben, erreicht man, daß bei Aufsummation der Einzelsignale $S^{(k)}_{m_1,m_2}$ wegen

$$\begin{aligned}&\sum_k \sum_{m_1,m_2} \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta,\varphi_2^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{1,m_2}(\theta,\varphi_3^{(k)})\\ &= 6\sum_{m_1=0,\pm1}\sum_{m_2=\pm3} d^{(1)}_{m_1,0}(\theta)d^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta)d^{(3)}_{1,m_2}(\theta)e^{-i(\alpha_1 m_1+\alpha_2(m_2-m_1))} \end{aligned} \quad (8.1.8)$$

nur solche Beiträge $S^{\mathsf{TQ}}_{m_1,m_2}$ übrigbleiben, die Tripelquantenkohärenzen ($m_2 = \pm3$) durchlaufen haben (siehe Gleichung (7.6.6)). Beiträge mit $m_1 = 0$ können durch einen zusätzlichen Exorcycle (Abschnitt 7.6.1.2) unterdrückt werden, wenn ein doppelt so langer Phasenzyklus (Gleichung (7.6.9)) und damit auch eine doppelt so lange Meßzeit in Kauf genommen wird. Allerdings ist dies, wie in Kapitel 8.5 diskutiert wird, bei einer guten Homogenität des Grundmagnetfeldes nicht erforderlich. Man erhielte mit zusätzlichem Exorcycle ein Signal

$$S^{\mathsf{TQexc}} = S^{\mathsf{TQ}}_{-1,-3} + S^{\mathsf{TQ}}_{-1,3} + S^{\mathsf{TQ}}_{1,-3} + S^{\mathsf{TQ}}_{1,3}, \quad (8.1.9)$$

das sich nur noch aus vier Komponenten zusammensetzte. Zunächst aber sollen die Beiträge mit $m_1 = 0$ hier, wie gesagt, vernachlässigt werden, die Begründung dafür wird in Kapitel 12.6 nachgeliefert.

Die einzelnen Terme müssen nun noch weiter zusammengefaßt werden. Von den Pulsphasen gibt es nach Gleichung (8.1.8) eine Phase

$$\Phi_{m_1,m_2} = (\alpha_1 m_1 + \alpha_2 (m_2 - m_1)), \quad (8.1.10)$$

die nur von den Startphasen α_1 und α_2 des verwendeten Phasenzyklus abhängt und, wie sich herausstellen wird, die Gesamtsignalintensität entscheidend beeinflußt (Kapitel 8.1.4). Dabei ist es für die Herleitung geschickt, aus den vielen Möglichkeiten wie in Gleichung (7.6.6) ein *Phase Cycling* auszuwählen, bei dem der dritte Puls keine Phase einbringt ($\varphi_3^{(k)} = 0$), weil es dann für die Startphasen nur zwei und nicht drei freie Parameter gibt. Eine möglicherweise vorhandene Inhomogenität Ω des äußeren B_0-Feldes bewirkt eine zusätzliche Phase

$$\Delta_{m_1,m_2} = \sum_{j=1}^{3} m_j \tau_j \Omega. \quad (8.1.11)$$

Soll Relaxation während Einstrahlung der RF-Pulse berücksichtigt werden, kann, wie in Kapitel 4.5 erläutert, eine effektive Relaxationszeit angesetzt und $\tau_j^{(\mathsf{eff})}$ anstatt τ_j geschrieben werden.

Die Amplituden der Signalkomponenten setzen sich aus den Wigner-Faktoren $d^{(k)}_{m_f,m_i}(\theta_j)$ der RF-Pulse und den Relaxationsfaktoren $f^{(m)}_{k_f k_i}(\tau_j)$ zusammen. Letztere sind unabhängig von den durchlaufenen Kohärenzpfaden und werden im folgenden mit

$$F_{31} = f^{(1)}_{31}(\tau_1)f^{(3)}_{33}(\tau_2)f^{(1)}_{31}(\tau_3) \quad (8.1.12)$$

abgekürzt. Die Beiträge der Pulse zur Amplitude hängen von den jeweiligen Kohärenzpfaden ab und werden im

Nr.	m_1/m_2	Wigner-Faktoren D_{m_1,m_2}	Wert
1	-1/-3	$d^{(1)}_{-1,0}(\theta)d^{(3)}_{-3,-1}(\theta)d^{(3)}_{1,-3}(\theta)$	$-\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2}\sin^5\theta$
2	-1/+3	$d^{(1)}_{-1,0}(\theta)d^{(3)}_{3,-1}(\theta)d^{(3)}_{1,3}(\theta)$	$-\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2}\sin^5\theta$
3	+1/-3	$d^{(1)}_{1,0}(\theta)d^{(3)}_{-3,1}(\theta)d^{(3)}_{1,-3}(\theta)$	$\sin^4\frac{\theta}{2}\sin^5\theta$
4	+1/+3	$d^{(1)}_{1,0}(\theta)d^{(3)}_{3,1}(\theta)d^{(3)}_{1,3}(\theta)$	$\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^5\theta$

Tabelle 8.1: Amplituden D_{m_1,m_2} der Komponenten des TQF-Signals. Hinzu kommt jeweils noch ein Vorfaktor $15/(16\sqrt{2})$.

folgenden mit

$$D_{m_1,m_2} = d^{(1)}_{m_1,0}(\theta) d^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta) d^{(1)}_{1,m_2}(\theta) \tag{8.1.13}$$

bezeichnet. Sie sind in Tabelle 8.1 für die TQF-Sequenz nach Tabelle C.3 explizit angegeben und auch durchnummeriert.

Mit den eingeführten Abkürzungen lautet nun der Signalbeitrag eines tripelquantengefilterten Kohärenzpfades

$$S^{\mathsf{TQ}}_{m_1,m_2} = F_{31} D_{m_1,m_2} e^{-i(\Phi_{m_1,m_2}+\Delta_{m_1,m_2})}, \tag{8.1.14}$$

wobei alle weiteren Vorfaktoren in F_{31} eingeschlossen gedacht werden sollen. Bevor die Signale aller Pfade aufaddiert werden, ist es günstig, noch weitere Abkürzungen einzuführen:

$$a = \alpha_1 - \alpha_2 \tag{8.1.15}$$
$$b = 3\alpha_2 \tag{8.1.16}$$
$$x = (\tau_1 + 3\tau_2)\,\Omega \tag{8.1.17}$$
$$y = (\tau_1 - 3\tau_2)\,\Omega \tag{8.1.18}$$
$$g = a + b + x \tag{8.1.19}$$
$$h = a - b + y. \tag{8.1.20}$$

Mit diesen Abkürzungen weisen die einzelnen Pfade 1, 2, 3 bzw. 4 nämlich jeweils eine Phase von $-g$, $-h$, h bzw. g auf, wobei für die Pfade 1 und 2 noch eine zusätzliche Phase π von den Wigner-Faktoren hinzutritt (siehe Tabelle 8.1). Damit berechnet sich das Gesamtsignal zu

$$\begin{aligned} S^{\mathsf{TQ}} &= \sum_{m_1=\pm1} \sum_{m_2=\pm3} S^{\mathsf{TQ}}_{m_1,m_2} \\ &= F_{31} \sin^5\theta \left(-\cos^2\frac{\theta}{2} \sin^2\frac{\theta}{2} \left(e^{-ig} + e^{-ih}\right) + \sin^4\frac{\theta}{2} e^{ih} + \cos^4\frac{\theta}{2} e^{ig} \right), \end{aligned} \tag{8.1.21}$$

wenn der belanglose globale Phasenfaktor $e^{-i\Omega\tau_3}$ zur Vereinfachung weggelassen wird. Mit den Abkürzungen

$$\eta = \frac{g-h}{2} \tag{8.1.22}$$
$$\xi = g + h \tag{8.1.23}$$

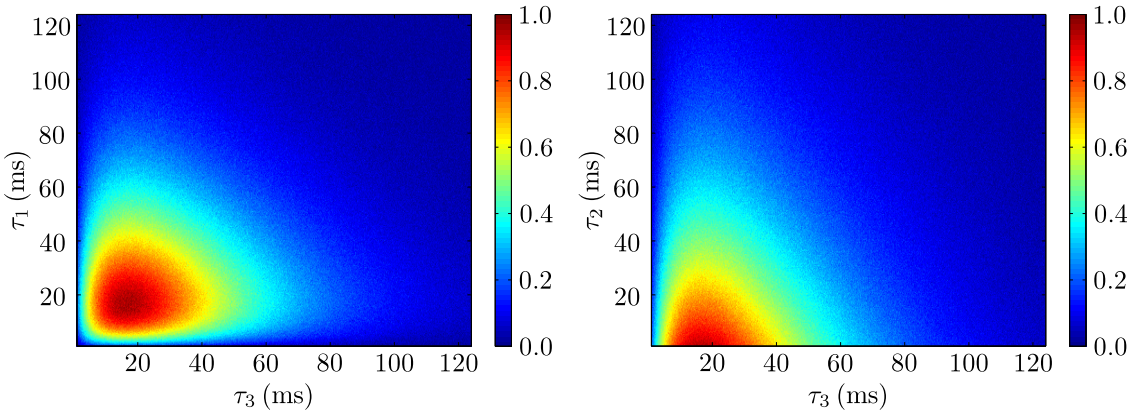
erhält man für den Betrag des TQF-Signales durch Multiplikation mit dem Komplexkonjugierten

$$\begin{aligned} \left|S^{\mathsf{TQ}}\right| &= \sqrt{S^{\mathsf{TQ}} S^{\mathsf{TQ}\star}} \\ &= \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \Bigg(\cos^8\frac{\theta}{2} - 4\cos\eta\cos(\xi+\eta)\cos^6\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} + 2(1+2\cos 2\eta)\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} \\ &\qquad -4\cos\eta\cos(\xi-\eta)\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^6\frac{\theta}{2} + \sin^8\frac{\theta}{2} \Bigg)^{1/2}. \end{aligned} \tag{8.1.24}$$

Es werden nun zwei Spezialfälle betrachtet. Für einem Flipwinkel von $\theta = 90°$ sind wegen $\cos\frac{\pi}{4} = \sin\frac{\pi}{4} = 1/\sqrt{2}$ die Werte von $D_{m_1,m_2} = 0.25$ unabhängig von m_1 und m_2 und die Amplituden der herausgefilterten Kohärenzpfade identisch. Man erhält:

$$\begin{aligned} \left|S^{\mathsf{TQ}}\right| &\overset{\theta=\pi/2}{=} |F_{31}| \frac{1}{16} \left(1 - 4\cos\eta\cos(\xi+\eta) + 2(1+2\cos 2\eta) - 4\cos\eta\cos(\xi-\eta) + 1\right)^{1/2} \\ &= |F_{31}| \frac{1}{4} \left(1 + \cos 2\eta - \cos\eta\cos(\xi+\eta) - \cos\eta\cos(\xi-\eta)\right)^{1/2} \\ &= \left| F_{31}\, \sin\frac{\xi}{2}\cos\eta \right| \end{aligned} \tag{8.1.25}$$

Zu diesem Ergebnis gelangt man auch, wenn in Gleichung (8.1.14) direkt der konstante Wert für $D_{m_1,m_2}(\pi/2)$ eingesetzt wird, bevor die vier Signalkomponenten aufaddiert werden.



(a) S^{TQ} als Funktion von τ_1 und τ_3 **(b)** S^{TQ} als Funktion von τ_2 und τ_3

Abbildung 8.2: Tripelquantengefiltertes Signal S^{TQ} als Funktion von a) Präparationszeit τ_1 (mit $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$) und b) Evolutionszeit τ_2 (mit $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$) gemessen mit *Kugelphantom 1*. Signalintensität auf 1 normiert. Weitere Parameter: Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz, $F_{\tau_1} = F_{\tau_2} = 2.5 \cdot 10^3$ Hz, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, Flipwinkel $\theta = 90°$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$.

Als zweiter Spezialfall wird betrachtet die Wahl von $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ bei verschwindender Inhomogenität ($\Omega = 0$). Diese Wahl von α_1/α_2 entspricht dem standardmäßig in der Literatur verwendeten *Phase Cycling*. Man berechnet daraus $\xi = \eta = \frac{3}{2}\pi$ und erhält

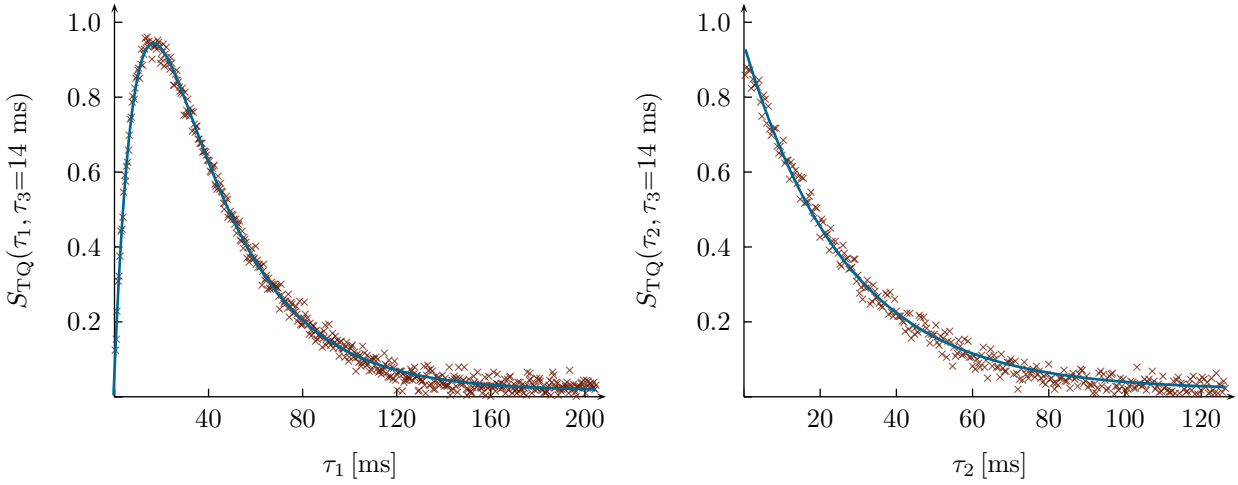
$$\begin{aligned}\left|S^{\mathrm{TQ}}\right| &= \left|F_{31}\sin^5\theta\right|\left(\cos^8\frac{\theta}{2} + 4\cos^6\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} + 6\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} + 4\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^6\frac{\theta}{2} + \sin^8\frac{\theta}{2}\right)^{1/2} \\ &= \left|F_{31}\sin^5\theta\right|\left(\cos^2\frac{\theta}{2} + \sin^2\frac{\theta}{2}\right)^2 = \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \qquad (8.1.26)\end{aligned}$$

Es wird deutlich, daß die TQF-Sequenz eine deutlich ausgeprägtere Flipwinkelabhängigkeit aufweist, als etwa die normale FID-Sequenz (siehe Gleichung (7.1.5) und Kapitel 8.1.5). Statt $\left|S^{\mathrm{TQ}}\right|$ wird zur Vereinfachung im weiteren wieder S^{TQ} geschrieben, aber stillschweigend ist immer der Absolutbetrag des Signals gemeint.

In den folgenden Abschnitten soll die Abhängigkeit der TQF-Signalintensität von den verschiedenen Meßparametern, insbesondere der Startphasen und der B_0-Inhomogenität, genauer untersucht werden. Zur Bestätigung der theoretischen Vorhersagen wurden Messungen mit Kugelphantomen durchgeführt, bei denen sich, anders etwa als bei Flaschenphantomen, ein sehr guter *Shim* des Magnetfeldes finden läßt, so daß sich das gesamte Phantom im Prinzip wie ein einziger großer Voxel verhält. Ein Resonanzoffset kann dann reproduzierbar zugeschaltet werden und ist über die gesamte Probe konstant, ohne daß es lokal zu Abweichungen kommt. Bei unregelmäßiger geformten Phantomen kann es hingegen zu einer Verteilung von Resonanzoffsets in der Probe und damit zu weiteren Effekten kommen, wie in Kapitel 10 näher erläutert wird. Zu Beginn jeder Messung mußte nach der in Kapitel 7.2 beschriebenen Methode die Referenzspannung zur Kalibration des Flipwinkels ermittelt werden, die für die verwendeten Kugelphantome und Spulen bei knapp über 100 V (1.5 T) bzw. bei knapp über 200 V (3 T) lag.

8.1.2 Signalabhängigkeit von Präparations- und Evolutionszeit

Die TQF-Signalabhängigkeit von Präparationszeit τ_1 und Evolutionszeit τ_2 wird, wenn weder eine B_0-Inhomogenität ($\Omega = 0$) noch eine makroskopische Anisotropie ($\overline{\omega_Q} = 0$) vorliegen, durch den Relaxationsfaktor F_{31} (Gleichung (8.1.12)) gegeben. Danach ist die Dynamik biexponentiell für τ_1 und τ_3 mit $f_{31}^{(1)}(\tau_1)$ bzw. $f_{31}^{(1)}(\tau_3)$ (Gleichung (4.3.24)), sowie monoexponentiell für τ_2 mit $f_{33}^{(3)}(\tau_2)$ (Gleichung (4.3.29)). Der entscheidende Unterschied zum FID-Signal, dessen zeitliche Relaxation nach Gleichung (7.1.5) durch $f_{11}^{(1)}(t)$ beschrieben wird und dessen Maximum demnach bei $t = 0$ liegt, ist, daß das tripelquantengefilterte Signal bei $\tau_3 = 0$ verschwindet und sein Maximum in Abhängigkeit von den beiden Relaxationsraten erst zu einem späteren Zeitpunkt bei $\tau_3 > 0$ erreicht. Genauso gibt es auch einen optimalen Wert $\tau_1^{(\mathrm{opt})}$ für die Präparationszeit τ_1, der das TQF-Signal maximiert und der sich nach Gleichung (4.3.25) berechnet. Da die Tripelquantenkohärenzen monoexponentiell relaxieren, muß die Evolutionszeit



(a) $S^{\mathrm{TQ}}(\tau_1)$ für $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$ und $\tau_3 = 14\,\mathrm{ms}$ **(b)** $S^{\mathrm{TQ}}(\tau_2)$ für $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$ und $\tau_3 = 14\,\mathrm{ms}$

Abbildung 8.3: Fits der Übertragungsfunktionen $f_{31}^{(3)}(\tau_1)$ und $f_{33}^{(3)}(\tau_2)$ an das gemessene TQF-Signal aus Abbildung 8.2. Eindimensionale Schnitte aus den zweidimensionalen Daten bei den angegebenen Zeiten. Fitmodelle in a) $S^{\mathrm{TQ}} = -a\left(e^{-R_1^{(1)}\tau_1} - e^{-R_2^{(1)}\tau_1}\right) + b$, in b) $S^{\mathrm{TQ}} = ae^{-R_1^{(3)}\tau_2} + b$. Gefittet mit dem *Trust Region*-Vefahren.

τ_2 so kurz wie möglich gewählt werden, um das TQF-Signal zu maximieren. Diese Überlegungen führen im Normalfall dazu, daß

$$\tau_2 \ll \tau_1 \tag{8.1.27}$$

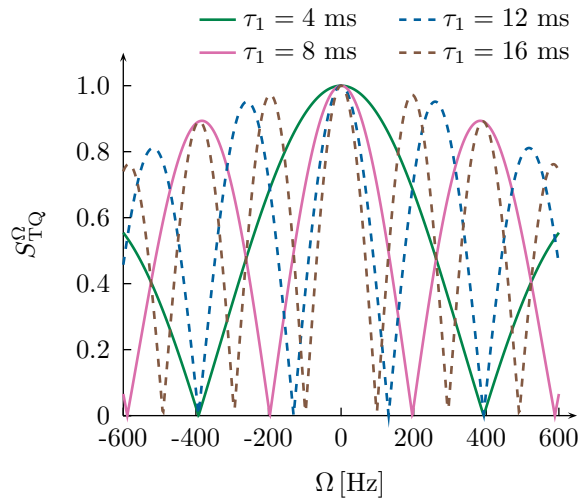
gilt. Ein Wert von $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$ hat sich in den Messungen als praktikabel erwiesen.

In Abbildung 8.2 sind Messungen des TQF-Signals S^{TQ} mit *Kugelphantom 1* wiedergegeben, verwendet wurde dabei das in Gleichung (7.6.5) angegebene *Phase Cycling* der Länge $s = 6$. Durch Variation der Werte für τ_1 bzw. τ_2 wurde eine zweidimensionale Akquisition von $S^{\mathrm{TQ}}(\tau_1, \tau_3)$ (Abb. 8.2a) bzw. $S^{\mathrm{TQ}}(\tau_2, \tau_3)$ (Abb. 8.2b) erreicht. Gerade im Hinblick auf die später diskutierten Signalspektren ist es von Bedeutung, daß die Bandbreiten bzw. die Samplingraten F_{τ_1}, F_{τ_2} bzw. F_{τ_3} bei der Datenakquisition groß genug gewählt werden, um das Nyquist-Kriterium zu erfüllen. Eindimensionale Schnitte der gemessenen TQF-Signale finden sich in Abbildung 8.3 zusammen mit den daran angefitteten theoretischen Vorhersagen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung erreicht wird. In einem reinen, 2.5%igem Agarose-Gel tritt demnach keine statische Quadrupol-Wechselwirkung bzw. keine makroskopische Vorzugsrichtung auf, was aber auch nicht zu erwarten war. Gefittet wurde an $f_{31}^{(1)}(\tau_1)$ für die Relaxationsraten die Werte $R_1^{(1)} = 0.101\,\mathrm{ms}^{-1} \pm 0.003\,\mathrm{ms}^{-1}$ und $R_2^{(1)} = 0.031\,\mathrm{ms}^{-1} \pm 0.002\,\mathrm{ms}^{-1}$ (Abb. 8.3a). Mit Gleichung (4.3.25) berechnet sich aus diesen Relaxationsraten ein optimaler Wert für die Präparationszeit τ_1 von $\tau_1^{(\mathrm{opt})} = 16.9\,\mathrm{ms}$, was konsistent mit der Messung in Abbildung 8.2a ist. An $f_{33}^{(3)}(\tau_2)$ wurde für die Relaxationsrate der Wert $R_1^{(3)} = 0.038\,\mathrm{ms}^{-1} \pm 0.003\,\mathrm{ms}^{-1}$ gefittet (Abb. 8.3b). Aufgrund der Gleichungen (4.3.20) und (4.3.29) erwartet man, daß $R_2^{(1)} = R_1^{(3)}$ gilt, was ungefähr zutrifft.

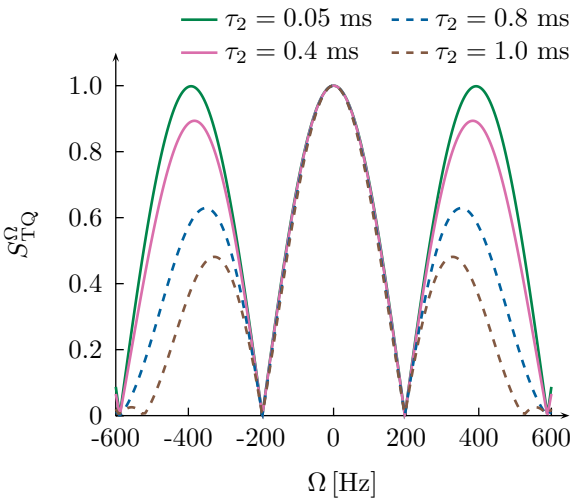
8.1.3 Signalabhängigkeit von der B_0-Inhomogenität

Aus Gleichung (8.1.21) ist ersichtlich, daß die Intensität des TQF-Signals im Gegensatz zu seinen Einzelkomponenten von einer eventuellen Inhomogenität Ω des äußeren Magnetfeldes abhängig ist. Denn die Einzelkomponenten erhalten durch die B_0-Inhomogenität nur eine globale, für sich gesehen belanglose Phase, die jedoch bei der Aufsummation über konstruktive oder destruktive Interferenz der einzelnen Signalbeiträge entscheidet. Zur Vereinfachung wird zunächst angenommen, daß der Flipwinkel wie üblich zu $\theta = 90°$ gewählt wird. Unter dieser Näherung kann im folgenden Gleichung (8.1.25) für das TQF-Signal benutzt werden. Sie lautet, wenn η und ξ wieder entsprechend den Gleichungen (8.1.22), (8.1.23) und (8.1.15) bis (8.1.20) ausgeschrieben werden,

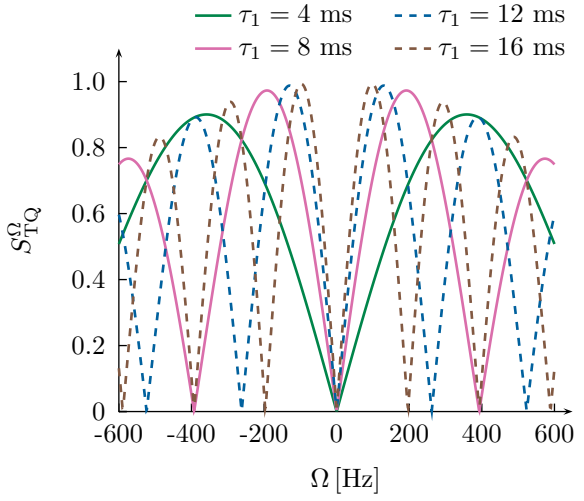
$$S_\Omega^{\mathrm{TQ}} = \left|\sin\left(\alpha_1 - \alpha_2 + \tau_1\Omega\right)\cos\left(3\alpha_2 + 3\tau_2\Omega\right)\right|. \tag{8.1.28}$$



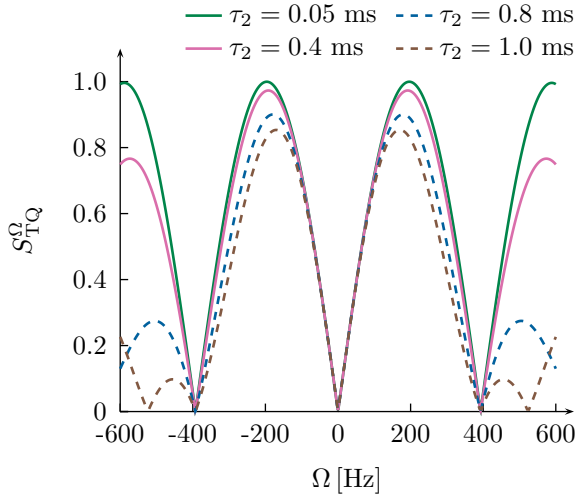
(a) Variation von τ_1, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$



(b) Variation von τ_2, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$



(c) Variation von τ_1, $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$



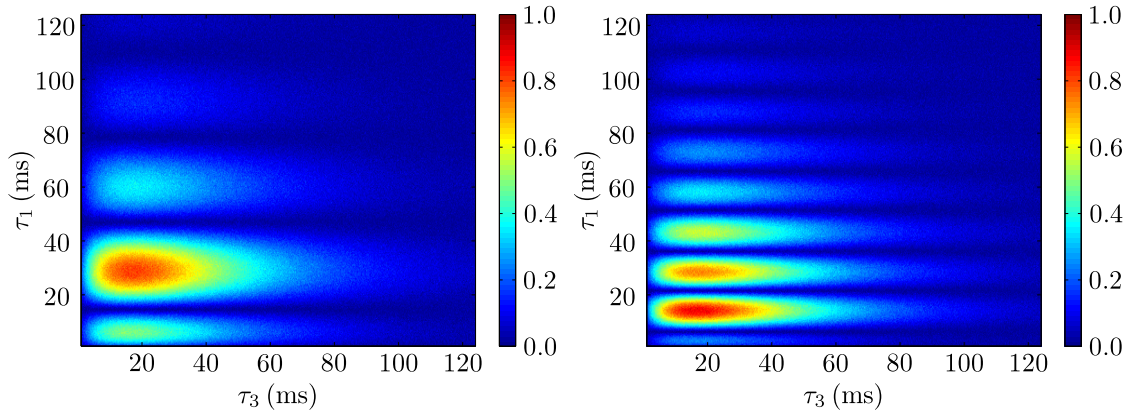
(d) Variation von τ_2, $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$

Abbildung 8.4: TQF-Signalintensität als Funktion der B_0-Inhomogenität berechnet mit Gleichung (8.1.28) für verschiedene Präparationszeiten τ_1, Evolutionszeiten τ_2 und Startphasen α_1/α_2. **a)** $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, $\tau_2 = 0.4\,\mathrm{ms}$, **b)** $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, $\tau_1 = 8\,\mathrm{ms}$, **c)** $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$, $\tau_2 = 0.4\,\mathrm{ms}$, **d)** $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$, $\tau_1 = 8\,\mathrm{ms}$.

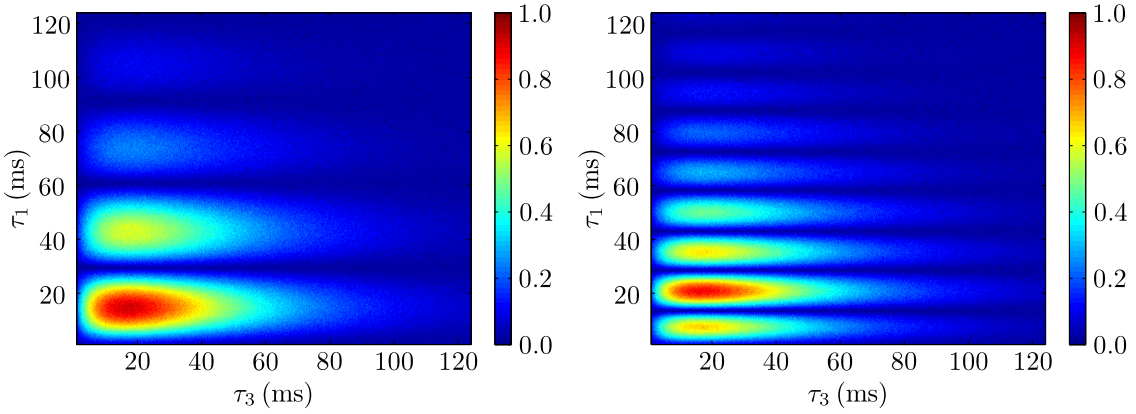
Dabei wird Ω als Index geschrieben, um anzudeuten, daß das tripelquantengefilterte Signal inhomogenitätsbehaftet ist. Außerdem werden die Betragsstriche auf der linken Seite der Gleichung sowie weitere konstante Vorfaktoren zur Vereinfachung der Notation weggelassen. Wie in Kapitel 8.1.2 diskutiert, wird üblicherweise τ_2 sehr viel kleiner als τ_1 sein, so daß in Gleichung (8.1.28) der Sinus-Faktor sehr viel schneller als der Cosinus-Faktor mit Ω oszilliert. Im folgenden soll ersterer deshalb als *Oszillations*- letzterer als *Modulationsfaktor* bezeichnet werden.

In den Abbildungen 8.4a und 8.4b sind mit Gleichung (8.1.28) berechnete Plots von S^{TQ}_{Ω} für verschiedene Präparationszeiten τ_1 und Evolutionszeiten τ_2 bei Wahl der Startphasen $\alpha_1 = 30°$ und $\alpha_2 = 120°$ jeweils als Funktion der Inhomogenität Ω des äußeren B_0-Feldes wiedergegeben. Auslöschungen aufgrund von destruktiver Interferenz der vier Signalkomponenten sind darin deutlich sichtbar. Je größer die Präparationszeit ausfällt und damit auch je mehr Phase während des Präparationsintervalls aufakkumuliert wird, bei einem desto geringeren Resonanzoffset erscheint das erste Signalminimum (Abb. 8.4a). Genauer gesagt ergibt sich eine Totalauslöschung des Signals aus dem *Oszillationsfaktor* in Gleichung (8.1.28), wenn

$$\Omega = \Omega_{\mathsf{min}} = \frac{n\pi - (\alpha_1 - \alpha_2)}{\tau_1} \quad (n \in \mathbb{Z}), \tag{8.1.29}$$



(a) $\Delta\nu = 16\,\text{Hz}$, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ **(b)** $\Delta\nu = 32\,\text{Hz}$, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$



(c) $\Delta\nu = 16\,\text{Hz}$, $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$ **(d)** $\Delta\nu = 32\,\text{Hz}$, $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$

Abbildung 8.5: Tripelquantengefilterte Signal für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ und Startphasen α_1/α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1*. Weitere Parameter: Evolutionszeit $\tau_2 = 50\,\mu\text{s}$, Pulsbreiten $\tau_p = 0.5\,\text{ms}$, Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz, $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3$ Hz, Flipwinkel $\theta = 90°$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\text{s}$, $B_0 = 3\,\text{T}$.

und aus dem *Modulationsfaktor*, wenn

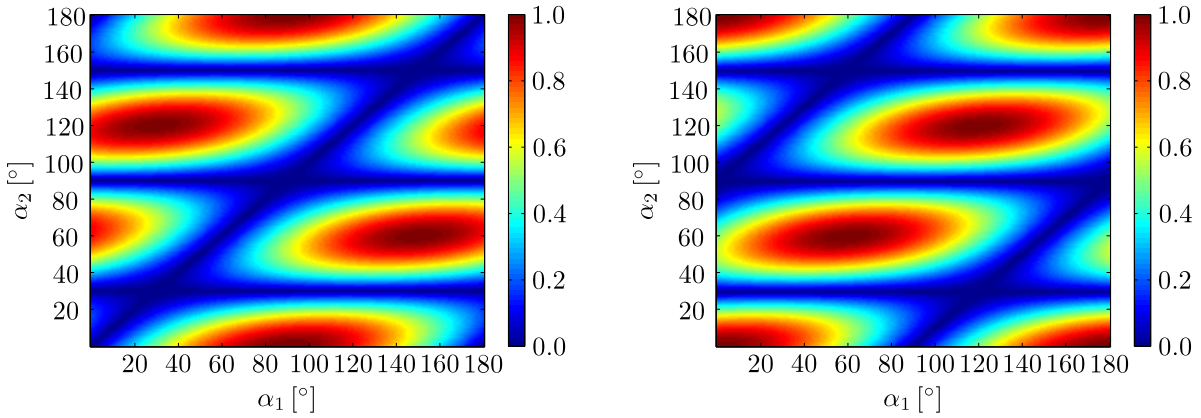
$$\Omega = \Omega_{\text{min}}^{(\text{mod})} = \frac{(2n+1)\pi/6 - \alpha_2}{\tau_2} \quad (n \in \mathbb{Z}). \tag{8.1.30}$$

gilt. Wenn $\tau_2 \ll (3\Omega)^{-1}$ ist, kann die vom *Modulationsfaktor* herrührende Ω-Abhängigkeit vernachlässigt werden und Intensitätsminima entstehen ausschließlich durch den *Oszillationsfaktor*. Diese Näherung ist, wie im Zusammenhang mit Gleichung (8.1.27) diskutiert, oftmals gerechtfertigt. Allerdings darf auch nicht außer Acht gelassen werden, daß die Pulsbreiten in der Praxis oft sehr viel größer ausfallen als die Evolutionszeit, und daß sich auch während der Einstrahlung der Pulse relative Phasen ausbilden, die in einer effektive Zeit $\tau_2^{(\text{eff})} > \tau_2$ zusammengefaßt werden können (siehe Kapitel 4.5). Aber selbst für eine effektive Evolutionszeit von $\tau_2^{(\text{eff})} = 0.5\,\text{ms}$, entspricht der relevante Vergleichswert für die B_0-Inhomogenität noch $(3\tau_2)^{-1} = 666.66\,\text{Hz}$. Wenn die Näherung $\tau_2 \ll (3\Omega)^{-1}$ jedenfalls angewendet werden kann und die Ω-Abhängigkeit über den *Modulationsfaktor* vernachlässigt wird, reduziert sich Gleichung (8.1.29) für $\alpha_1 = 30°$ und $\alpha_2 = 120°$ auf

$$\Omega_{\text{min1}} = \pm\frac{\pi}{2\tau_1} \tag{8.1.31}$$

für die Position des ersten Minimums neben dem zentralen Maximum bei $\Omega = 0$ Hz. Die weiteren Minima folgen dann periodisch im Abstand von π/τ_1. Für größere Werte von τ_2 (oder größere Pulsbreiten) wächst der Einfluß des *Modulationsfaktors* auf das TQF-Signal und zusätzliche Intensitätsminima bilden sich aus (siehe Abbildungen 8.4b bei $\Omega = \pm 530\,\text{Hz}$ für $\tau_2 = 1$ ms). Diese treten jedoch erst bei wesentlich stärkerer Inhomogenität auf, nachdem bereits mehrere Intensitätsminima aufgrund des *Oszillationsfaktors* zustandegekommen sein können.

Mit typischen Werten für τ_1 zwischen 4 und 10 ms bei *in vivo*-Messungen liegt das erste Intensitätsminimum bei



(a) $\Omega = 0$ **(b)** $\Omega = \pi/(2\tau_1)$

Abbildung 8.6: TQF-Signal als Funktion der Startphasen α_1 und α_2 berechnet mit Gleichung (8.1.28) für verschiedene Werte der B_0-Inhomogenität Ω. Parameter: $\tau_1 = 12\,\text{ms}$, $\tau_2 = 0.1\,\text{ms}$.

Resonanzoffsets zwischen 150 und 400 Hz, wenn als Startphasen $\alpha_1 = 30°$ und $\alpha_2 = 120°$ gewählt werden (siehe Abbildung 8.4a). Aber selbst bei geringerer Inhomogenität ist immer noch eine starke Signalreduktion vorstellbar. Berücksichtigt man, daß 1 ppm – eine typische Größenordnung für die B_0-Inhomogenität – 33.8 Hz ($B_0 = 3\,\text{T}$) bzw. 78.9 Hz ($B_0 = 7\,\text{T}$) entspricht, zeigt sich, daß Auslöschungsartefakte aufgrund von B_0-Inhomogenität insbesondere mit zunehmender Feldstärke eine größere Rolle spielen. Bei Phantomen sind die optimalen Werte für τ_1 größer, so daß auch sich bereits bei niedrigeren Grundfeldstärken Inhomogenitätsartefakte im TQF-Signal bemerkbar machen können.

In Abbildung 8.5 sind Messungen des tripelquantengefilterten Signals bei verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\nu$ und für verschiedene Startphasen α_1/α_2 wiedergegeben. Dazu wurde mit dem in Kapitel 8.1.4 im Zusammenhang mit Gleichung (8.1.35) beschriebenen Verfahren zunächst exakt die Resonanzfrequenz bestimmt und anschließend manuell der jeweilige Resonanzoffset $\Delta\nu$ eingestellt. Im Vergleich zum Signal ohne B_0-Inhomogenität (vgl. Abb. 8.2a) zeigen sich Signalauslöschungen bei Werten von τ_1, für die die Signalkomponenten destruktiv interferieren. Mit steigender Inhomogenität sinkt der Abstand der Intensitätsminima (Abb. 8.5b gegenüber Abb. 8.5a). Der Abstand zwischen den Maxima etwa bei $\Delta\nu = 32\,\text{Hz}$ beträgt $\Delta\tau_1 = 15.0\,\text{ms} \pm 0.5\,\text{ms}$, woraus sich nach Gleichung (8.1.29) eine Inhomogenität von $\pi/\Delta\tau_1 = 209\,\text{Hz}$ bzw. ein Resonanzoffset von $\Delta\nu = 33.3\,\text{Hz} \pm 1.1\,\text{Hz}$ berechnet, was den eingestellten Wert gut reproduziert.

8.1.4 Signalabhängigkeit von den Startphasen

Die Betrachtung wird weiterhin für den Spezialfall $\theta = 90°$ geführt, so daß für die TQF-Signalintensität nach wie vor Gleichung (8.1.28) herangezogen werden kann. Bei Vorhandensein einer B_0-Inhomogenität ($\Omega > 0$) bilden sich relative Phasen zwischen den einzelnen Komponenten des TQF-Signals aus, die zur Abschwächung oder – bei komplett destruktiver Interferenz – Auslöschung des Signals führen. Nach Gleichung (8.1.10) kann über die Wahl der Startphasen α_1 und α_2 des gewählten Phasenzyklus zur Filterung der Tripelquantenkohärenzen ebenfalls auf die Phasen der einzelnen Signalkomponenten und damit auf die Gesamtsignalintensität eingewirkt werden. Grob gesagt läßt sich mit α_1 und α_2 einstellen, bei welchen Werten von Ω die Auslöschungen im TQF-Signal auftreten. Dies geht aus Abbildung 8.6 hervor, in der mit Gleichung (8.1.28) berechnete Plots von S_Ω^{TQ} für zwei verschiedene Werte von Ω als Funktion der Startphasen dargestellt sind. Gleichung (8.1.28) liefert außerdem Symmetriebeziehungen für die Startphasen α_1 und α_2, es gilt nämlich

$$S_\Omega^{\text{TQ}}(\alpha_1 + (p + n/3)\pi, \alpha_2 + n\pi/3) = S_\Omega^{\text{TQ}}(\alpha_1, \alpha_2) \quad (n, p \in \mathbb{Z}). \tag{8.1.32}$$

Beispielsweise sind die Kombinationen $\alpha_1/\alpha_2 = 0°/0°$ und $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$ äquivalent, genauso wie etwa $30°/120°$ und $210°/120°$. Diese Periodizitäten sind in Abbildung 8.6 ebenfalls klar ersichtlich.

Ganz offensichtlich ist die Kombination $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, die üblicherweise in der Literatur angewendet wird, eine gute Wahl, wenn das äußere Feld sehr homogen ist oder zumindest die Präparationszeit τ_1 kurz genug gewählt werden kann (Abbn. 8.4a und 8.6a). Dagegen ist die Kombination $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$, die *komplementär* zu $30°/120°$ ist (siehe Kapitel 9.3), nachteilig wenn das B_0-Feld sehr homogen ist oder die Präparationszeit τ_1 kurz gewählt wird.

Andernfalls jedoch, bei einer B_0-Inhomogenität im Bereich zwischen 100 und 300 Hz (abhängig von τ_1) ist diese Kombination günstiger als im Vergleich $30°/120°$ (Abbildung 8.4c). In jedem Fall bestimmen α_1 und α_2 jedoch ganz entscheidend die, abhängig von der vorliegenden B_0-Inhomogenität, erzielbare Signalintensität und besitzen dabei den großen Vorteil, daß sie beliebig und ohne Einschränkung gewählt und an die jeweiligen Bedingungen angepaßt werden können. Im Gegensatz dazu ist dies mit der Präparationszeit nicht möglich. Zwar sind kleine Werte für τ_1 vorteilhaft, weil dann die Signalkomponenten während der Relaxation weniger relative Phase aufakkumulieren und somit die Abhängigkeit von der B_0-Inhomogenität schwächer ist, aber gleichzeitig ist die Wahl von τ_1 über Gleichung (4.3.25) praktisch vorgegeben und wird letztendlich von den Relaxationszeiten der Probe diktiert.

Über eine geschickte Wahl der Startphasen α_1/α_2 kann das TQF-Signal jedoch in Abhängigkeit von einer eventuell vorhandenen B_0-Inhomogenität Ω (z. B. in einem Bereich der Probe) optimiert werden. Als erstes muß dabei der *Modulationsfaktor* berücksichtigt werden, der das maximal erreichbare Signal bestimmt. Intensitätsmaxima ergeben sich für

$$\alpha_2 = \alpha_2^{(\mathrm{opt})} = \frac{n\pi}{3} - \tau_2\Omega \quad (n \in \mathbb{Z}). \tag{8.1.33}$$

Wenn die Evolutionszeit klein ist verglichen mit $1/\Omega$ reduziert sich dies zu $\alpha_2^{(\mathrm{opt})} = n\pi/3$. Wird hingegen die Inhomogenität im Vergleich mit $1/\tau_2$ zu groß, können unterschiedliche Werte von α_2 jeweils optimal für verschiedene Regionen der untersuchten Probe sein. Die lokalen Intensitätsmaxima von $\alpha_2^{(\mathrm{opt})}$ sind bei einem festgelegten Wert von α_1 unterschiedlich hoch (siehe auch die Abbildungen 8.6 und 8.8b), aber das maximale Signal kann über die Wahl eines optimalen Wertes von α_1 erreicht werden. Dazu wird als nächstes der *Oszillationsfaktor* betrachtet. Maxima in der Signalintensität ergeben sich für

$$\alpha_1 = \alpha_1^{(\mathrm{opt})} = \alpha_2 + \frac{n+1}{2}\pi - \tau_1\Omega \quad (n \in \mathbb{Z}), \tag{8.1.34}$$

wobei jetzt für α_2 der bereits in Gleichung (8.1.33) ermittelte optimale Wert $\alpha_2^{(\mathrm{opt})}$ eingesetzt werden muß, um die optimale Kombination von α_1 und α_2 zu erhalten, die maximales Signal ergibt. Bei verschwindender Inhomogenität erweisen sich die standardmäßig gewählten Werte $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ als eine der mehreren möglichen solcher Kombinationen. Allerdings kann schon bei einer B_0-Inhomogenität Ω von der Größenordnung $1/\tau_1$ (was üblicherweise wesentlich weniger ist als $1/\tau_2$) über eine geschickte Wahl von α_1 nur noch die Position der Intensitätsminima günstig gelegt werden, ohne diese jedoch zu verhindern.

Die beiden unterschiedlichen Zeitskalen der Oszillation des TQF-Signals mit $1/\tau_1$ und der Modulation des TQF-Signals mit $1/\tau_2$ lassen sich in Abbildung 8.7 gut erkennen. Für Intensitätsminima, die durch den Modulationsfaktor bewirkt werden, kann durch eine Anpassung des Wertes von α_2 das Signal optimiert werden. Dazu sind in Abbildung 8.7 zwei Beispiele mit $\alpha_2 = 150°$ angegeben, die nach Gleichung (8.1.33) für $3\tau_2\Omega = \pi/2$, wenn das Signal mit $\alpha_2 = 120°$ verschwindet, gerade maximale Intensität ergeben. Dies wird aber nur dann nötig wenn der Wert von $3\tau_2\Omega$ zu groß

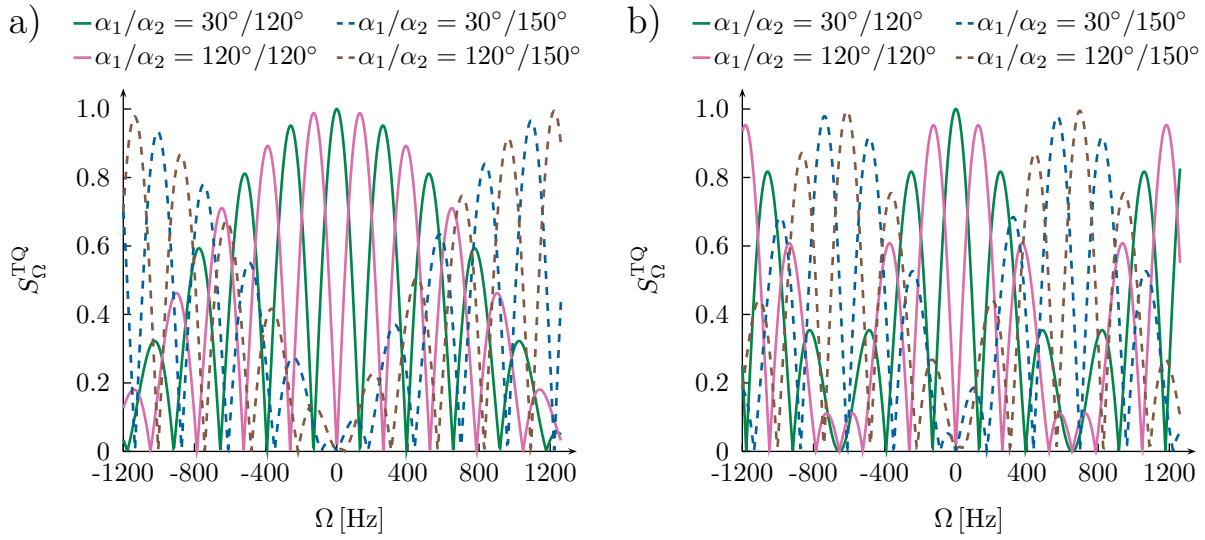


Abbildung 8.7: TQF-Signal als Funktion der B_0-Inhomogenität Ω berechnet mit Gleichung (8.1.28) für verschiedene Werte der Startphasen α_1 und α_2 bei Wahl von $\tau_1 = 12\,\mathrm{ms}$ und **a)** $\tau_2 = 0.4\,\mathrm{ms}$, **b)** $\tau_2 = 0.8\,\mathrm{ms}$.

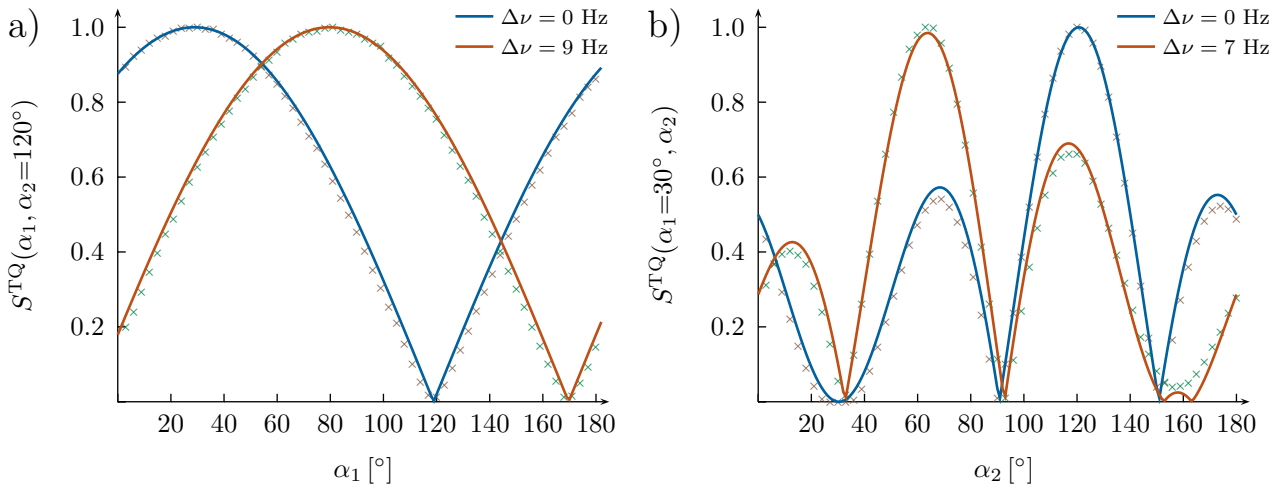


Abbildung 8.8: TQF-Signalintensität bei Variation der Startphasen **a)** α_1 (mit $\alpha_2 = 120°$) und **b)** α_2 (mit $\alpha_1 = 30°$) gemessen mit *Kugelphantom 1* für zwei Resonanzoffsets $\Delta\nu$. Weitere Parameter: $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\theta = 90°$, $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz, Vektorgröße 2048, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$. Angefittet wurde mit einem *Trust-Region*-Verfahren die theoretische Vorhersage aus Gleichung (8.1.28).

wird, also entweder bei starker B_0-Inhomogenität oder bei langen Evolutionszeiten. Zwar wird τ_2 natürlich möglichst kurz gewählt, allerdings muß man möglicherweise auch noch die Relaxation während des RF-Pulses berücksichtigen (siehe Kapitel 4.5), wodurch die effektive τ_2-Zeit wesentlich größer werden kann. Dies wird insbesondere dann zum Problem, wenn aufgrund von SAR-Beschränkungen die Pulslänge relativ groß gewählt werden muß.

Nach diesen theoretischen Überlegungen folgen nun einige Messungen, zunächst von der TQF-Signalintensität in Abhängigkeit von den Startphasen (Abb. 8.8). Dazu wurde für jede Einstellung von α_1 bzw. α_2 mit *Kugelphantom 1* ein eindimensionales TQF-Signal spektroskopisch wie in Abbildung 8.3a akquiriert. Die Werte für τ_1 und τ_2 wurden konstant gelassen. Zwar könnte direkt der Wert für das jeweilige Signalmaximum gegen die eingestellte Startphase geplottet werden, allerdings führte dies zu Ungenauigkeiten, weil Rauschen die Maximalwerte zufällig anhebt oder absenkt und sich auch bei verschwindendem Signal kein Wert von 0 ergäbe. Zur Vermeidung solcher Stör-Effekte wurde deshalb das Signal aufintegriert, d.h. jeweils alle Meßpunkte aufsummiert. Zuvor wurde von jedem Signal ein konstanter Offset abgezogen, der gerade so gewählt war, daß sich bei der Aufsummation der Meßpunkte von einem reinen Rauschsignal ein Wert von 0 ergab, weil die Punkte gleichmäßig um die Nulllinie verteilt waren. Ohne B_0-Inhomogenität liegt bei einer Wahl von $\alpha_2 = 120°$ das Intensitätsmaxium des TQF-Signals bei $\alpha_1 = 30° \pm 2°$, das -minimum bei $\alpha_1 = 120° \pm 2°$ (Abb. 8.8a). Bei einem fest eingestellten Resonanzoffset von $\Delta\nu = 9\,\mathrm{Hz}$ (dies entspricht $\Omega = 56.6\,\mathrm{Hz}$) liegt das Minimum hingegen bei $\alpha_1 = 170° \pm 2°$. Diese Verschiebung kann man wieder in eine aufgrund der B_0-Inhomogenität entstandende Phase zurückrechnen. Nach Gleichung (8.1.28) ergibt sich bei einer Verschiebung von $\Delta\alpha_1^{(\mathrm{min})} = \tau_1\Omega = 50.0° \pm 2.8°$ mit $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$ ein Resonanzoffset von

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\alpha_1^{(\mathrm{min})}}{2\pi\tau_1} = 8.7\,\mathrm{Hz} \pm 0.5\,\mathrm{Hz}, \tag{8.1.35}$$

was gut mit dem eingestellten Wert übereinstimmt. Unter der Annahme, daß das Intensitätsminimum bis auf $\pm 2°$ genau abgelesen werden kann, läßt sich also bei einer Präparationszeit von 16 ms bereits ein Resonanzoffset von 0.5 Hz detektieren. Damit eignet sich die beschriebene Methode sehr gut zur präzisen Bestimmung der Resonanzfrequenz, die am Gerät allerdings nur als ganzzahliger Wert eingegeben werden kann. Bei allen Messungen mit dem Kugelphantom wurde diese Methode verwendet, da selbst nach einem manuellen *Shim* die ermittelte Resonanzfrequenz für Messungen bei $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ immer noch bis zu 3 Hz neben der tatsächlichen Resonanzfrequenz lag (dies entspricht weniger als 0.1 ppm). Aber selbst bei einem so geringen Resonanzoffset ergibt sich bei einer Messung analog zu Abbildung 8.2a bereits eine deutliche „Eindellung“ des TQF-Signals bei großen Werten von τ_1 und kein symmetrischer Verlauf mehr zwischen τ_1- und τ_3-Richtung.

Abbildung 8.8b zeigt die TQF-Signalabhängigkeit von α_2 ebenfalls gemessen mit *Kugelphantom 1* für zwei Resonanzoffsets $\Delta\nu$. Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen hohen lokalen Intensitätsmaxima, der Fit der theoretischen Vorhersagen von Gleichung (8.1.28) gibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Bei $\alpha_1 = 30°$ ist für $\Delta\nu = 0$ der optimale Wert von α_2 wie erwartet $\alpha_2 = 120°$. Bereits früher gezeigt wurden

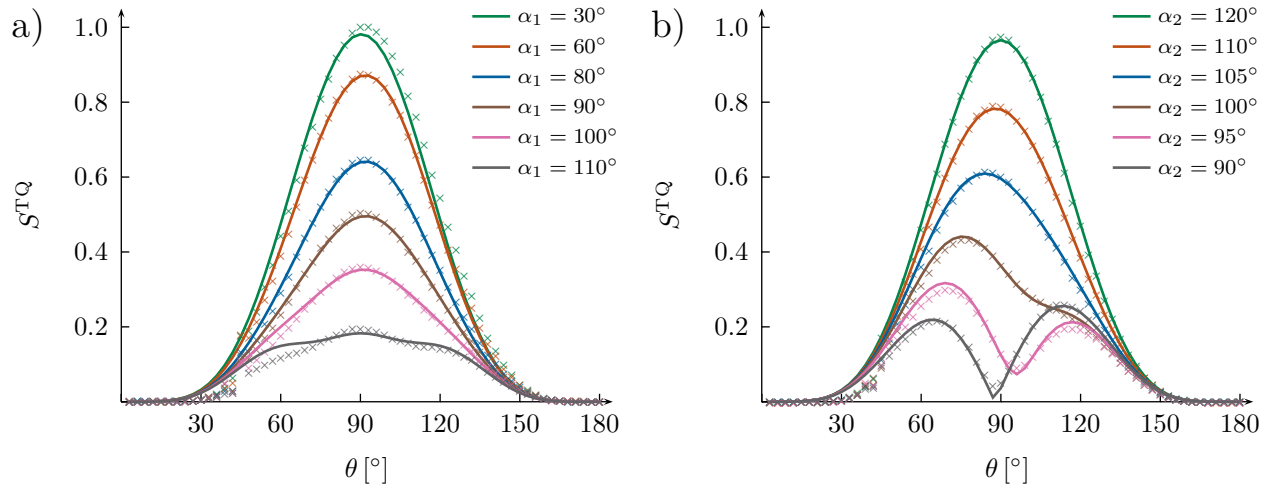


Abbildung 8.9: S^{TQ} als Funktion von θ bei Variation der Startphasen α_1 und α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1*. Weitere Parameter: $B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$, $\Omega = 0$, $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, Totzeit $\tau_d = 50\,\mu\mathrm{s}$, Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz. Die gemessenen Werte sind als Kreuze, die gefitteten Modelle als durchgezogene Linien dargestellt. Als Modell für die Fits wurde Gleichung (8.1.24) verwendet. Eine Normierung wurde auf die maximale Signalintensität bei $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ durchgeführt. **a)** Variation von α_1 bei $\alpha_2 = 120°$. **b)** Variation von α_2 bei $\alpha_1 = 30°$.

in Abbildung 8.5 Messungen von S_Ω^{TQ} mit *Kugelphantom 1* in Abhängigkeit von τ_1 und τ_3 für die Kombinationen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ bzw. $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$, deren *Komplementarität* sehr deutlich sichtbar ist (vgl. Abbn. 8.5a und 8.5c): Dort wo das TQF-Signal mit $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ Auslöschungen aufweist, zeigt das komplementäre Signal maximale Intensität und umgekehrt. Eine Methode, die beide Signale für eine Korrektur der B_0-Inhomogenitäts-Artefakte verwendet, wird in Kapitel 9.3 diskutiert.

8.1.5 Signalabhängigkeit vom Flipwinkel

Aus der Signalgleichung des tripelquantengefilterten Signals S^{TQ} (Gleichung (8.1.21)) ist ersichtlich, daß die Art der Signalabhängigkeit vom Flipwinkel θ durch die Wahl der Startphasen sowie durch die vorhandenen B_0-Inhomogenität beeinflußt wird. Für die Kombination $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, die man aus den in Abschnitt 8.1.4 besprochenen Gründen üblicherweise wählt, wurde die Flipwinkelabhängigkeit bei verschwindender B_0-Inhomogenität ($\Omega = 0$) mit $\sin^5\theta$ bereits in Gleichung (8.1.26) berechnet. Verglichen mit der FID-Sequenz, die nach Gleichung (7.1.5) nur mit $\sin\theta$ vom Flipwinkel abhängt, ist die θ-Abhängigkeit also für die tripelquantengefilterte Sequenz sehr viel stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 8.10a). Beispielsweise fällt das FID-Signal für einen Flipwinkel von $\theta = 30°$ nur auf die Hälfte ab, wohingegen das TQF-Signal für denselben Flipwinkel nur noch $(1/2)^5$, das sind 3% des Maximalwertes bei $\theta = 90°$ beträgt. Die Ursache für diese viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit vom Flipwinkel liegt letztendlich in den Wigner-d-Matrixelementen, mit denen die Erzeugung von Kohärenzen höherer Ordnung gewichtet wird (siehe Kapitel 3.3) und die für Kohärenzordnungen größer als 1 eine stärkere θ-Abhängigkeit als $\sin\theta$ aufweisen (siehe Tabelle C.3). Als Konsequenz ist es kaum möglich bei der Aufnahme mehrquantengefilterter Signal den Flipwinkel wesentlich unterhalb von $90°$ zu wählen, um etwa aufgrund der dann geringeren SAR-Werte auch die TR-Zeit und damit die Meßzeit verringern oder eine T_1-Wichtung einführen zu können.

Wenn in der Probe eine B_0-Inhomogenität vorhanden ist und/oder wenn die Startphasen anders als $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ gewählt werden, ist die Abhängigkeit des tripelquantengefilterten Signals vom Flipwinkel θ komplexer. Zur Überprüfung der Vorhersage von Gleichung (8.1.24) wurden Messungen mit dem *Kugelphantom 1* durchgeführt, indem die jeweiligen Pulsspannungen entsprechend gewählt wurden, um den gewünschten Flipwinkel zu erzeugen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.9 für verschiedene Kombinationen von α_1/α_2 und für $\Omega = 0$ wiedergegeben. Der Fall $\Omega > 0$ läßt sich daraus ebenfalls rekonstruieren, da die entsprechenden Phasen $\Omega\tau_1$ bzw. $\Omega\tau_2$ nicht anders als eine Veränderung der Startphasen wirken. Interessant erscheint der Effekt, daß sich bei Variation von α_2 zwei Signalmaxima bei unterschiedlichen Flipwinkeln mit einem Zwischenminimum einstellen können (Abbildung 8.9b). Allerdings ist dies für die Praxis nicht relevant, da gleichzeitig bei den entsprechenden Werten von α_2 nach Gleichung (8.1.33) die Signalintensität stark reduziert ist. Eine günstigere Abhängigkeit als $\sin^5\theta$ läßt sich also durch Variation der Phasen auf den einzelnen Signalkomponenten (über die Startphasen oder – ungewollt – über die B_0-Inhomogenität) nicht erreichen.

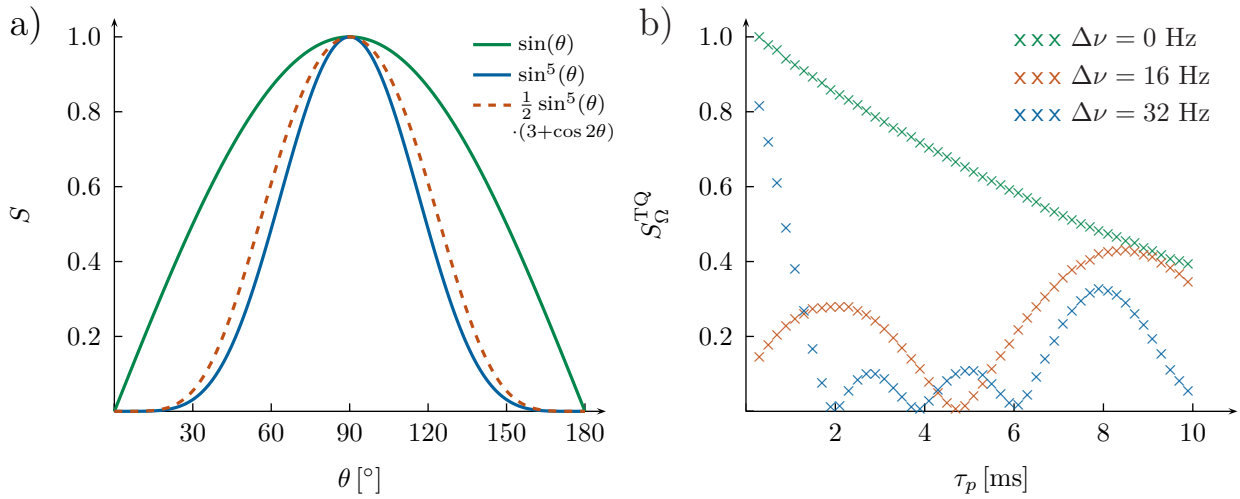


Abbildung 8.10: a) Vergleich zwischen $sin(\theta)$ und $sin^5(\theta)$. Bereits eingezeichnet die Flipwinkelabhängigkeit des inhomogenitätskorrigierten Signals mit $\sin^5(\theta)(3+\cos 2\theta)/2$. **b)** S^{TQ} in Abhängigkeit von der Länge der drei RF-Pulse τ_p gemessen mit *Kugelphantom 1*. Dargestellt ist, nach der in Kapitel 8.1.4 beschriebenen Methode, das aufintegrierte Signal. Weitere Parameter: $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, Flipwinkel $\theta = 90°$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$.

Nur das in Kapitel 9.3 diskutierte Korrekturverfahren, bei dem eine Flipwinkelabhängigkeit mit $\sin^5\theta\,(3+\cos 2\theta)$ erzielt wird (siehe Gleichung (9.3.9), in Abbildung 8.10a ebenfalls eingezeichnet) stellt eine Ausnahme dar.

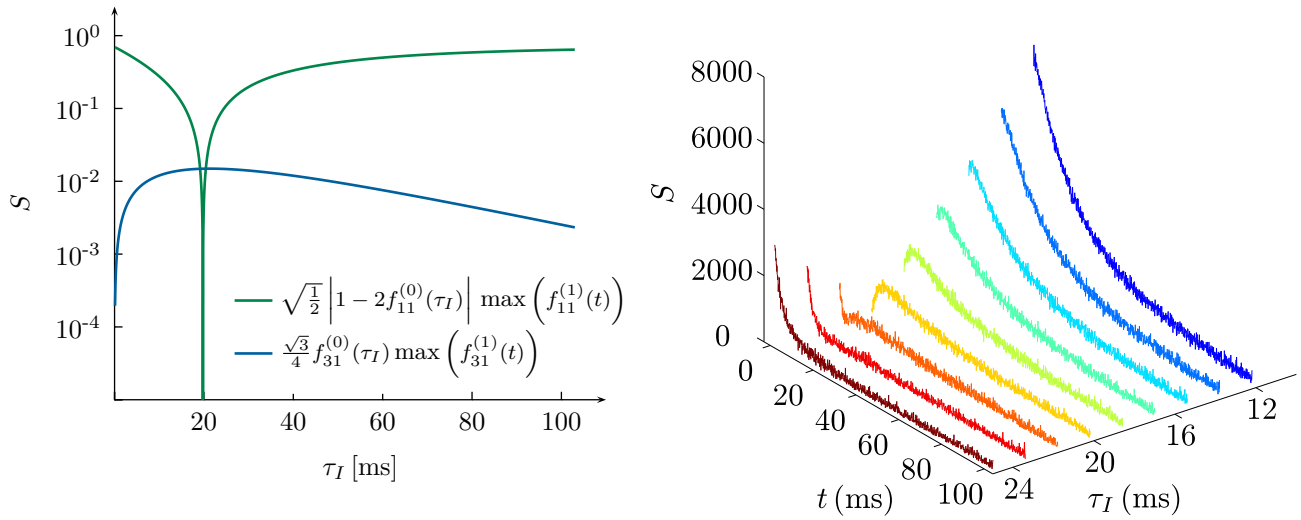
Generell sind mit den verwendeten Ganzkörper-MR-Scannern für den Parameter θ selbst bei Kugelphantomen keine Präzisionsmessungen möglich. Bei bestimmten Pulsspannungen kann es offenbar zu äußeren Störeinflüssen auf das Signal kommen (etwa Abbildung 8.9a bei $\theta = 45°$) und die Werte der Signalintensität fallen bei kleinen Pulsspannngen für $\theta < 60°$ unsymmetrisch zu niedrig aus. Außerdem sind auch Abweichungen des gewünschten Flipwinkels aufgrund von B_1-Inhomogenität zu erwarten. Nichtdestotrotz reichen die Ergebnisse aus, um die Vorhersagen aus Gleichung (8.1.24) qualitativ zu bestätigen.

8.1.6 Signalabhängigkeit von der Pulslänge

Bei sehr breiten RF-Pulsen in der Größenordnung der inversen Linienbreiten lassen sich Relaxationseffekte während der Anwendung des Pulses nicht mehr vernachlässigen. Tritt allerdings zusätzlich noch B_0-Inhomogenität hinzu, kommt es schon bei wesentlich kürzeren Pulsen zur Abschwächung des Signals, da sich auch während der Einstrahlung des Pulses relative Phasen zwischen den einzelnen Signalbeiträgen aufakkumulieren können. Abbildung 8.10b zeigt dazu eine Messung des TQF-Signals in Abhängigkeit von den Pulsbreiten τ_p bei verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\nu$. Ohne B_0-Inhomogenität nimmt das Signal exponentiell mit zunehmender Pulslänge ab, was sich allein durch Relaxation während des Pulseinstrahlung erklären läßt. Für $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ ist das Signal bei $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$ vergleichsweise schwach, ursächlich dafür ist destruktive Interferenz zwischen den Signalkomponenten, wie bereits in Abbildung 8.5a beobachtet wurde. Allerdings zeigen sich, ebenso wie auch bei $\Delta\nu = 32\,\mathrm{Hz}$, mit zunehmender Pulsbreite deutliche sinusförmige Variationen im Signal, die den Rückschluß erlauben, daß sich auch während der Einstrahlung eines langen Pulses relative Phasen zwischen den Signalkomponenten ausbilden und bei komplett destruktiver Interferenz zu einer totalen Signalauslöschung führen.

8.2 Inversion-Recovery-Sequenz

Die IR-Sequenz (siehe Kapitel 8.2) ist, was den Einsatzzweck betrifft, mit der TQF-Sequenz eng verwandt, da mit ihr ebenfalls das Natrium-Signal aus bestimmten Regionen einer Probe, etwa das Signal in Flüssigkeit, unterdrückt werden kann.



(a) Simulation des IR-Signals

(b) Messung des IR-Signals

Abbildung 8.11: a) Simulation der beiden Signalanteile der IR-Sequenz bei $\mathcal{I} = 3/2$ (Gleichung (7.1.13)). Verwendete transversale Relaxationsraten entsprechen den durch Fits ermittelten Werten bei *Kugelphantom 2* ($R_1^{(1)} = 0.170\,\mathrm{ms}^{-1}$, $R_2^{(1)} = 0.032\,\mathrm{ms}^{-1}$), für die longitudinale Relaxation wurde $f_{11,\mathrm{eff}}^{(0)}(\tau_I)$ aus Gleichung (7.1.14) verwendet und $R_{\mathrm{eff}}^{(0)}$ aus dem Nulldurchgang des Signals berechnet. Nur beim Nulldurchgang des dominierenden Terms macht sich der zweite Term bemerkbar. **b)** IR-Signal in Abhängigkeit von der Wartezeit τ_I zwischen Inversions- und Auslesepuls gemessen mit *Kugelphantom 2*. Der Beitrag des zweiten Terms ist beim Nulldurchgang des ersten Terms bei $\tau_I = 19.6\,\mathrm{ms}$ gut zu erkennen. Weitere Parameter: $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$ (90°-Puls) bzw. 1.0 ms (180°-Puls), $B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$.

8.2.1 Analyse des Signals

Die Signalgleichung für die IR-Sequenz wurde bereits in Gleichung (7.1.13) hergeleitet. Sie enthält, wie dort diskutiert, zwei Anteile, davon einen Term proportional zu $f_{31}^{(1)}(t)$, der charakteristisch für einen Kern mit Spin $\mathcal{I} = \frac{3}{2}$ ist und bei einem Spin-1/2-Kern nicht auftritt. Allerdings ist sein Beitrag zum Gesamtsignal klein und macht sich nur beim Nulldurchgang des ansonsten dominierenden, vorderen Terms bemerkbar. Abbildung 8.11a zeigt eine Simulation der beiden Signalanteile nach Gleichung (7.1.13), wobei für die Relaxationsraten die mit *Kugelphantom 2* gemessenen Werte eingesetzt wurden. In einer entsprechenden Messung des IR-Signals in Abhängigkeit von τ_I und t mit *Kugelphantom 2* kann man den Signalbeitrag proportional zu $f_{31}^{(1)}(\tau_2)$ beim Nulldurchgang des dominierenden Terms bei der Inversionszeit $\tau_I = \tau_{I,0} = 19.6\,\mathrm{ms}$ gut erkennen (Abbildung 8.11b). Obwohl es auf den ersten Blick so aussehen könnte, stammt dieser Beitrag nicht von einer Tripelquantenkohärenz.

8.2.2 Vergleich zwischen IR- und TQF-Sequenz

Im folgenden soll die maximale Signalausbeute der IR- bzw. der TQF-Sequenz miteinander verglichen werden. Da hierfür die absoluten Größen benötigt werden, müssen nun alle bisher meist vernachlässigten Vorfaktoren Berücksichtigung finden.

Zunächst wird die IR-Sequenz betrachtet. Vereinfachend soll ein monoexponentieller Zerfall des Signals mit Relaxationsrate $R_{\mathrm{eff}}^{(0)}$ angenommen und nur der erste Term der Signalgleichung (7.1.13) berücksichtigt werden. Bei langen Repetitionszeiten wird die Inversionszeit nach Gleichung (7.1.16) auf $\tau_I = \tau_{I,0} = \ln 2 / R_{\mathrm{sup}}^{(0)}$ eingestellt, um Signal von Kernen, die mit $R_{\mathrm{sup}}^{(0)}$ relaxieren, zu unterdrücken. Mit der Definition $r_0 = R_{\mathrm{eff}}^{(0)} / R_{\mathrm{sup}}^{(0)}$ ergibt sich dann

$$1 - 2f_{11,\mathrm{eff}}^{(0)}(\tau_{I,0}) = 1 - 2e^{-R_{\mathrm{eff}}^{(0)} \ln 2 / R_{\mathrm{sup}}^{(0)}} = 1 - 2 \cdot 2^{-r_0}. \tag{8.2.1}$$

Das Maximum des IR-Signals liegt bei $\tau_2 = 0$ (damit ist $f_{11}^{(0)}(0) = 1$) und man erhält unter der Annahme einer

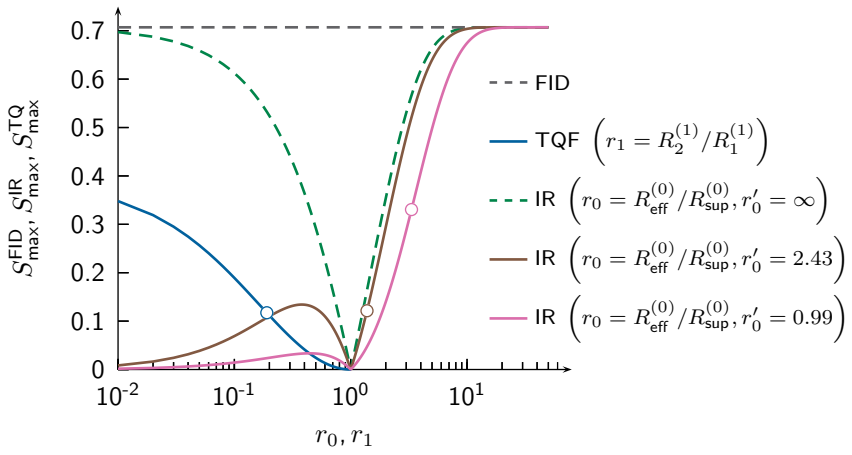


Abbildung 8.12: Vergleich der Maximalwerte für die IR- und die TQF-Sequenz in Abhängigkeit von den relevanten Relaxationsraten (bei der IR-Sequenz: das Verhältnis von der effektiven longitudinalen Rate $R^{(0)}$ zur zu unterdrückenden Rate $R^{(0)}_{(\mathrm{sup})}$, bei der TQF-Sequenz: das Verhältnis der beiden transversalen Relaxationsraten). Für das IR-Signal ist der Verlauf für verschiedene Werte von r_0' angegeben. In Messungen mit dem *Auflösungsphantom* ermittelte Punkte für S^{TQ} bzw. S^{IR} sind eingetragen (siehe Tab. 11.2).

unendlich langen Repetitionszeit TR

$$S^{\mathrm{IR}}_{\mathrm{max}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - 2 \cdot 2^{-r_0}\right). \tag{8.2.2}$$

für das Maximum des IR-Signals. Bei einem endlichen Wert von

$$r_0' = R^{(0)}_{\mathrm{sup}} \cdot \mathrm{TR} \tag{8.2.3}$$

muß hingegen berücksichtigt werden, daß zu Beginn der Sequenz noch Transversalmagnetisierung vom vorherigen Durchlauf der Sequenz vorhanden ist. Dann gilt [Haa99]

$$S^{\mathrm{IR}}_{\mathrm{max}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - 2\left(\frac{2}{1+e^{-r_0'}}\right)^{-r_0} + e^{-r_0 r_0'}\right). \tag{8.2.4}$$

Für das TQF-Signal (Gleichung (8.1.14)) müssen zunächst die beiden $f^{(1)}_{31}(\tau_j)$-Faktoren ($j = 1, 3$) betrachtet werden, die ihr Maximum nach Gleichung (4.3.25) bei $\tau_j = \tau_j^{(\mathrm{opt})}$ annehmen. Man erhält

$$\begin{aligned} f^{(1)}_{31}(\tau_j^{(\mathrm{opt})}) &= \frac{\sqrt{6}}{5}\left(\exp\left(\frac{R_1^{(1)}}{R_1^{(1)} - R_2^{(1)}} \ln \frac{R_2^{(1)}}{R_1^{(1)}}\right) - \exp\left(\frac{R_2^{(1)}}{R_1^{(1)} - R_2^{(1)}} \ln \frac{R_2^{(1)}}{R_1^{(1)}}\right)\right) \\ &= \frac{\sqrt{6}}{5}\left(r_1^{r_1/(1-r_1)} - r_1^{r_1/(1-r_1)}\right), \end{aligned} \tag{8.2.5}$$

wenn das Verhältnis der transversalen Relaxationsraten als $r_1 = R_2^{(1)}/R_1^{(1)}$ definiert wird. Für den maximalen Wert, den das TQF-Signal annimmt, muß $f^{(1)}_{31}(\tau_1^{(\mathrm{opt})}) f^{(1)}_{31}(\tau_3^{(\mathrm{opt})})$ berechnet werden. Neben dem quadrierten Term in Klammern ergibt sich dabei ein Vorfaktor von $6/25$. Die Evolutionszeit τ_2 wird vernachlässigt. Unter der Annahme $\theta = 90°$ kommt von den Wignerfaktoren $D_{m_1,m_2} = 1/4$ ein konstanter Wert, der sich mit einem Faktor 4 weghebt, der bei der Summation $\sum \Phi_{m_1,m_2}\Delta_{m_1,m_2}$ entsteht. Außerdem gibt es von den Wignerfaktoren noch ein Vorfaktor $15/(16\sqrt{2})$. Die Aufsummation der 6 akquirierten TQF-Signale im Rahmen des *Phase Cycling* ergibt einen weiteren Faktor 6, da sich jedoch das Rauschen ebenfalls mitsummiert, soll hier stattdessen $\sqrt{6}$ angesetzt werden. Man erhält damit für das Maximum des TQF-Signals einen Wert von

$$S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{max}} = \sqrt{6}\frac{15}{16\sqrt{2}}\frac{6}{25}\left(r_1^{r_1/(1-r_1)} - r_1^{r_1/(1-r_1)}\right)^2. \tag{8.2.6}$$

Noch nicht berücksichtigt wurden hierbei die Auswirkungen einer im Vergleich zu den Relaxationszeiten kurzen Repetitionszeit der Sequenz. Das IR-Signal hängt über r_0 vom Verhältnis der in einer bestimmten Region in der Probe vorliegenden Relaxationsrate $R^{(0)}_{\mathrm{eff}}$ zur jeweilig zu unterdrückenden Rate $R^{(0)}_{\mathrm{sup}}$ ab, ist also „T1-gewichtet“. Im Unterschied dazu ist das TQF-Signal abhängig vom Verhältnis der beiden transversalen Relaxationsraten $R_2^{(1)}$ und $R_1^{(1)}$ und damit „T2-gewichtet“. Traditionellerweise werden die Relaxationszeiten mit T_1 und T_2 bezeichnet, aber da es sich, wie in Kapitel 4 beschrieben, um die Relaxation von Nullquanten- und Einquanten-Kohärenzen handelt, wäre es

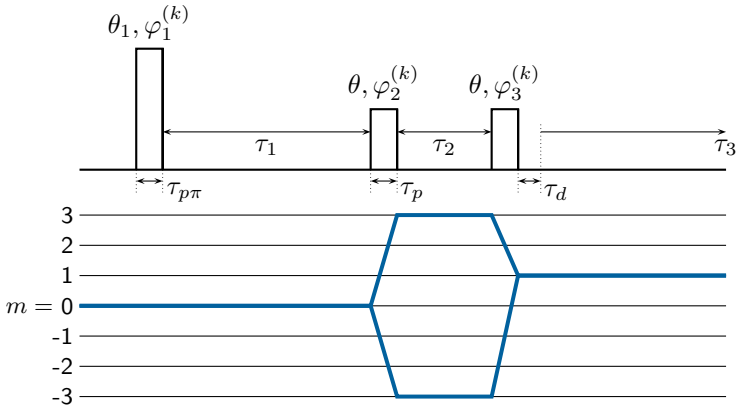


Abbildung 8.13: Kohärenzschema der irTQF-Sequenz. Drei RF-Pulse mit Flipwinkeln $\theta_1 = 180°$ und $\theta = 90°$, Pulsphasen $\varphi_j^{(k)}$ im k-ten Durchlauf des Phasenzyklus und Länge τ_p, dazwischen Abstände τ_1 und τ_2. Der erste Puls erzeugt Kohärenzen nullter Ordnung ($m_1 = 0$), der zweite Puls Kohärenzen der Ordnung $m_2 = \pm 3$), die der dritte Puls in detektierbare Kohärenzen der Ordnung $+1$ zurücktransformiert. Nichtweggefilterte Signalbeiträge mit $m_1 = \pm 1$ sind nicht eingezeichnet.

an sich richtiger von T_0- und T_1-Zeiten zu sprechen. $S_{\mathsf{max}}^{\mathsf{IR}}$ und $S_{\mathsf{max}}^{\mathsf{TQ}}$ sind nach den Berechnungen in Gleichung (8.2.2) bzw. (8.2.6) in Abbildung 8.12 geplottet. Die Signale verschwinden jeweils für $r_0 = 1$ bzw. $r_1 = 1$, wobei letzteres außerhalb des *extreme narrowing*-Bereichs (in dem das TQF-Signal allerdings verschwindet) nicht vorkommt. Mit den vorangegangenen Überlegungen zeigt sich, daß das TQF-Signal normalerweise schwächer bleibt als das IR-Signal, wenn r_0 nicht nahe bei 1 ist. Nicht vergessen darf man außerdem, daß die TQF-Sequenz, bedingt durch das *Phase Cycling*, bei sonst gleichen Meßparametern eine sechs mal so lange Akquisitionszeit benötigt wie die IR-Sequenz.

Ebenfalls in Abbildung 8.12 eingezeichnet wurde die maximale Signalstärke des FID-Signals, die nach Gleichung (7.1.5) bei $t = 0$ und $\theta = 90°$, wie oben unter Vernachlässigung weiterer Vorfaktoren, einen Wert von $\sqrt{1/2}$ annimmt.

8.3 Tripelquantengefilterte Inversion-Recovery-Sequenz

Die tripelquantengefilterte *Inversion-Recovery*-Sequenz (abgekürzt irTQF) setzt an die IR-Sequenz noch einen dritten RF-Puls an. Die Idee dahinter ist, aus den Signalbeiträgen, die nach dem ersten Puls (mit Flipwinkel θ_1) Nullquanten- und nach dem zweiten Puls (mit Flipwinkel θ) Tripelquantenkohärenzen durchlaufen haben, Information über die longitudinalen Relaxationsraten zu erhalten. Dazu wird jedoch noch der zusätzliche, dritte Puls (wiederum mit Flipwinkel θ) benötigt, der die Tripelquantenkohärenzen in detektierbare Singlequantenkohärenzen transformiert. Außerdem muß durch ein *Phase Cycling* sichergestellt werden, daß ungewünschte Signalbeiträge herausgefiltert werden. Das entsprechende Sequenz-Diagramm mit den gewünschten Kohärenzpfaden ist in Abbildung 8.13 dargestellt.

8.3.1 Signalgleichung

Nach dem zweiten Puls enthält die Dichtematrix in der IR-Sequenz auch Anteile mit Kohärenzordnung ± 3, wie in Gleichung (7.1.10) gezeigt wurde. Diese sind jedoch zunächst einmal nicht detektierbar. Wenn über einen Mehrquantenfilter, wie im nächsten Abschnitt hergeleitet, nun sichergestellt ist, daß nach dem zweiten Puls nur Kohärenzen mit Ordnung $m_2 = \pm 3$ im Signal vorkommen, lautet die Dichtematrix zu einem Zeitpunkt direkt nach Ende des Pulses

$$\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta, \varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta_1, \varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta_1, \varphi_1^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta, \varphi_2^{(k)}) f_{31}^{(0)}(\tau_1)\hat{T}_{3,m_2}. \tag{8.3.1}$$

Die sich anschließende Relaxation, während der Evolution der Tripelquantenkohärenzen, fügt Terme $f_{33}^{(3)}(\tau_2)\, e^{-im_2\tau_2\Omega}$ hinzu und nach dem dritten Puls, der wie der zweite mit einem Flipwinkel θ appliziert wird, lautet die Dichtematrix

$$\begin{aligned}\hat{\hat{P}}(\theta, \varphi_3^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_2)\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta, \varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta_1, \varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle = \\ = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta_1, \varphi_1^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta, \varphi_2^{(k)})\mathscr{D}^{(3)}_{1,m_2}(\theta, \varphi_3^{(k)}) f_{31}^{(0)}(\tau_1) f_{33}^{(3)}(\tau_2)\, e^{-im_2\tau_2\Omega}\hat{T}_{3,1}.\end{aligned} \tag{8.3.2}$$

Es wurde nur der Term mit $m_3 = 1$ (also proportional zu $\hat{T}_{3,1}$) ausgeschrieben, da nur dieser während der Auslese in detektierbare Terme proportional zu $\hat{T}_{1,1}$ relaxieren kann. Die abschließende Relaxation, während der das Signal

ausgelesen wird, ergibt noch zusätzlichen Terme $f_{31}^{(1)}(\tau_3)\,e^{-i\tau_3\Omega}$, so daß man für das gesamte Signal schließlich

$$\begin{aligned} S_{m_1,m_2}^{(k)} &= \langle \mathsf{acq}|\hat{\hat{R}}(\tau_3)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_3^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_2)\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_2^{(k)})\hat{\hat{R}}(\tau_1)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta_1,\varphi_1^{(k)})|\mathsf{eq}\rangle \\ &= \mathscr{D}_{m_1,0}^{(1)}(\theta_1,\varphi_1^{(k)})\mathscr{D}_{m_2,m_1}^{(3)}(\theta,\varphi_2^{(k)})\mathscr{D}_{1,m_2}^{(3)}(\theta,\varphi_3^{(k)})f_{31}^{(0)}(\tau_1)f_{33}^{(3)}(\tau_2)f_{31}^{(1)}(\tau_3)e^{-i(m_2\tau_2+\tau_3)\Omega} \end{aligned} \tag{8.3.3}$$

erhält. Diese Signalgleichung ist der des TQF-Signales (siehe Gleichung $(8.1.7)$) sehr ähnlich. In der Tat unterscheiden sich die TQF- und die irTQF-Sequenz auch nur im Präparationsintervall zwischen dem ersten und dem zweiten Puls. Neben den von der transversalen Relaxation verschiedenen Relaxationsraten bei der longitudinalen Relaxation, ist ein entscheidender Unterschied, daß die Nullquantenkohärenzen $(m_1 = 0)$ während des Präpartionsintervalls bei einer vorhandenen B_0-Inhomogenität Ω keine zusätzliche Phase $e^{im_1\tau_1\Omega}$ aufakkumulieren, weswegen die irTQF-Sequenz weniger sensitiv auf B_0-Inhomogenitäten reagiert (siehe Kapitel 8.3.5).

8.3.2 Phase Cycling

Durch eine geschickte Wahl der Pulsphasen kann man, wie in Kapitel 7.6.1 gezeigt, erreichen, daß bei Aufsummation der akquierten Einzelsignale $S_{m_1,m_2}^{(k)}$ wegen

$$\begin{aligned} &\sum_k \sum_{m_1,m_2} \mathscr{D}_{m_1,0}^{(1)}(\theta,\varphi_1^{(k)})\mathscr{D}_{m_2,m_1}^{(3)}(\theta,\varphi_2^{(k)})\mathscr{D}_{1,m_2}^{(3)}(\theta,\varphi_3^{(k)}) \\ &= 6\sum_{m_1=0,\pm1}\sum_{m_2=\pm3} d_{m_1,0}^{(1)}(\theta)d_{m_2,m_1}^{(3)}(\theta)d_{1,m_2}^{(3)}(\theta)e^{-i(\alpha_1 m_1+\alpha_2(m_2-m_1))} \end{aligned} \tag{8.3.4}$$

nur solche Beiträge $S_{m_1,m_2}^{\mathsf{TQ}}$ übrigbleiben, die nach dem zweiten Puls Tripelquantenkohärenzen durchlaufen haben. Dabei wird wie in Gleichung $(7.6.5)$ ein *Phase Cycling* angenommen, das aus sechs Phasenschritten besteht und bei dem auf dem dritten Puls in jedem Schritt eine Phase von $0°$ angewendet wird. Man erhält dann nach Gleichung $(7.6.7)$ für das irTQF-Signal

$$S^{\mathsf{irTQ}} = S_{-1,-3}^{\mathsf{TQ}} + S_{-1,+3}^{\mathsf{TQ}} + S_{+1,-3}^{\mathsf{TQ}} + S_{+1,+3}^{\mathsf{TQ}} + S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}} + S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}}. \tag{8.3.5}$$

Formal besteht zunächst kein Unterschied zu S^{TQ}, allerdings will man jetzt im Gegensatz zu Gleichung $(8.1.8)$ gerade Beiträge mit $m_1 = 0$ (d.h. $S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}}$ und $S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}}$) herausfiltern und Beiträge mit $m_1 = \pm1$ unterdrücken. Dazu wird hier im Unterschied zum TQF-Signal der erste Puls mit einem Flipwinkel von $180°$ geschaltet.

Analog zu Abschnitt 7.6.1.2 kann dies aber auch durch einen zusätzlichen Exorcycle auf dem ersten Puls erreicht werden, nur daß dieser jetzt geradzahlige Ordnungen herausfiltern muß. Da der erste Puls nur Kohärenzen mit maximal Ordnung 1 erzeugen kann, ist dies gleichbedeutend mit einem Filter auf die Kohärenzordnung 0. Der benötigte Exorcycle wird in Kapitel B.13 beschrieben und hat die Länge $s_1 = 2$. Zusammen mit dem Tripelquantenfilter der Länge $s_2 = 6$ ergibt sich ein Zyklus der Länge $s = s_1 s_2 = 12$ und die Phasen können z.B. wie folgt gewählt werden

$$\begin{aligned} &\varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\tfrac{\pi}{3} \quad \text{für} \quad k = (0..5) + 6\mathbb{N}, \qquad \varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\tfrac{\pi}{3} + \pi \quad \text{für} \quad k = (6..11) + 6\mathbb{N} \\ &\varphi_2^{(k)} = \alpha_2 + k\tfrac{\pi}{3}, \qquad \varphi_3^{(k)} = 0, \qquad \psi^{(k)} = k\pi. \end{aligned} \tag{8.3.6}$$

Jede Signalkomponente weist dann nach Gleichung $(7.6.2)$ eine Phase $\Phi_{m_1,m_2}^{(k)}$ auf, und nach der Addition von $12n$

Signal	s	gefiltert	$\theta_1^{(\mathrm{opt})}$	$\theta_2^{(\mathrm{opt})}$, $\theta_3^{(\mathrm{opt})}$	$\alpha_2^{(\mathrm{opt})}$ $(\Omega = 0)$
S^{TQ}	6	$S_{-1,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{-1,+3}^{\mathrm{TQ}}, S_{+1,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{+1,+3}^{\mathrm{TQ}}, S_{0,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{0,+3}^{\mathrm{TQ}}$	$\pi/2$	$\pi/2$	$n\pi/3$
S^{TQexc}	12	$S_{-1,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{-1,+3}^{\mathrm{TQ}}, S_{+1,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{+1,+3}^{\mathrm{TQ}}$	$\pi/2$	$\pi/2$	$n\pi/3$
S^{irTQ}	6	$S_{-1,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{-1,+3}^{\mathrm{TQ}}, S_{+1,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{+1,+3}^{\mathrm{TQ}}, S_{0,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{0,+3}^{\mathrm{TQ}}$	π	$\pi/2$	$(2n+1)\pi/6$
S^{irTQexc}	12	$S_{0,-3}^{\mathrm{TQ}}, S_{0,+3}^{\mathrm{TQ}}$	π	$\pi/2$	$(2n+1)\pi/6$

Tabelle 8.2: Vergleich der behandelten tripelquantengefilterten Sequenzen. Angegeben sind die optimalen Flipwinkel θ_j auf dem j-ten RF-Puls, sowie der optimale Wert für die Startphase α_2 bei $\Omega = 0$.

Nr.	m_1/m_2	Wigner-Faktoren D_{m_2}	Wert
5	0/-3	$d^{(1)}_{0,0}(\theta_1)d^{(3)}_{-3,0}(\theta)d^{(3)}_{1,-3}(\theta)$	$\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^5(\theta)\cos\theta_1$
6	0/+3	$d^{(1)}_{0,0}(\theta_1)d^{(3)}_{3,0}(\theta)d^{(3)}_{1,3}(\theta)$	$-\sin^2\frac{\theta}{2}\sin^5(\theta)\cos\theta_1$

Tabelle 8.3: Amplituden D_{m_1,m_2} der Komponenten des irTQF-Signals. Hinzu kommt jeweils noch ein Vorfaktor $5\sqrt{3}/4$.

Signalen (mit $n \in \mathbb{N}$) erhält man

$$S = S_0 \sum_{k=0}^{12n-1} e^{-i\Phi^{(k)}_{m_1,m_2}} = S_0 e^{-i(\alpha_1 m_1 + \alpha_2(m_2-m_1))} \sum_{k=0}^{2n-1}\sum_{l=0}^{6n-1} (-1)^l e^{-\pi k i m_1} e^{-\pi l i m_2/3}, \tag{8.3.7}$$

was genau der nach den Gleichungen (B.12.1) bzw. (B.12.2) gewünschten Form entspricht. Im Ergebnis können nur solche Pfade passieren, für die gilt: $m_1 \in 2\mathbb{Z}$ und $m_2 \in 3(2\mathbb{Z}+1)$. Das gemessene Signal ist demnach

$$S^{\mathsf{irTQexc}} = S^{\mathsf{irTQ}}_{0,-3} + S^{\mathsf{irTQ}}_{0,+3}. \tag{8.3.8}$$

Allerdings sind Beiträge mit $m_1 = \pm 1$ für nicht zu große Feldinhomogenitäten bei der notwendigen Wahl der Startphasen α_1 und α_2 von vorne herein unterdrückt wie in Abschnitt 8.3.4 diskutiert wird. Daher reicht auch eine Filterung ausschließlich auf dem zweiten Puls auf Tripelquantenkohärenzen aus, womit die Länge des Phasenzyklus auf 6 reduziert und damit die Meßzeit halbiert werden kann. In Tabelle 8.2 sind die verschiedenen, behandelten, tripelquantengefilterten Sequenzen zusammengefaßt. Dabei sind jeweils die optimalen Parameter für Flipwinkel und Startphasen, die bereits hergeleitet wurden oder im folgenden hergeleitet werden, schon angegeben.

Der Einfachheit halber wird zunächst S^{irTQexc} berechnet, was vollkommen analog zu Kapitel 8.1.1 geschieht. Berücksichtigt werden müssen wieder die verschiedenen Phasenbeiträge. Von den Pulsphasen gibt es nach Gleichung (8.3.7) einen Beitrag

$$\Phi_{m_1,m_2} = \alpha_1 m_1 + \alpha_2 (m_2 - m_1) \overset{m_1=0}{=} m_2\alpha_2, \tag{8.3.9}$$

und die möglicherweise vorhandene Inhomogenität Ω des äußeren B_0-Feldes steuert

$$\Delta_{m_1,m_2} = \sum_{j=1}^{3} m_j\tau_j\Omega = (m_2\tau_2 + m_3\tau_3)\,\Omega \tag{8.3.10}$$

bei. Da $m_1 = 0$ gibt es vom ersten Puls und von der Präparationszeit keine zusätzliche Phase. Letzteres führt, wie bereits vorweggenommen, dazu, daß die Empfindlichkeit auf B_0-Inhomogenität für das irTQF-Signal wesentlich schwächer ausgeprägt ist, als für das TQF-Signal. Die Amplituden stammen von den Wigner-Faktoren $d^{(k)}_{m_f,m_i}$ der RF-Pulse und den Relaxationsfaktoren $f^{(m)}_{k_f k_i}$. Letztere sind unabhängig von den durchlaufenen Kohärenzpfaden identisch und lauten für die irTQF-Sequenz

$$F_{30} = f^{(1)}_{30}(\tau_1) f^{(3)}_{33}(\tau_2) f^{(1)}_{31}(\tau_3). \tag{8.3.11}$$

Entscheidend ist hierbei, daß der Term $f^{(1)}_{30}(\tau_1)$ die longitudinalen Relaxationsraten $R^{(0)}_1$ und $R^{(0)}_2$ enthält. Die Beiträge der Pulse zur Amplitude sind, wenn $m_1 = 0$ angenommen wird,

$$D_{m_2} = d^{(1)}_{0,0}(\theta_1) d^{(3)}_{m_2,0}(\theta) d^{(1)}_{1,m_2}(\theta) \tag{8.3.12}$$

und in Tabelle 8.3 angegeben. Indiziert werden dabei jeweils nur die Werte für m_2, da $m_3 = +1$, wie im Zusammenhang mit Gleichung (2.3.8) erörtert wurde, konstant für alle Pfade bleibt. Von Beginn an werden für den ersten Puls und die beiden weiteren Pulse verschiedene Flipwinkel θ_1 bzw. θ vorgesehen, da etwa bei einem Wert von $\theta_1 = \theta = \pi/2$ gewichtet mit $d^{(1)}_{0,0}(\theta_1)$ überhaupt keine Nullquantenkohärenzen generiert werden würden, womit kein irTQF-Signal zustande käme (siehe Gleichung (C.3.1)). Die Nummerierung der beiden Pfade mit 5 und 6 soll zum Ausdruck bringen, daß sich das TQF- bzw. das irTQF-Signal – bei einer Mehrquantenfilterung ausschließlich auf dem zweiten Puls – aus insgesamt sechs Komponenten zusammensetzt, wovon die ersten vier Komponenten bereits in Tabelle 8.1 angegeben wurden.

Damit ist nun der Signalbeitrag eines Kohärenzpfades in der tripelquantengefilterten *Inversion-Recovery*-Sequenz

$$S_{0m_2}^{\mathsf{irTQ}} = F_{30} D_{m_2} e^{-i(\Phi_{0,m_2}+\Delta_{0,m_2})} \tag{8.3.13}$$

mit $m_2 = \pm 3$. Durch Vergleich mit Gleichung $(8.1.14)$ erkennt man, daß sich die Komponenten $S_{m_1,m_2}^{\mathsf{TQ}}$ und $S_{0,m_2}^{\mathsf{irTQ}}$ nur in den Relaxationstermen F_{31} bzw. F_{30} voneinander unterscheiden. Um das Gesamtsignal

$$S^{\mathsf{irTQexc}} = S_{0,-3}^{\mathsf{irTQ}} + S_{0,+3}^{\mathsf{irTQ}} \tag{8.3.14}$$

zu berechnen, ist es günstig, wiederum als Abkürzung

$$\eta = 3\alpha_2 + 3\tau_2\Omega \tag{8.3.15}$$

einzuführen, womit die beiden Pfade 5 und 6 jeweils eine Phase von $-\eta$ bzw. η aufweisen. Damit berechnet sich aus den Gleichungen $(8.3.14)$ und $(8.3.13)$ das tripelquantengefilterte *Inversion-Recovery*-Signal mit Exorcycle zu

$$S^{\mathsf{irTQexc}} = \cos\theta_1 \sin^5\theta \,(\cos\theta\cos\eta - i\sin\eta) \tag{8.3.16}$$

bzw. für den Betrag

$$\left|S^{\mathsf{irTQexc}}\right| = |\cos\theta_1 \sin^5\theta| \sqrt{\cos^2\theta\cos^2\eta + \sin^2\eta}. \tag{8.3.17}$$

Es werden nun zwei Spezialfälle betrachtet. Zunächst ergibt sich für $\theta_1 = \pi$ und $\theta = \pi/2$

$$\left|S^{\mathsf{irTQexc}}\right| = |\sin\eta|. \tag{8.3.18}$$

Als zweiter Spezialfall erhält man bei einer Wahl von $\alpha_2 = 150^\circ$ und bei verschwindender Inhomogenität ($\Omega = 0$)

$$\left|S^{\mathsf{irTQexc}}\right| = |\cos\theta_1 \sin^5\theta|. \tag{8.3.19}$$

Statt $\left|S^{\mathsf{irTQ}}\right|$ und $\left|S^{\mathsf{irTQexc}}\right|$ wird im weiteren wieder S^{irTQ} bzw. S^{irTQexc} geschrieben, aber stillschweigend ist immer der Absolutbetrag des Signals gemeint.

8.3.3 Signalabhängigkeit von Präparations- und Evolutionszeit

Die Signalabhängigkeit von Präparationszeit τ_1 und Evolutionszeit τ_2 wird, wenn keine Inhomogenität Ω vorhanden ist, allein durch den Relaxationsfaktor F_{30} in Gleichung $(8.3.11)$ gegeben. Danach ist die Dynamik für τ_1 biexponentiell und für τ_2 monoexponentiell. Für die τ_2-Abhängigkeit besteht kein Unterschied zu dem in Kapitel 8.1.2 bereits behandelten Fall bei der TQF-Sequenz. In die Dynamik mit τ_1 gehen jedoch nun anstatt der Einquanten-Relaxationsraten $R_1^{(1)}$ und $R_2^{(1)}$ die Nullquanten-Relaxationsraten $R_1^{(0)}$ und $R_2^{(0)}$ ein.

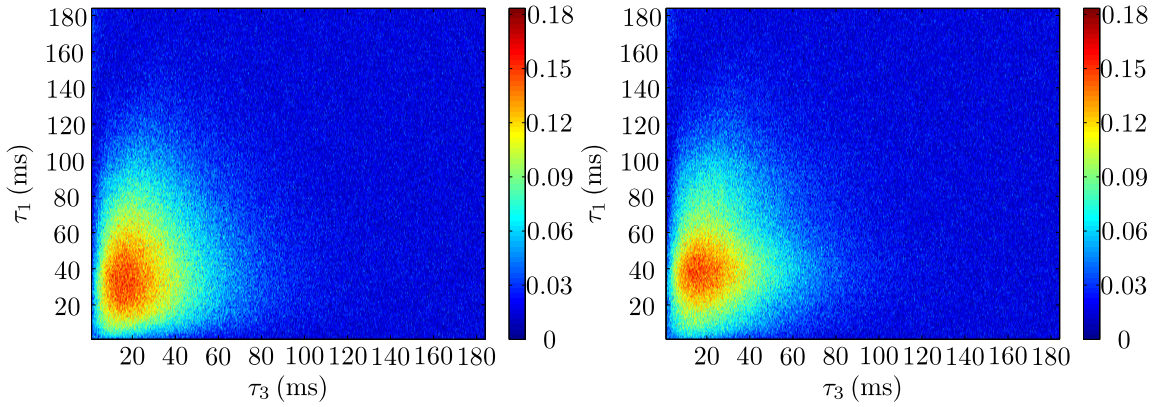
Abbildung 8.14a zeigt eine Messung des irTQF-Signals $S^{\mathsf{irTQ}}(\tau_1, \tau_3)$ mit dem *Kugelphantom 1*. Es wurde kein Exorcycle verwendet, was aber aufgrund der Wahl der Startphasen von $\alpha_1/\alpha_2 = 30^\circ/150^\circ$ auch nicht nötig war, wie im nächsten Abschnitt näher erläutert wird. Im Vergleich zu Abbildung 8.2a sind die Unterschiede zwischen Null- und Einquantenrelaxation deutlich sichtbar. Allerdings ist auch erkennbar - die Messung ist auf das entsprechende TQF-Signal bei vergleichbaren Parametern normiert - daß S^{irTQ} in der gegegebenen Probe um einen Faktor 5 niedriger ist als S^{TQ}.

8.3.4 Signalabhängigkeit von den Startphasen

Der Einfachheit halber wird der Spezialfall $\theta_1 = \pi$ und $\theta = \pi/2$ betrachtet und dazu Gleichung $(8.3.18)$ verwendet. Mit $S^{\mathsf{irTQexc}} = |\sin(3\alpha_2 + 3\tau_2\Omega)|$ erhält man Intensitätsmaxima des Signals für

$$\alpha_2 = \alpha_2^{(\mathsf{opt})} = \frac{2n+1}{6}\pi - 3\tau_2\Omega \quad (n \in \mathbb{Z}). \tag{8.3.20}$$

Im Unterschied zur TQF-Sequenz ist die Wahl von α_1 hingegen beliebig und beeinflußt das Signal nicht. Wenn keine B_0-Inhomogenität vorliegt, zeigt ein Vergleich von Gleichung $(8.3.20)$ mit Gleichung $(8.1.33)$, daß S^{irTQexc} gerade bei Werten von α_2 Signalauslöschungen zeigt, bei denen S^{TQexc} (das proportional zu $\cos 3\alpha_2$ ist), ein maximales Signal



(a) $\Delta\nu = 0\,\mathrm{Hz}$ **(b)** $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$

Abbildung 8.14: S^{irTQ} als Funktion von τ_1 und τ_3 bei verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Normierung auf das TQF-Signal bei $\Omega = 0\,\mathrm{Hz}$ und $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ (Abbildung 8.2a). Weitere Parameter: Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/150°$, Bandbreiten $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\tau_{p\pi} = 1.0\,\mathrm{ms}$, Flipwinkel $\theta_1 = 180°$, $\theta = 90°$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$.

liefert. Für eine Wahl der Startphasen entsprechend Gleichung (8.1.33) gilt also $S^{\mathrm{TQ}} = S^{\mathrm{TQexc}}$, für eine Wahl von α_2 nach Gleichung (8.3.20) gilt $S^{\mathrm{irTQ}} = S^{\mathrm{irTQexc}}$. Diese Zusammenhänge waren in Tabelle 8.2 bereits angegeben. Durch die geschickte Wahl der Startphase α_2 läßt sich also eine Mehrquantenfilterung (auf dem ersten Puls) realisieren, was eine dritte Möglichkeit neben den beiden in Kapitel 7.6 vorgestellten Methoden des *Phase Cyclings* und der *Gradientenfilterung* darstellt. Der Vorteil gegenüber einem *Phase Cycling* besteht in der Halbierung der Meßzeit, wenn der sonst zusätzlich benötigte Exorcycle weggelassen werden kann. Allerdings funktioniert dies nicht mehr, sobald sich aufgrund einer B_0-Inhomogenität $\Omega > 0$ zusätzliche relative Phasen proportional zu $3\tau_2\Omega$ zwischen den Signalkomponenten ausbilden. Dann setzen sich S^{TQ} und S^{irTQ} wiederum aus jeweils sechs Komponenten zusammen und Beiträge von longitudinaler und transversaler Relaxation vermischen sich, wie in Kapitel 8.5 noch näher untersucht wird.

Messungen mit der irTQF-Sequenz mit Exorcycle und dem *Kugelphantom 1* bei $\Omega = 0$ sind in Abbildung 8.15 wiedergegeben. Die aufgenommenen Signale wurden nach dem in Abschnitt 8.1.4 beschriebenen Verfahren ausgewertet und bestätigen die Vorhersage, daß S^{irTQexc} unabhängig von α_1 ist und die Abhängigkeit von α_2 mit $\sin 3\alpha_2$ geht. Wenn zwischen den beiden Signalbeiträgen $D_{0,-3}$ und $D_{0,3}$ von den zwei beteiligten Kohärenzpfaden keine Phasenverschiebung von $180°$ bestünde (siehe Tabelle 8.3), wäre hier eine α_2-Abhängigkeit mit $\cos 3\alpha_2$ zu erwarten. Es wurde auch die Signalabhängigkeit von den Startphasen für die irTQF-Sequenz ohne zusätzlichen Exorcycle gemessen (hier ohne Abbildung), in der sich Beimischungen von Komponenten mit $m_1 = \pm 1$ ganz leicht bemerkbar machten: Die Signalintensität sank mit wachsendem α_1 linear ab (bis auf einen Wert von 0.9 bei $\alpha_1 = 180°$), und die Maxima in Abhängigkeit von α_2 wiesen eine leicht unterschiedliche Höhe auf. Hier wird ebenfalls deutlich, daß das transversale TQF-Relaxationssignal bei den verwendeten Phantomen deutlich stärker ausfällt als das longitudinale irTQF-Signal.

8.3.5 Signalabhängigkeit von der B_0-Inhomogenität

Da, wie bereits erwähnt, bei der irTQF-Sequenz während des Präparationsintervalls keine relativen Phasen aufakkumuliert werden, ist die Sensitivität dieser Sequenz auf B_0-Inhomogenitäten geringer als etwa bei der normalen TQF-Sequenz. In Abbildung 8.14b ist eine Messung von $S^{\mathrm{irTQ}}(\tau_1, \tau_3)$ bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ wiedergegeben, bei der keine Signalauslöschungen erkennbar sind (obwohl sich Beimischungen der Komponenten mit $m_1 = \pm 1$ ganz leicht bemerkbar machen). Dies wird besonders deutlich im Vergleich mit Abbildung 8.5a, die eine Messung des TQF-Signals ebenfalls bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ aber mit deutlichen Signalauslöschungen zeigt. Erst wenn der Faktor $3\tau_2\Omega$ eine Rolle spielt, tritt eine Abhängigkeit des irTQF-Signals von der B_0-Inhomogenität ein. Dies ist dann der Fall, wenn entweder die Inhomogenität stark ist oder τ_2 nicht klein genug gewählt werden kann, weil etwa aufgrund von SAR-Beschränkungen die RF-Pulse zu lang sein müssen.

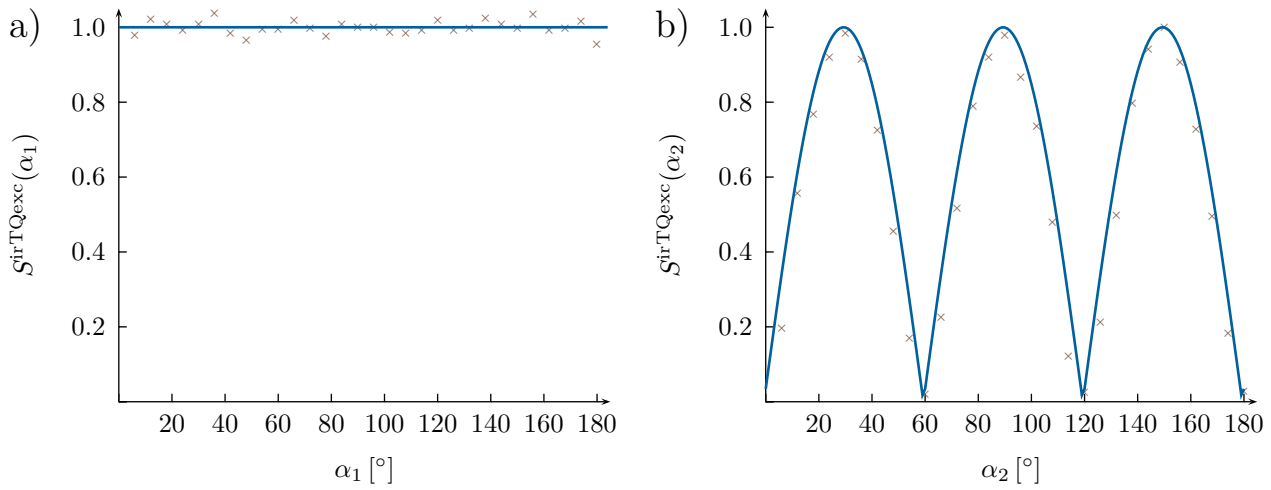


Abbildung 8.15: Tripelquantengefilterte IR-Signalintensität S^{irTQexc} bei Variation der Startphase **a)** α_1 (mit $\alpha_2 = 120°$) und **b)** α_2 (mit $\alpha_1 = 30°$) gemessen mit *Kugelphantom 1*. Weitere Parameter: $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\tau_{p\pi} = 1.0\,\mathrm{ms}$, $\theta = 90°$, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$. Angefittet wurde mit einem *Trust-Region*-Verfahren die theoretischen Vorhersagen von Gleichung (8.3.18).

8.3.6 Signalabhängigkeit vom Flipwinkel

Die TQF-Sequenz und die irTQF-Sequenz sind eng miteinander verwandt, aber ein entscheidender Unterschied besteht darin, daß der erste Puls zur Erzeugung von Nullquantenkohärenzen optimalerweise einen Flipwinkel von $\theta_1 = 180°$ aufweisen muß (siehe Gleichung (8.3.19)), wohingegen ein Flipwinkel von $90°$ auf dem ersten Puls optimal zur Erzeugung von Einquantenkohärenzen ist. Schaltet man die beiden weiteren Pulse mit demselben Flipwinkel θ, so ergibt sich wie bei der TQF-Sequenz eine Abhängigkeit mit $\sin^5\theta$ (siehe Gleichung (8.3.19)), wenn gleichzeitig für α_2 der optimale Wert entsprechend Gleichung (8.3.20) gewählt wird.

8.4 Bestimmung von Relaxationszeiten und Kopplungsparametern

Aus der Messung des TQF- bzw. irTQF-Signals in Abhängigkeit von der Präparationszeit τ_1 lassen sich die transversalen bzw. longitudinalen Relaxationsraten des MR-Signals bestimmen, mit deren Kenntnis auf die Umgebung rückgeschlossen werden kann, in der sich die Na-Ionen aufhalten. Dazu muß ein geeignetes Relaxationsmodell (siehe Kapitel 5) gewählt und an die Daten angefittet werden. Am Einfachsten ist ein Einkompartiment-Modell, mit dem in Kapitel 8.1.2 bereits transversale Relaxationsraten für ein 2.5%iges Agarosegel bei $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ ermittelt wurden. Mit den Gleichungen (5.2.11) und (5.2.13) ergibt sich daraus eine Korrelationszeit von $7.4\,\mathrm{ns} \pm 0.6\,\mathrm{ns}$, sowie eine Kopplungskonstante von $\omega_Q = 72.4\,\mathrm{kHz} \pm 3.5\,\mathrm{kHz}$. Letzterer Wert ist etwas mit Vorsicht zu genießen, da hier die genauen Vorfaktoren der spektralen Dichten eingehen (siehe Fußnote auf S. 23), die auch in der Literatur nicht immer einheitlich gebraucht werden [vdM03a, Jer05]. Aber die Größenordnung $10^4\,\mathrm{Hz}$ stimmt. Bei der Berechnung von τ_c kürzen sich die Vorfaktoren in Gleichung (5.2.10) weg, so daß dort keine „Probleme“ auftreten.

Weitere Resultate sind in Tabelle 8.4 angeführt. Zunächst wurde die Messung mit *Kugelphantom 1* für ein 2.5%iges Agarosegel bei einer geringeren Grundfeldstärke von $B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$ wiederholt. Das Verhältnis a_1 der transversalen Relaxationsraten fällt geringer aus, die Korrelationszeit bleibt gleich oder ist höchstens leicht niedriger. Letzteres würde man erwarten, da der Korrelationszerfall der EFG-Fluktuationen nur von der Geometrie der Probe, nicht aber von der Stärke des Grundmagnetfeldes abhängen sollte. Ein kleineres Verhältnis a_1 der Relaxationsraten bei geringerer Grundfeldstärke ist dann auch konsistent mit dem Einkompartiment-Modell, wie aus Abbildung 5.3b hervorgeht. Auch die Kopplungskonstante $\omega_Q = 60.8\,\mathrm{kHz} \pm 21.9\,\mathrm{kHz}$ bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich, wobei sich die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Relaxationsraten fortpflanzt. Eine präzisere Messung der Relaxationsraten wäre hier sicherlich sinnvoll.

In einem 5%igen Agarosegel (gemessen mit *Kugelphantom 2*) bleibt die lange Relaxationskomponente $R_2^{(1)}$ etwa gleich, wohingegen die kurze Komponente $R_1^{(1)}$ ansteigt, was zu einer – im Vergleich zum 2.5%igen Agarosegel –

c(Ag.) [%]	B_0 [T]	ν_0 [MHz]	$R_1^{(1)}$ [ms^{-1}]	$R_2^{(1)}$ [ms^{-1}]	a_1	τ_c [ns]	$\tau_1^{(\mathrm{opt})}$ [ms]
2.5	1.5	16.846	0.078 ± 0.014	0.049 ± 0.009	1.6 ± 0.4	6.2 ± 2.7	16.0 ± 2.1
2.5	3.0	32.596	0.101 ± 0.003	0.031 ± 0.002	3.4 ± 0.3	7.4 ± 0.6	16.9 ± 0.5
5	3.0	32.596	0.170 ± 0.003	0.032 ± 0.002	5.3 ± 0.3	10.7 ± 0.4	12.1 ± 0.3

Tabelle 8.4: Relaxationsraten gemessen mit *Kugelphantom 1* und *Kugelphantom 2* bei $B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$ und $3\,\mathrm{T}$. Daraus berechnet mit Gleichung (5.2.11) die Korrelationszeit τ_c und mit Gleichung (4.3.25) die optimale Präparationszeit $\tau_1^{(\mathrm{opt})}$. a_1 bezeichnet das Verhältnis der beiden Relaxationsraten $R_1^{(1)}/R_2^{(1)}$.

höheren Korrelationszeit τ_c führt (Tab. 8.4). Dies ist konsistent mit der Vorstellung, daß bei einer höheren Agarosekonzentration auch die Wechselwirkung zwischen den Natrium-Ionen und den makromolekularen Strukturen im Gel stärker ausfällt und die Beweglichkeit der Natrium-Ionen mehr eingeschränkt ist. Die langsamen Anteile der Fluktuationen werden hauptsächlich durch die spektrale Dichte J_0 abgebildet (siehe Gleichung $(4.3.7)$), daher erscheint es plausibel, daß nur die kurze Komponente $R_1^{(1)}$ anwächst, die nach Gleichung $(4.3.20)$ im Gegensatz zu $R_2^{(1)}$ von J_0 abhängt. Für die Kopplungskonstante ergibt sich mit Gleichung $(5.2.13)$ ein Wert von $\omega_Q = 82.2\,\mathrm{kHz} \pm 1.9\,\mathrm{kHz}$, der ebenfalls die stärkere Wechselwirkumg im Vergleich zu einem 2.5%igen Agarosegel widerspiegelt.

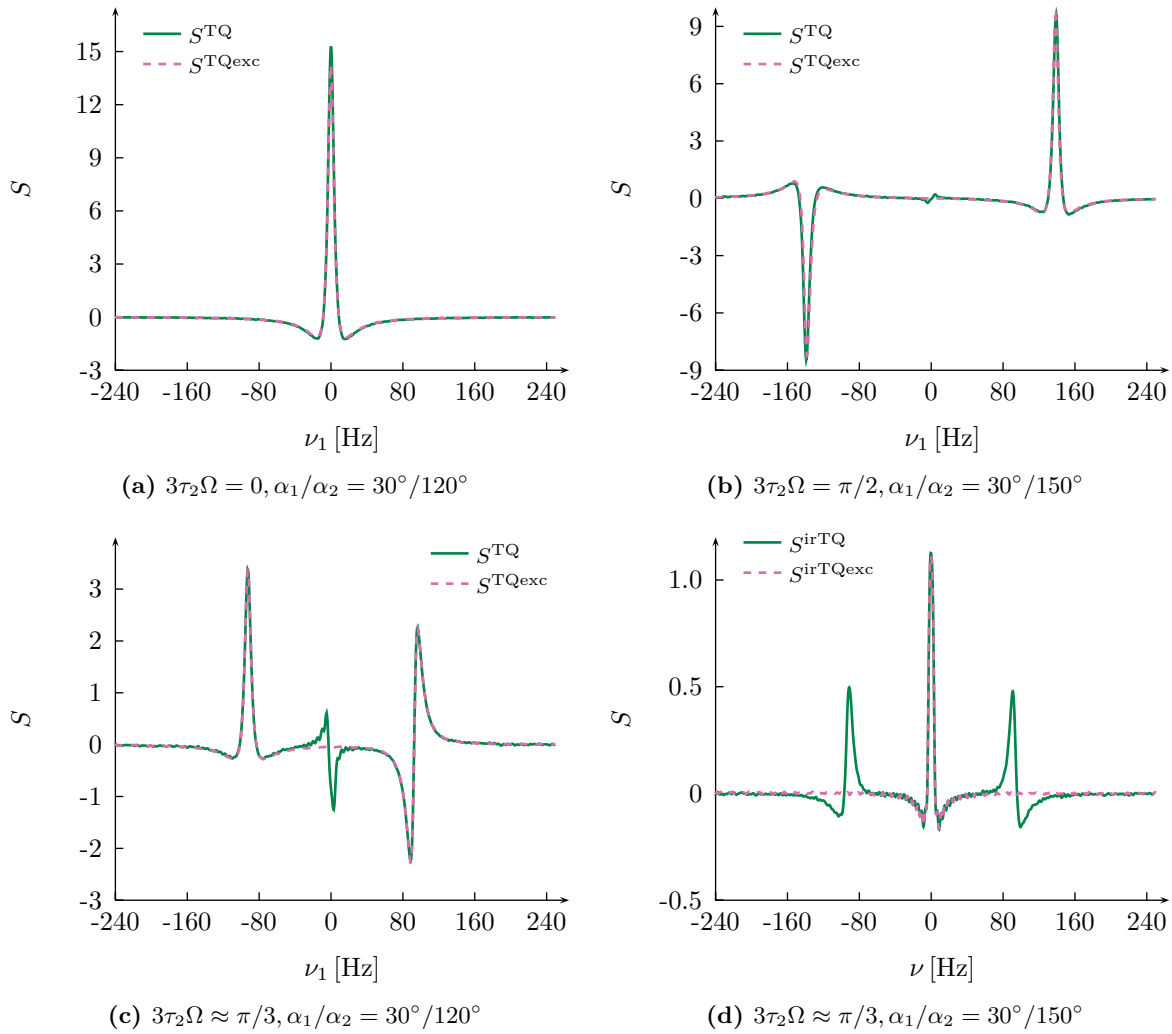
Als problematisch erwies sich die Bestimmung der longitudinalen Relaxationsraten. Zunächst ist aus Abbildung 8.14a klar ersichtlich, daß auch die longitudinale Relaxation biexponentiell verläuft, da andernfalls die irTQF-Sequenz kein Signal liefern würde. Das irTQF-Signal ist allerdings bei den gemessenen Agarosegel-Phantomen noch einmal um etwa einen Faktor 5 niedriger als das TQF-Signal. Allein von den Vorfaktoren der Signale (dabei gehen die konstanten Vorfaktoren der Wigner-d-Matrixelemente $d^{(r)}_{m_1,m_2}$ ein, die Vorfaktoren von $f_{31}^{(0)}$ bzw. $f_{31}^{(1)}$, sowie die Tatsache, daß zu S^{irTQ} nur zwei Kohärenzpfade beitragen anstatt vier wie bei S^{TQ}) würde man lediglich einen Faktor von 1.5 erwarten, um den das irTQF-Signal schwächer ist als das TQF-Signal. Daher ist anzunehmen, daß die beiden longitudinalen Relaxationsraten in den untersuchten Agarosegelen relativ nahe beieinander liegen. Dem entgegen stehen die theoretischen Berechnungen, die etwa bei einer Korrelationszeit von $\tau_c = 10.7\,\mathrm{ns}$ im Einkompartiment-Modell ein Verhältnis der longitudinalen Relaxationsraten von $a_0 = 3.48$ vorhersagen (siehe Abbildung 5.3a). Fits von $f_{30}^{(1)}(\tau_1)$ an die gemessenen Daten lieferten jedoch keine eindeutigen Werte, verschiedene Kombinationen von $R_1^{(0)}$ und $R_2^{(0)}$ ließen sich mit dem breiten Signalverlauf vereinbaren, und auch durch Randbedingungen wie $R_1^{(0)} + R_2^{(0)} = R_2^{(1)}/2$ im Einkompartment-Modell ergab sich keine Verringerung der Fehlerwerte der Fits. Auch Fits von $f_{11}^{(0)}(\tau_1)$ an das IR-Signal führen nicht weiter, da sich die gemessenen Daten sowohl mit einem mono- als auch mit einem biexponentiellen Fitmodell vereinbaren lassen, was wieder dafür sprechen könnte, daß die beiden longitudinalen Relaxationsraten relativ nahe beieinander liegen. Mit einem monoexponentiellen Fit an $S^{\mathsf{IR}}(\tau_1)$ ergab sich für *Kugelphantom 1* ein Wert von $R_{\mathsf{eff}}^{(0)} = 0.028\,\mathrm{ms}^{-1} \pm 0.002\,\mathrm{ms}^{-1}$, für *Kugelphantom 2* $R_{\mathsf{eff}}^{(0)} = 0.033\,\mathrm{ms}^{-1} \pm 0.002\,\mathrm{ms}^{-1}$ und für das *Auflösungsphantom* ebenfalls $R_{\mathsf{eff}}^{(0)} = 0.033\,\mathrm{ms}^{-1} \pm 0.002\,\mathrm{ms}^{-1}$.

8.5 Mehrquantenfilterung durch Wahl der Startphasen

Ein Vergleich der Gleichungen $(8.1.33)$ und $(8.3.20)$ zeigt, daß der für die irTQF-Sequenz optimale Wert von α_2 gerade zu Intensitätsminima in der TQF-Sequenz führt und umgekehrt. Effektiv wird hier also ein Kohärenzfilter auf dem ersten Puls nicht über ein *Phase Cycling* durchgeführt, sondern allein über die Wahl der Startphase für den zweiten Puls. Bei einer Dreipuls-Sequenz mit einer Wahl von α_2 nach Gleichung $(8.3.20)$ und $\theta_1 = 180°$ handelt es sich um eine tripelquantengefilterte *Inversion-Recovery*-Sequenz, für die Wahl von α_2 nach Gleichung $(8.1.33)$ und $\theta_1 = 90°$ jedoch um eine tripelquantengefilterte Sequenz. Diese Zusammenhänge sind in Tabelle 8.2 zusammengestellt.

Allerdings funktioniert die Filterung von Mehrquantenkohärenzen über die Wahl der Startphasen nur, solange keine B_0-Inhomogenität vorhanden ist. Für $\Omega > 0$ enthält das aufgenommene Signal sowohl Terme $S^{\mathsf{TQ}}_{\pm 1,\pm 3}$ als auch $S^{\mathsf{irTQ}}_{0,\pm 3}$, und ein zusätzlicher Exorcycle auf dem ersten Puls muß eingesetzt werden, um nach dem ersten Puls gerade ($m_1 = 0$) oder ungerade ($m_1 = \pm 1$) Kohärenzordnungen herauszufiltern (siehe Anhang B.13). Diese Vermischung von longitudinalen und transversalen Relaxationsbeiträgen läßt sich am Einfachsten im Frequenzraum nachweisen, da Einquantenkohärenzen eine zusätzliche Phase von $\Omega\tau_1$ aufnehmen, was zu einer Verschiebung im – durch Fouriertransformation nach τ_1 gewonnenen – ν_1-Spektrum führt. Die Signalkomponente von Nullquantenkohärenzen bekommt keine zusätzliche (von τ_1 abhängige) Phase und bleibt daher im ν_1-Spektrum unverschoben.

Zunächst werden lediglich die eindimensionalen Spektren der biexponentiellen Zerfallsfunktionen betrachtet, die durch Fouriertransformation etwa von Schnitten in τ_1-Richtung durch das zweidimensional akquirierte Signal gewonnen



(a) $3\tau_2\Omega = 0, \alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ **(b)** $3\tau_2\Omega = \pi/2, \alpha_1/\alpha_2 = 30°/150°$

(c) $3\tau_2\Omega \approx \pi/3, \alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ **(d)** $3\tau_2\Omega \approx \pi/3, \alpha_1/\alpha_2 = 30°/150°$

Abbildung 8.16: Tripelquantengefilterte 1D-Spektren für verschiedene Werte der Inhomogenität Ω des äußeren B_0-Feldes und der Startphasen α_1/α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1*. Weitere Parameter: Pulsbreiten $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, Bandbreiten $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz, $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3$ Hz, Flipwinkel $\theta = 90°$, in Abb. 8.16d: $\theta_1 = 180°$.

werden können. Für die Signalkomponenten $S^{\mathrm{TQ}}_{\pm1,\pm3}$ proportional zu $f_{31}(\tau_1)$ erhält man in Abhängigkeit von der Kohärenzordnung $m_1 = -1$ oder $m_1 = 1$ nach dem ersten Puls

$$\begin{aligned} W^{(1)}_{m_1}(\omega_1, R^{(1)}_1, R^{(1)}_2, \Omega) &= \mathcal{F}\left\{ f^{(1)}_{31}(\tau_1) e^{i m_1 \Omega \tau_1} \right\} \\ &= \mathcal{A}(\omega_1; R^{(1)}_1, m_1\Omega) - \mathcal{A}(\omega_1; R^{(1)}_2, m_1\Omega) \\ &\quad + i\left(\mathcal{D}(\omega_1; R^{(1)}_1, m_1\Omega) - \mathcal{D}(\omega_1; R^{(1)}_2, m_1\Omega) \right), \end{aligned} \tag{8.5.1}$$

wie in Anhang B.14 gezeigt wird. Der Beitrag der Komponenten $S^{\mathrm{irTQ}}_{0,\pm3}$ zum Spektrum berechnet sich analog durch Fouriertransformation von $f^{(0)}_{31}(\tau_1)$. Das Gesamtspektrum $W^{(1)}$ setzt sich schließlich aus der Summe der Einzelkomponenten mit $m_1 = 0$ und $m_1 = \pm1$ zusammen, deren Amplituden und relative Phasen durch τ_2 und die Pulsbreiten τ_p, sowie durch die Startphasen α_1/α_2 festgelegt werden. Für die exakte Herleitung wird auf Kapitel 10.1 verwiesen. In der Notation soll $W^{(1)}$ das durch Fouriertransformation nach τ_1 aus dem Zeitsignal gewonnene eindimensionale Spektrum bezeichnen. Entsprechend wird später etwa das zweidimensionale Spektrum, das sich aus einer Fouriertransformation jeweils nach τ_1 und τ_3 berechnet, mit $W^{(13)}$ bezeichnet. Der Absorptionsanteil von $W^{(1)}$, d.h. der Realteil des Spektrums, weist in den beiden transversalen Relaxationskomponenten ($m_1 = \pm1$) jeweils zwei Lorentzlinien auf (siehe Gleichungen (8.5.1) und (B.14.3)), eine breitere mit Breite $\Gamma = \sqrt{2/\pi} R^{(1)}_1$ und positivem Vorzeichen und eine schmalere mit Breite $\Gamma = \sqrt{2/\pi} R^{(1)}_2$ und negativem Vorzeichen. Beide Linien liegen jeweils bei $\omega_1 = m_1\Omega$ überein-

ander und spiegeln den biexponentiellen Relaxationsverlauf bei einer isotropen Umgebung im Ortsraum wieder. Der Absorptionsanteil des tripelquantengefilterten Spektrums mit longitudinaler Relaxation ($m_1 = 0$) wird ebenfalls von zwei Lorentzlinien gebildet, die jedoch die Breiten $\sqrt{2/\pi}R_1^{(0)}$ und $\sqrt{2/\pi}R_2^{(0)}$ aufweisen und bei B_0-Inhomogenität im Spektrum nicht verschoben werden. Abbildung 8.16 zeigt dazu Messungen mit *Kugelphantom 1*. Für $\Omega = 0$ und $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ sind die beiden Linien im TQF-Spektrum gut zu erkennen (Abbildung 8.16a). Außerdem ist klar ersichtlich, daß bei diesen Bedingungen das Signal S^{TQ} ohne Exorcycle genau gleich dem Signal S^{TQexc} mit Exorcycle ist, daß in S^{TQ} also keine Beiträge enthalten sind, die von Kohärenzpfaden mit $m_1 = 0$ herrühren. Dies ändert sich, wenn bei gleichbleibenden Startphasen eine Inhomogenität $\Omega > 0$ hinzugeschaltet wird (Abbildung 8.16c). Die Komponenten mit $m_1 = \pm 1$ spalten auf, aber zusätzlich wird in S^{TQ} ein nicht mehr komplett weggefilterter Beitrag mit $m_1 = 0$ sichtbar, der bei der TQF-Sequenz mit Exorcycle fehlt. Auf die Phasenverschiebung zwischen den Linien mit $m_1 = -1$ und $m_1 = +1$ wird in Kapitel 10.1 näher eingegangen. Daß der zusätzliche Beitrag im Spektrum bei $\nu_1 = 0$ tatsächlich von einer $m_1 = 0$-Komponente herrührt, läßt sich bei gleichbleibender Inhomogenität duch Aufnahme des irTQF- und des irTQFexc-Signals nachweisen (Abbildung 8.16d). Dort ergibt sich genau das umgekehrte Bild. Während die verschobenen Signalkomponenten durch einen zusätzlichen Exorcycle (auf gerade Kohärenzordnungen m_1) unterdrückt werden, entspricht die mittlere Komponente genau dem S^{irTQexc}-Signal.

Wenn die Inhomogenität Ω größer wird, werden bei Wahl der Startphasen von $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ entsprechend der Gleichungen $(8.1.33)$ und $(8.3.20)$ einerseits Signalbeiträge mit $m_1 = \pm 1$ zunehmend herausgefiltert, andererseits Beiträge mit $m_1 = 0$ zunehmend durchgelassen. Genau umgekehrt verhält es sich bei der Wahl von $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/150°$. In diesem Fall werden bei steigender Inhomogenität Ω Signalkomponenten mit $m_1 = \pm 1$ immer stärker und solche mit $m_1 = 0$ immer schwächer. Bei $3\tau_2\Omega = \pi/2$ lautet der optimale α_2-Wert für die Filterung von $m_1 = \pm 1$-Komponenten gerade $\alpha_2 = 150°$, wohingegen bei dieser Einstellung $m_1 = 0$-Komponenten unterdrückt sind. Tatsächlich zeigt das mit dieser Startphase gemessene Spektrum von S^{TQ} bei $\nu_1 = 0$ nur ein ganz schwaches Restsignal (Abbildung 8.16b). Anstatt $3\tau_2\Omega$ muß in der Praxis allerdings $3\tau_2^{(\mathsf{eff})}\Omega$ angesetzt werden, um die nicht vernachlässigbaren Pulslängen zu berücksichtigen. Bei einer Inhomogenität von $3\tau_2^{(\mathsf{eff})}\Omega = \pi/2$ weist das TQF-Signal mit $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ ein Intensitätsminimum auf, das vom *Modulationsfaktor* herrührt (siehe Gleichung $(8.1.30)$). Um sicherzugehen, daß man sich nicht in einem vom *Oszillationsfaktor* stammenden Intensitätsminimum befindet, kann der entsprechende Resonanzoffset $\Delta\nu$ um ein paar Hertz verschoben werden. Während das Signal bei einem schmalen Minimum vom Oszillationsfaktor rasch wieder anwächst, bleibt es in einem breiten Minimum vom Modulationsfaktor weiter schwach. Die Messung ergab, daß sich für *Kugelphantom 1* eine Phase von $3\tau_2^{(\mathsf{eff})}\Omega = \pi/2$ bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 137\,\mathrm{Hz}$ einstellte. Dies entspricht einem Wert von

$$\tau_2^{(\mathsf{eff})} = \frac{\pi}{6\Omega} = \frac{1}{12\Delta\nu} = 0.608\,\mathrm{ms} \text{ bzw. } \tau_p^{(\mathsf{eff})} = \tau_2^{(\mathsf{eff})} - \tau_2 = 0.558\,\mathrm{ms}, \tag{8.5.2}$$

der deutlich über dem gewählten Wert von $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, aber auch deutlich über dem in Tabelle 4.1 angegebenen, mit der in [Tan05b] vorgestellten Methode ermittelten, Wert liegt. Festgehalten werden muß in diesem Zusammenhang, daß Messungen bei einem solch großen Resonanzoffset nur der Bestätigung der Methode dienen. In der normalen Anwendung wird der *Shim* des B_0-Feldes dagegen so gut wie möglich eingestellt.

Abschließend muß noch hinzugefügt werden, daß sich über die Wahl der Startphasen wie bei einem Exorcycle nur gerade von ungeraden Kohärenzordnungen isolieren lassen. Signalkomponenten von den Kohärenzpfaden $m_1/m_2 = \pm 1/\pm 3$ und $m_1/m_2 = \pm 1/\pm 1$ können hingegen nicht getrennt werden. Letztere ergeben nämlich mit demselben Verfahren wie in Kapitel 8.1.1 berechnet in der Summe eine Abhängigkeit von den Startphasen wie

$$\sum_{m_1=\pm 1}\sum_{m_2=\pm 1} S^{(k)}_{m_1,m_2} = 2\sin(\alpha_1 - \alpha_2 + \tau_1\Omega)\cos(\alpha_2 + \tau_2\Omega). \tag{8.5.3}$$

Demnach führt die optimale Wahl von α_2 für S^{TQ} nach Gleichung $(8.1.33)$ nicht zur Unterdrückung der Pfade mit $m_1/m_2 = \pm 1/\pm 1$, da diese genau denselben optimalen Wert für α_2 verlangen.

8.6 Pentaquantengefilterte Sequenz

Während der Entstehung der vorliegenden Arbeit, wurden am DKFZ ebenfalls Untersuchungen mit ^{17}O ($\mathcal{I} = 5/2$) durchgeführt. Es erschien wünschenswert, die bereits geleisteten Vorarbeiten zur Tripelquantenfilterung auf diesen Kern zu übertragen, um im gemessenen Signal nach Pentaquantenkohärenzen, d. h. Kohärenzen der Ordnung ± 5, zu suchen. Dafür mußte in der bereits beschriebenen Dreipulssequenz lediglich ein geeignetes *Phase Cycling* programmiert

werden, das sich mit der in Kapitel 10.5 beschriebenen Methode ermitteln ließ. Bei einer Wahl der Phasenschritte

$$\varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\frac{3\pi}{5}, \quad \varphi_2^{(k)} = \alpha_2 + k\frac{3\pi}{5}, \quad \varphi_3^{(k)} = 0, \quad \psi^{(k)} = k\pi, \tag{8.6.1}$$

und einer Länge des Phasenzyklus von $s = 10$ werden gerade Signalbeiträge herausgefiltert, die im Evolutionsintervall über Kohärenzordnungen $m_2 = \pm 5$ gelaufen sind. Die optimalen Werte für die Startphasen α_1 und α_2 werden analog zum Vorgehen in Kapitel 8.1.1 gefunden. Dabei kann man die Abkürzungen aus den Gleichungen $(8.1.15)$ bis $(8.1.20)$ übernehmen, nur daß jetzt $b = 5\alpha_2$ gilt. Im Spezialfall bei einem Flipwinkel von $90°$ und ohne B_0-Inhomogenität ($\Omega = 0$) erhält man für das pentaquantengefilterte Signal ganz analog

$$S^{PQ} \propto \sin(\alpha_1 - \alpha_2)\cos(5\alpha_2). \tag{8.6.2}$$

Als optimal erweist sich daher ein Wert von $\alpha_2 = \frac{n}{5}\pi\,(n \in \mathbb{Z})$ für die zweite Startphase und ein entsprechender Wert im Abstand von $90°$ für die erste.

Messungen mit *Kugelphantom 1* wurden durchgeführt. Die natürliche Häufigkeit von ^{17}O ist hoch genug, so daß sich bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ ein genügend starkes FID-Signal detektieren läßt. Auch wenn sich bei einem Spin-5/2-Kern mehr Kohärenzpfade eröffnen, könnte man nach einer Analyse der D_{m_1,m_2}-Faktoren zunächst trotzdem vermuten, daß dies im Vergleich mit den Verhältnissen bei der Tripelquantenfilterung ausreichte, um ein pentaquantengefiltertes Signal zu detektieren. Eine Messung mit Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 162°/72°$ ergibt jedoch kein Signal. Auch eine tripelquantengefilterte Messung bleibt ohne Ergebnis. Eine Erklärung für dieses Ergebnis könnte sein, daß sich das System bezüglich ^{17}O im *extreme narrowing*-Bereich befindet, daß also alle Relaxationsraten identisch sind und in diesem Fall keine multiexponentielle Relaxation stattfindet. Die ^{17}O-Atome sind hauptsächlich molekular in H_2O gebunden und – im Gegensatz zu den Natrium-Kationen – ungeladen, damit ist möglicherweise die Wechselwirkung mit makromolekularen Strukturen der Agarose schwächer, so daß sich keine Mehrquantenkohärenzen ausbilden können.

9 Inhomogenitätskorrektur

9.1 Korrektur mit einem $180°$-Puls 83
9.2 Korrektur durch Lösen eines linearen Gleichungssystems 85
9.3 Korrektur über adaptierte Startphasen 86

In Kapitel 8 wurde gezeigt, wie bei Vorhandensein einer Inhomogenität im Grundmagnetfeld relative Phasen zwischen den einzelnen Signalkomponenten des TQF-Signals zu destruktiver Interferenz und damit zu Auslöschungen im Signal führen können. Im folgenden werden drei Methoden besprochen, die zur Korrektur von Auslöschungsartefakten aufgrund von B_0-Inhomogenität verwendet werden können. Eine relativ einfache Möglichkeit bietet die Refokussierung der relativen Phasen mit einem $180°$-Puls (Kapitel 9.1). Der in [Tan05b] vorgeschlagene Algorithmus rekonstruiert das ungestörte TQF-Signal durch Lösung eines linearen Gleichungssystems (Kapitel 9.2). Hier neu vorgeschlagen wird eine Methode, die durch geschickte Wahl der Startphasen α_1/α_2 bei Aufnahme eines komplementären Signals die Auslöschungen korrigiert (Kapitel 9.3).

9.1 Korrektur mit einem $180°$-Puls

In die in Kapitel 8.1.1 diskutierte TQF-Sequenz kann zwischen den ersten beiden Pulsen ein $180°$-Puls eingefügt werden, um die Abhängigkeit von der Inhomogenität des äußeren B_0-Feldes zu verringern (Abbildung 9.1). Zur Herleitung der Signalgleichung dieser als πTQF bezeichneten Sequenz greifen wir Gleichung $(8.1.4)$ wieder auf. Nach einer Zeit $t = \tau_1/2$ nach dem ersten Puls wird der $180°$-Puls mit der gleichen Phase $\varphi_1^{(k)}$ geschaltet. Direkt im Anschluß lautet die Dichtematrix

$$\begin{aligned}
&\hat{\hat{P}}(\theta_\pi,\varphi_1)\hat{\hat{R}}(\tau_1/2)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1)|\mathsf{eq}\rangle \\
&\quad = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1)\left(\sum_{m_1'=-1}^{1}\mathscr{D}^{(1)}_{m_1',m_1}(\theta_\pi,\varphi_1)f_{11}^{(1)}(\tau_1/2)\hat{T}_{1,m_1'}+\sum_{m_1'=-3}^{3}\mathscr{D}^{(3)}_{m_1',m_1}(\theta_\pi,\varphi_1)f_{31}^{(1)}(\tau_1/2)\hat{T}_{3,m_1'}\right)e^{-im_1\Omega\tau_1/2}.
\end{aligned} \tag{9.1.1}$$

Wenn $\theta_\pi = \pi$ gilt, kann Gleichung $(3.5.1)$ angewendet werden, d.h. die Kohärenzordnungen werden durch den $180°$-Puls invertiert und es gilt $m_1' = -m_1$ (vgl. Abbildung 9.1). Man erhält in diesem Fall

$$\begin{aligned}
&\hat{\hat{P}}(\pi,\varphi_1)\hat{\hat{R}}(\tau_1/2)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1)|\mathsf{eq}\rangle \\
&\quad = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1)\left(f_{11}^{(1)}(\tau_1/2)\hat{T}_{1,-m_1}+f_{31}^{(1)}(\tau_1/2)\hat{T}_{3,-m_1}\right)e^{-im_1\Omega\tau_1/2}.
\end{aligned} \tag{9.1.2}$$

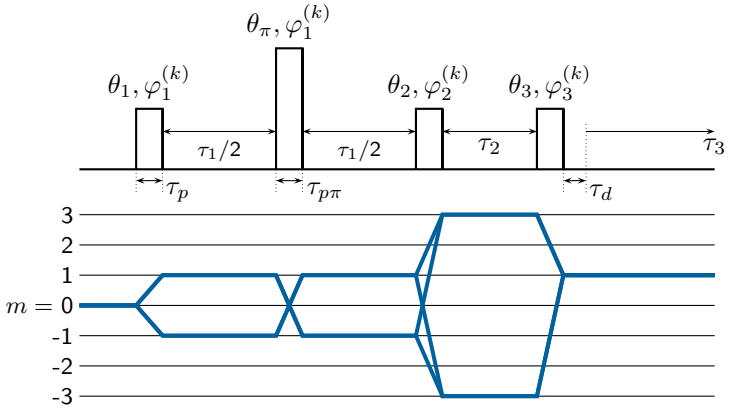
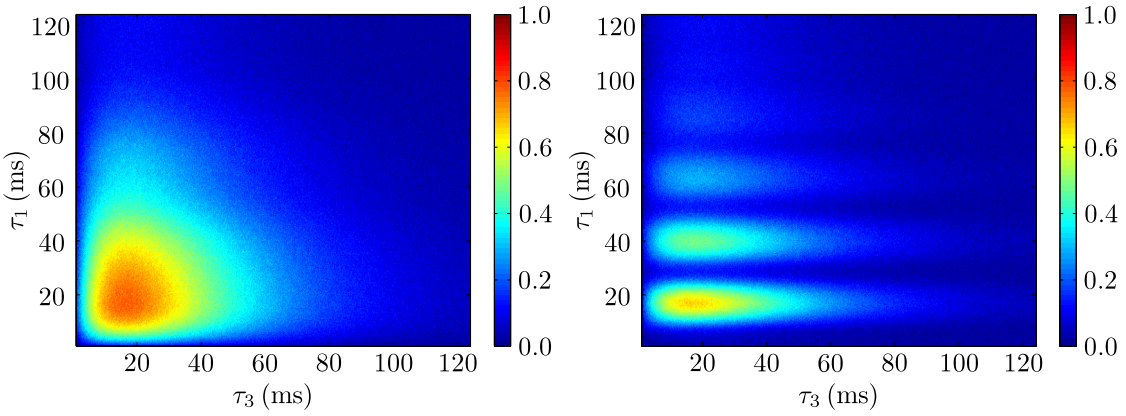


Abbildung 9.1: Kohärenzeschema der πTQF-Sequenz. Im Vergleich zur TQF-Sequenz (siehe Abb. 8.1) wird zwischen ersten und zweiten Puls ein $180°$-Puls eingefügt, der die Ordnungen aller Kohärenzen invertiert und somit relative Phasen, die sich während des Präparationsintervalls ausbilden, refokussiert.



(a) $S^{\pi\mathrm{TQ}}, \Delta\nu = 32\,\mathrm{Hz}$ **(b)** $S^{\pi\mathrm{TQ}}, \Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$

Abbildung 9.2: Inhomogenitätskorrektur des TQF-Signals mit π-Puls bei verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Normierung auf das TQF-Signal bei $\Omega = 0\,\mathrm{Hz}$ (siehe Abbildung 8.2a). Weitere Parameter: Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, Bandbreiten $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz, $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3$ Hz, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\tau_{p\pi} = 1.0\,\mathrm{ms}$, Flipwinkel $\theta_\pi = 180°$, $\theta = 90°$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$.

Nachdem das System weiter relaxiert, lautet die Dichtematrix wiederum nach ein Zeit von $\tau_1/2$

$$\begin{aligned}&\hat{\hat{R}}(\tau_1/2)\hat{\hat{P}}(\pi,\varphi_1)\hat{\hat{R}}(\tau_1/2)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1)|\mathsf{eq}\rangle \\ &\quad = \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1)\left(f^{(1)}_{11}{}^2(\tau_1/2)\hat{T}_{1,-m_1} + f^{(1)}_{31}{}^2(\tau_1/2)\hat{T}_{3,-m_1}\right)\underbrace{e^{-im_1\Omega\tau_1/2}e^{im_1\Omega\tau_1/2}}_{=0}. \end{aligned} \tag{9.1.3}$$

Die durch eine Inhomogenität Ω eingeführte Phase wird nach der Inversion der Kohärenzordnungen durch den 180°-Puls refokussiert, und die Signalabhängigket von Ω mit τ_1 verschwindet. Im weiteren kann die Berechnung der Signalgleichung analog zu Abschnitt 8.1.1 fortgeführt werden und man gelangt schlußendlich zu

$$\begin{aligned}S^{\pi\mathsf{TQ}}_{m_1,m_2} &= \langle\mathsf{acq}|\hat{\hat{R}}(t)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_3)\hat{\hat{R}}(\tau_2)\hat{\hat{\Pi}}(m_2)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_2)\hat{\hat{R}}(\tau_1/2)\hat{\hat{P}}(\pi,\varphi_1)\hat{\hat{R}}(\tau_1/2)\hat{\hat{\Pi}}(m_1)\hat{\hat{P}}(\theta,\varphi_1)|\mathsf{eq}\rangle \\ &= \mathscr{D}^{(1)}_{m_1,0}(\theta,\varphi_1)\mathscr{D}^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta,\varphi_2)\mathscr{D}^{(3)}_{1,m_2}(\theta,\varphi_2)f^{(1)}_{31}{}^2(\tau_1/2)f^{(1)}_{31}(\tau_2)f^{(1)}_{31}(\tau_3)e^{-i(m_2\tau_2+\tau_3)\Omega}\end{aligned} \tag{9.1.4}$$

für die Komponenten $m_1 = \pm 1$ und $m_2 = \pm 3$ des πTQF-Signals. Das zur Filterung benötigte *Phase Cycling* unterscheidet sich, wie in Kapitel 7.6.1.3 beschrieben, nicht wesentlich im Vergleich zur TQF-Sequenz ohne zusätzlichen 180°-Puls. Das weitere Vorgehen ist ebenfalls völlig analog zu dem in Kapitel 8.1.1 bei der Berechnung des TQF-Signals. Aufgrund der Refokussierung im Präparationsintervall ändern sich nur die Definitionen von x in Gleichung (8.1.17) zu $x = 3\tau_2\Omega$ und y in Gleichung (8.1.18) zu $y = -x$ und damit gilt nun $\xi = 2a$ und $\eta = b + x$. In der TQF-Signalgleichung (8.1.21) muß dann formal für die πTQF-Sequenz ansonsten nur noch der Vorfaktor F_{31} angepaßt werden. Für den Spezialfall $\theta_\pi = \pi, \theta = \pi/2$ erhält man

$$\begin{aligned}\left|S^{\pi\mathsf{TQ}}\right| &\overset{\theta=\pi/2}{\propto} \sin\frac{\xi}{2}\cos\eta \\ &= \sin(\alpha_1-\alpha_2)\cos(3\alpha_2+3\tau_2\Omega).\end{aligned} \tag{9.1.5}$$

Die Signalabhängigkeit von Ω wird also, da üblicherweise τ_2 wesentlich kleiner als τ_1 ist, durch den zusätzlichen 180°-Puls stark verringert. Statt $\left|S^{\pi\mathsf{TQ}}\right|$ soll im weiteren wieder $S^{\pi\mathsf{TQ}}$ geschrieben, dabei aber stillschweigend immer der Absolutbetrag des Signals gemeint sein.

Ein Problem der Methode besteht darin, daß der Flipwinkel des Refokussierungs-Pulses über die gesamte Probe möglichst exakt sein muß. Andernfalls werden bereits durch ihn Tripelquantenkohärenzen erzeugt, und wegen der sich dann neu eröffenenden Kohärenzpfade wird das Signal wesentlich komplexer, wie in Kapitel 10.4 ausführlicher diskutiert wird. Auch die Signalabhängikeit vom Flipwinkel θ wird in einem solchen Fall wesentlich komplizierter, was Korrekturen auf B_1-Inhomogenität erschwert [Han99].

Abbildung 9.2 zeigt Messungen von $S^{\pi\mathsf{TQ}}$ in Abhängigkeit von τ_1 und τ_3. Solange während der Evolution der Tripelquantenkohärenzen zwischen zweitem und drittem Puls keine nennenswerten relativen Phasen erzeugt werden

($3\tau_2\Omega \ll 1$), funktioniert die Korrektur mit einem $180°$-Puls zuverlässig (Abb. 9.2a), wie insbesondere im Vergleich zum TQF-Signal ohne einen $180°$-Puls beim gleichen Resonanzoffset (siehe Abb. 8.5b) deutlich wird. Allerdings ist die Maximalintensität des korrigierten Signals etwas geringer als das Maximum des TQF-Signals beim gleichen Resonanzoffset, weil ein Faktor $f_{31}^{(1)}(\tau_1/2)^2$ anstatt von $f_{31}^{(1)}(\tau_1)$ wie beim TQF-Signal auftritt. Erst wenn sich während des Evolutionsintervalls ebenfalls relative Phasen ausbilden, kommt es auch im korrigierten Signal zu Auslöschungen (Abb. 9.2b). Dies ist aber nur der Fall, wenn, wie in der Messung simuliert, die B_0-Inhomogenität extrem stark ist, und kann höchstens noch auftreten, wenn etwa aufgrund von SAR-Beschränkungen die Breite der RF-Pulse sehr groß gewählt werden muß, so daß $3\tau_2^{(\mathsf{eff})}\Omega \ll 1$ nicht erfüllt ist.

9.2 Korrektur durch Lösen eines linearen Gleichungssystems

Tanase und Boade schlugen vor, ein von B_0-Inhomogenität behaftetes TQF-Signal durch Lösen eines linearen Gleichungssystems (LGS) zu korrigieren [Tan05b]. In ihrer Notation setzt sich das aufgenommene Signal

$$S_\Omega^{\mathsf{TQ}} = \sum_{m_1=-1,1} \sum_{m_1=-3,3} S_{m_1,m_2}^{\mathsf{TQ}} = \sum_{m_1=-1,1} \sum_{m_1=-3,3} f_{m_1,m_2} B_{m_1,m_2} \tag{9.2.1}$$

aus zwei Beiträgen zusammen (siehe auch Gleichung $(8.1.8)$), in denen der Phasenfaktor

$$f_{m_1,m_2} = e^{-i\Phi_{m_1,m_2}} \text{ mit } \Phi_{m_1,m_2} \text{ wie in Gleichung } (8.1.14) \tag{9.2.2}$$

bekannt ist, wohingegen auf den Amplitudenfaktor

$$B_{m_1,m_2} = A_{m_1,m_2} e^{-i\Delta_{m_1,m_2}} \text{ mit } \Delta_{m_1,m_2} \text{ wie in Gleichung } (8.1.11) \tag{9.2.3}$$

kein Zugriff besteht, weil das Gesamtsignal nicht in seine Einzelkomponenten aufgespalten werden kann. Tanase und Boada fassen nun Gleichung $(9.2.1)$ als eine Gleichung mit vier Unbekannten auf. Durch Variation der Startphasen und damit der Phasenfaktoren f_{m_1,m_2} erzeugen sie drei weitere Signale $S_j^{\mathsf{TQ}}(j = 2,3,4)$ und machen damit aus dem unterbestimmten linearen Gleichungssystem ein lösbares lineares Gleichungssystem mit vier Gleichungen und vier Unbekannten. Es lautet

$$\begin{pmatrix} S_1^{\mathsf{TQ}} \\ S_2^{\mathsf{TQ}} \\ S_3^{\mathsf{TQ}} \\ S_4^{\mathsf{TQ}} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} B_{-1,-3} \\ B_{-1,3} \\ B_{1,-3} \\ B_{1,3} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M = \begin{pmatrix} f_{-1,-3}^{(1)}(\alpha_1^{(1)},\alpha_2^{(1)}) & \cdots & f_{1,3}^{(1)}(\alpha_1^{(1)},\alpha_2^{(1)}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{-1,-3}^{(1)}(\alpha_1^{(4)},\alpha_2^{(4)}) & \cdots & f_{1,3}^{(1)}(\alpha_1^{(4)},\alpha_2^{(4)}) \end{pmatrix}. \tag{9.2.4}$$

Die unbekannten Einzelkomponenten B_{m_1,m_2} lassen sich dann durch Invertieren der Matrix M aus den vier gemessenen Signalen ermitteln und lauten

$$\begin{pmatrix} B_{-1,-3} \\ B_{-1,3} \\ B_{1,-3} \\ B_{1,3} \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} S_1^{\mathsf{TQ}} \\ S_2^{\mathsf{TQ}} \\ S_3^{\mathsf{TQ}} \\ S_4^{\mathsf{TQ}} \end{pmatrix}. \tag{9.2.5}$$

Unter Benutzung einer B_0-Karte, die den Wert von Ω in der Probe (bzw. in jedem Voxel der Probe) liefert, kann nun auf die ungestörten Einzelkomponenten

$$A_{m_1,m_2} = B_{m_1,m_2} e^{i\Delta_{m_1,m_2}} \tag{9.2.6}$$

des TQF-Signals rückgeschlossen werden. Mit ihnen ergibt sich das korrigierte Signal zu

$$S^{\mathsf{TQ}} = \sum_{m_1,m_2} f_{m_1,m_2} A_{m_1,m_2}. \tag{9.2.7}$$

Neben Ω müssen für eine Korrektur mit der LGS-Methode auch die Werte von τ_1 und τ_2 bekannt sein, um auf die aufgrund von B_0-Inhomogenität aufakkumulierte relative Phase rückschließen zu können (siehe Gleichung $(9.2.6)$). Dies stellt sich insofern als problematisch heraus, als daß dabei, um auch Relaxation während der Einstrahlung der RF-Pulse zu berücksichtigen, die effektiven $\tau_1^{(\mathsf{eff})}$- bzw. $\tau_2^{(\mathsf{eff})}$-Werte entscheidend sind, die aber erst einmal nicht bekannt

sind. In einer Messung mit *Kugelphantom 1* wurden vier TQF-Signale mit $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, $120°/120°$, $45°/90°$ und $60°/75°$ bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 16\,\text{Hz}$ aufgenommen, aus denen sich allerdings nicht – analog zu den Abbildungen 9.2a und 9.4a – ein inhomogenitätskorrigiertes Signal berechnen ließ. Grund dafür dürfte die Schwierigkeit sein, den genauen Wert von $\tau_1^{(\text{eff})}$ zu bestimmen, der sich noch dazu in jeder Zeile des zweidimensional akquirierten Signals ändert. In der Bildgebung ließ sich die Methode jedoch mit einiger Mühe einsetzen und wird deshalb in Kapitel 11.2 weiter diskutiert.

9.3 Korrektur über adaptierte Startphasen

In Kapitel 8.1.3 wurde bereits hergeleitet, daß die Lage der Intensitätsminima des mehrquantengefilterten Signals entscheidend durch die Wahl der Startphasen beeinflußt werden kann. Insbesondere in Abbildung 8.5 war schon ersichtlich, daß ein *komplementäres* TQF-Signal gerade dort Intensitätsmaxima zeigt, wo das ursprüngliche TQF-Signal Intensitätsminima aufweist. Es liegt nahe, das komplementäre Signal zur Korrektur des ursprünglichen Signals zu benutzen [Mat10], was im folgenden erläutert werden soll.

9.3.1 WSQ-Methode

Dazu wird ein aufgenommenes, jedoch inhomogenitätsbehaftetes TQF-Signal S_Ω^{TQ} mit Startphasen α_1/α_2 zunächst mit $S_1^{\text{TQ}}(\alpha_1, \alpha_2)$ bezeichnet. Zusätzlich wird ein zweites Signal $S_2^{\text{TQ}}(\alpha_1 + \frac{2n+1}{2}\pi, \alpha_2), (n \in \mathbb{Z})$ betrachtet, bei dem α_1 um ein ungerades Vielfaches von $\pi/2$ erhöht oder erniedrigt wurde. In diesem Fall geht nach Gleichung $(8.1.15)$ der Parameter a über in $a + \pi/2$ und damit gilt auch mit Gleichungen $(8.1.23)$ und $(8.1.22)$

$$\xi \longrightarrow \xi + \pi \qquad \eta \longrightarrow \eta. \tag{9.3.1}$$

Für das zweite Signal ergibt sich damit nach Gleichung $(8.1.21)$

$$\begin{aligned}\left|S_2^{\text{TQ}}\right| = \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \Bigg(&\cos^8\frac{\theta}{2} + 4\cos\eta\cos(\xi+\eta)\cos^6\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} + 2(1+2\cos 2\eta)\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} \\ &+4\cos\eta\cos(\xi-\eta)\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^6\frac{\theta}{2} + \sin^8\frac{\theta}{2}\Bigg)^{1/2},\end{aligned} \tag{9.3.2}$$

wobei alle weiteren Vorfaktoren in F_{31} eingeschlossen gedacht werden sollen. Im Spezialfall bei einem Flipwinkel von $\theta = \pi/2$ vereinfacht sich Gleichung $(9.3.2)$ zu

$$\left|S_2^{\text{TQ}}\right| = \left|F_{31}\cos\frac{\xi}{2}\cos\eta\right| = \left|F_{31}\cos\left(\alpha_1 - \alpha_2 + \tau_1\Omega\right)\cos\left(3\alpha_2 + 3\tau_2\Omega\right)\right|. \tag{9.3.3}$$

Im Vergleich zum ursprünglichen Signal in Gleichung $(8.1.28)$ erkennt man eine Phasenverschiebung von $90°$, weswegen es Sinn macht von einem *komplementären* Signal zu sprechen. Aus S_1^{TQ} und S_2^{TQ} berechnet man ein korrigiertes Signal

$$\begin{aligned}\left|S_{\text{corr1}}^{\text{TQ}}\right| &= \sqrt{\left|S_1^{\text{TQ}}\right|^2 + \left|S_2^{\text{TQ}}\right|^2} \\ &= \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \left(2\cos^8\frac{\theta}{2} + 4(1+2\cos 2\eta)\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} + 2\sin^8\frac{\theta}{2}\right)^{1/2},\end{aligned} \tag{9.3.4}$$

das nur noch von η, aber nicht mehr von ξ abhängt. Das ist aufgrund der Gleichungen $(8.1.15)$ bis $(8.1.20)$, $(8.1.23)$ und $(8.1.22)$ gleichbedeutend damit, daß die Abhängigkeit von τ_1 verschwunden ist. Dies wird auch im Spezialfall $\theta = \pi/2$ deutlich, in dem sich das korrigierte Signal zu $S_{\text{corr1}}^{\text{TQ}} = F_{31}\cos\eta = F_{31}\cos(3\alpha_2 + 3\tau_2\Omega)$ vereinfacht. In $S_{\text{corr1}}^{\text{TQ}}$ ist der (rasch mit Ω oszillierende) *Oszillationsfaktor* verschwunden und die Abhängigkeit von der B_0-Inhomogeniät damit wesentlich geringer (siehe Kapitel 8.1.3). Für den Fall $\tau_2 \ll (3\Omega)^{-1}$ verschwindet sie sogar ganz. Es muß allerdings beachtet werden, daß gerade bei Ganzkörperscannern aufgrund von Hardwarebeschränkungen und SAR-Grenzen die Pulse nicht beliebig kurz gemacht werden können, so daß wieder Relaxation während der Einstrahlung der RF-Pulse etwa in Form einer effektiven $\tau_2^{(\text{eff})}$-Zeit berücksichtigt werden muß, die im Regelfall größer als τ_2 selbst sein wird. Da die Korrektur auf der Berechnung der **W**urzel der **S**umme der **q**uadratisch addierten Signale beruht, soll sie im weiteren als WSQ-Methode bezeichnet werden.

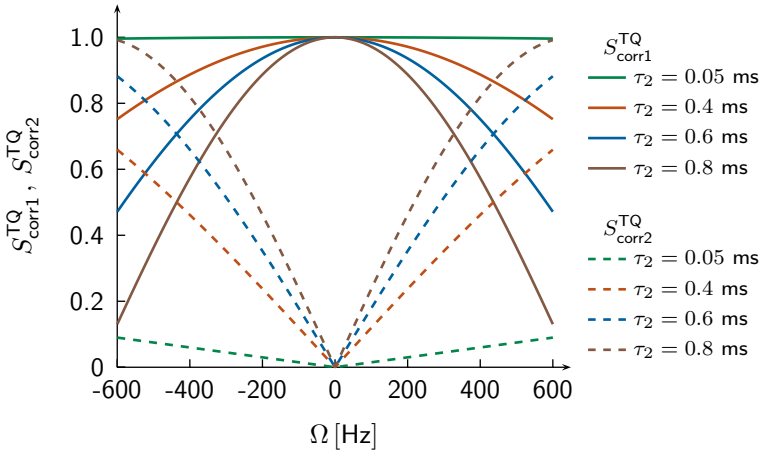


Abbildung 9.3: Intensitäten der korrigierten Signale S^{TQ}_{corr1} (Gleichung (9.3.4), durchgezogene Linien) und S^{TQ}_{corr2} (Gleichung (9.3.8), gestrichelte Linien) als Funktion der B_0-Inhomogenität Ω simuliert für verschiedene Werte von τ_2. Zur Normalisierung wurde $F_{31}(\tau_1, \tau_2, \tau_3) = 1$ gesetzt.

Um das TQF-Signal komplett unabhängig von der B_0-Inhomogenität Ω zu machen, muß in Gleichung (9.3.4) auch noch der *Modulationsfaktor* beseitigt werden. Dies kann erreicht werden durch die Akquisition von zwei weiteren Signalen S_3^{TQ} und S_4^{TQ}. Für S_3^{TQ} werden die Startphasen α_1' und $\alpha_2 + \frac{2n+1}{6}\pi$ mit $n \in \mathbb{Z}$ gewählt. α_1' ist zunächst beliebig und darf auch den gleichen Wert wie α_1 annehmen. Nach Gleichung (8.1.16) geht nun der Parameter b über in $b + \pi/2$ und damit gilt auch mit den Gleichungen (8.1.23) und (8.1.22)

$$\xi \longrightarrow \xi \qquad \eta \longrightarrow \eta + \pi/2. \tag{9.3.5}$$

Mit Gleichung (8.1.21) erhält man

$$\begin{aligned}\left|S_3^{TQ}\right| = \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \Bigg(&\cos^8\frac{\theta}{2} - 4\cos\eta\cos(\xi+\eta)\cos^6\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} + 2(1-2\cos 2\eta)\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} \\ &-4\cos\eta\cos(\xi-\eta)\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^6\frac{\theta}{2} + \sin^8\frac{\theta}{2}\Bigg)^{1/2}.\end{aligned} \tag{9.3.6}$$

S_4^{TQ} stellt wiederum das *komplementäre* Signal zu S_3^{TQ} dar, d.h. die Startphase α_1' wird gegenüber S_3^{TQ} um ein ungerades Vielfaches von $\pi/2$ erhöht (oder erniedrigt), während die zweite Startphase mit $\alpha_2 + \frac{2n+1}{6}\pi (n \in \mathbb{Z})$ gleichbleibt. Analog zu Gleichung (9.3.2) berechnet man

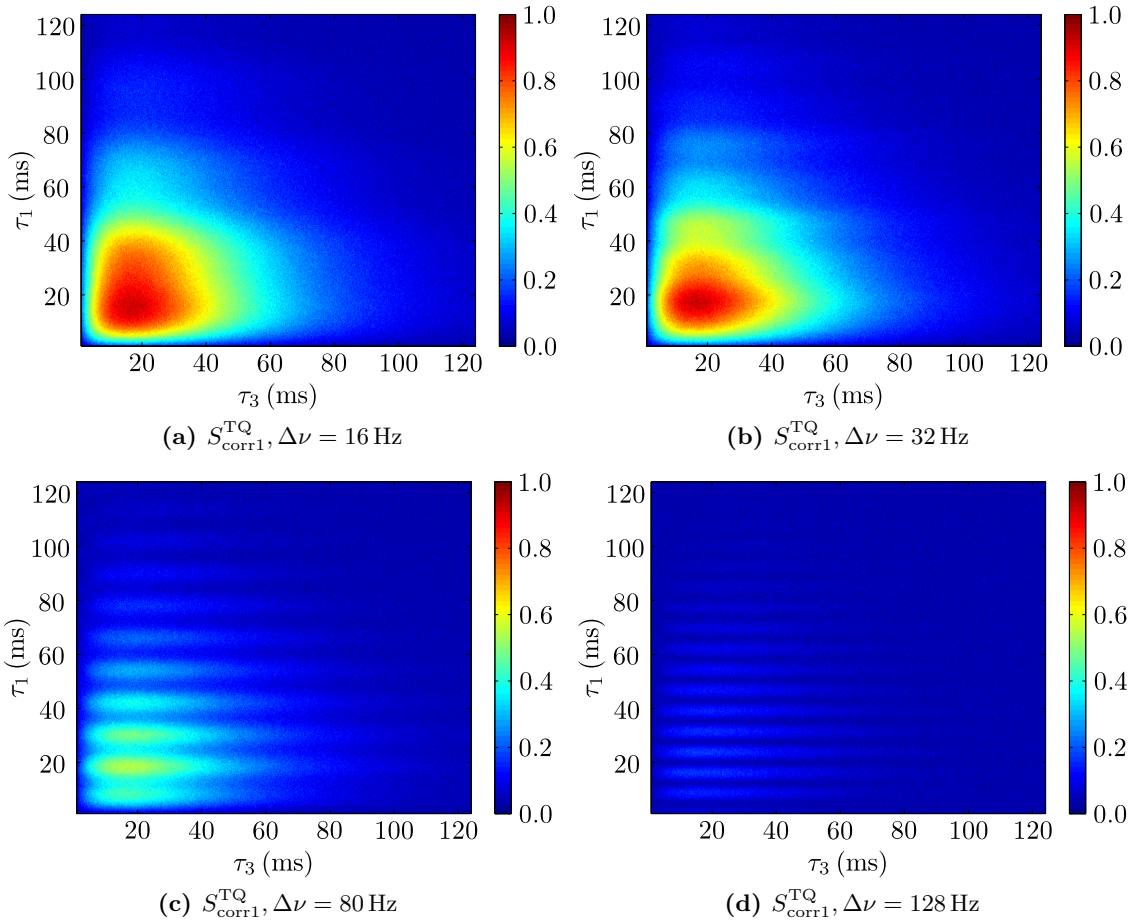
$$\begin{aligned}\left|S_4^{TQ}\right| = \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \Bigg(&\cos^8\frac{\theta}{2} + 4\cos\eta\cos(\xi+\eta)\cos^6\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} + 2(1-2\cos 2\eta)\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} \\ &+4\cos\eta\cos(\xi-\eta)\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^6\frac{\theta}{2} + \sin^8\frac{\theta}{2}\Bigg)^{1/2}.\end{aligned} \tag{9.3.7}$$

Aus den zwei zusätzlich akquirierten Signalen läßt sich vollkommen analog zu Gleichung (9.3.4) ein zweites korrigiertes Signal

$$\begin{aligned}\left|S_{corr2}^{TQ}\right| &= \sqrt{\left|S_3^{TQ}\right|^2 + \left|S_4^{TQ}\right|^2} \\ &= \left|F_{31}\sin^5\theta\right| \left(2\cos^8\frac{\theta}{2} + 4(1-2\cos 2\eta)\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} + 2\sin^8\frac{\theta}{2}\right)^{1/2}.\end{aligned} \tag{9.3.8}$$

berechnen, daß *komplementär* zu S_{corr1}^{TQ} ist. Besonders leicht sieht man das für $\theta = \pi/2$ wenn einfach $S_{corr2}^{TQ} = F_{31}\sin\eta$ gilt. Nun ist der nächste Schritt fast zwingend. Mit S_{corr1}^{TQ} und S_{corr2}^{TQ} erhält man nach derselben Vorgehensweise

$$\begin{aligned}\left|S_{corr3}^{TQ}\right| &= \sqrt{\left|S_{corr1}^{TQ}\right|^2 + \left|S_{corr2}^{TQ}\right|^2} \\ &= 2\left|F_{31}\sin^5\theta\right| \left(\cos^8\frac{\theta}{2} + 2\cos^4\frac{\theta}{2}\sin^4\frac{\theta}{2} + \sin^8\frac{\theta}{2}\right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2}\left|F_{31}\sin^5\theta\,(3+\cos 2\theta)\right|.\end{aligned} \tag{9.3.9}$$



(a) $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}, \Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ **(b)** $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}, \Delta\nu = 32\,\mathrm{Hz}$

(c) $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}, \Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$ **(d)** $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}, \Delta\nu = 128\,\mathrm{Hz}$

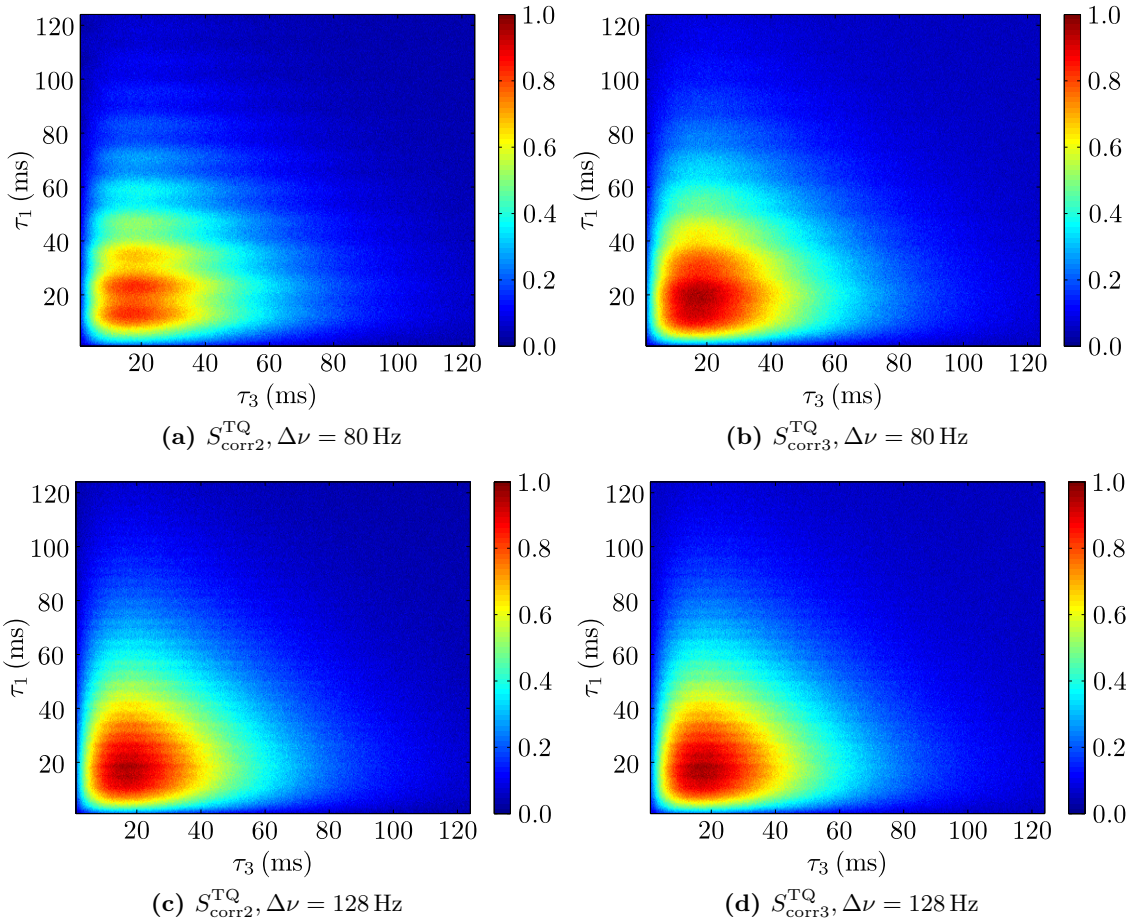
Abbildung 9.4: Inhomogenitätskorrektur $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ des TQF-Signals für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Die Ausgangsdaten zur Berechnung von $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ für $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ und $\Delta\nu = 32\,\mathrm{Hz}$ sind in den Abbildungen 8.5a und 8.5c bzw. 8.5b und 8.5d wiedergegeben. Weitere Parameter: $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $\theta = 90°$.

$S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ ist vollständig unabhängig von Ω, zugleich ist die Flipwinkelabhängigkeit im Vergleich zum reinen TQF-Signal leicht verbessert, wie bereits in Abbildung 8.10a gezeigt wurde. Plots von $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ und $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ als Funktion von Ω simuliert für verschiedene Werte von τ_2 sind in Abbildung 9.3 wiedergegeben. Verglichen mit den nicht-korrigierten TQF-Signalen (siehe Abb. 8.5) ist ihre Abhängigkeit von Ω klar reduziert. Solange Ω bzw. τ_2 nicht zu groß werden, ist die Korrektur der Inhomogenitätsauslöschungen mit einem *komplementären* Signal ausreichend (Abb. 9.3). Andernfalls müssen zusammen vier Signale akquiriert werden, um durch Berechnung von $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ und $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ eine befriedigende Korrektur zu gewährleisten.

9.3.2 Beispiele

In diesem Abschnitt soll die Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Algorithmus zur Korrektur von B_0-Inhomogenitäten überprüft werden. Abbildung 9.4 zeigt für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ die korrigierten TQF-Signale. Dazu wurden für Abbildung 9.4a bei $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ etwa die Daten aus den Abbildungen 8.5a und 8.5c mit Gleichung (9.3.4) kombiniert. Zur Berechnung von Abbildung 9.4b bei $\Delta\nu = 32\,\mathrm{Hz}$ wurden die Daten der Abbildungen 8.5b und 8.5d benutzt. Offenbar klappt der Korrekturalgorithmus gut, so lange $\Omega = 2\pi\Delta\nu$ verglichen mit $(3\tau_2)^{-1}$ nicht zu groß wird. Erst wenn dies der Fall ist weist selbst das korrigierte Signal wieder Auslöschungen auf und ist deutlich abgeschwächt (vgl. Abb. 9.4c). Eine fast totale Signalauslöschung von $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ ergibt sich bei $\Delta\nu = 128\,\mathrm{Hz}$ (Abb. 9.4d), ein Wert, der nahe dem ersten Minimum des *Modulationsfaktors* liegt, das in Kapitel 8.5 bei $\Delta\nu = 137\,\mathrm{Hz}$ gefunden wurde.

In einem Übergangsbereich um $3\tau_2\Omega \approx \pi/4$ ist die Akquisition von vier Signalen für eine Korrektur der Inhomogenitätsauslöschungen notwendig. Abbildung 9.5a zeigt bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$ das komplementäre,



(a) $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}, \Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$ **(b)** $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}, \Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$

(c) $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}, \Delta\nu = 128\,\mathrm{Hz}$ **(d)** $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}, \Delta\nu = 128\,\mathrm{Hz}$

Abbildung 9.5: Inhomogenitätskorrektur $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ und $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ des TQF-Signals für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Die Ausgangsdaten zur Berechnung von $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ für $\Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$ und $\Delta\nu = 128\,\mathrm{Hz}$ nach Gleichung (9.3.9) sind in den Abbildungen 9.4c und 9.5a bzw. 9.4d und 9.5c wiedergegeben. Weitere Parameter: $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $\tau_d = 20\,\mu\mathrm{s}$, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $\theta = 90°$.

korrigierte Signal $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ zu Abbildung 9.4c. Es wurde entsprechend Gleichung (9.3.8) gewonnen aus zwei zusätzlich gemessenen TQF-Signalen S^{TQ}_3 und S^{TQ}_4 mit Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/150°$ und $120°/150°$, die hier nicht abgebildet sind. In dem aus allen vier Signalen entsprechend Gleichung (9.3.9) berechneten, korrigierten Signal $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ sind die Auslöschungen verschwunden (Abb. 9.5b). Bei noch stärkerer Inhomogenität $3\tau_2\Omega \to \pi/2$ werden wiederum nur noch zwei TQF-Signale zur Berechnung des korrigierten Signal benötigt. Während das erste korrigierte Signal $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ bei $\Delta\nu = 128\,\mathrm{Hz}$ praktisch verschwindet (Abb. 9.4d), ist das dazu komplementäre Signal $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ von Auslöschungen nicht betroffen (Abb. 9.5c), und es besteht praktisch kein Unterschied mehr zu $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ (Abb. 9.5d).

Zur Verdeutlichung der Arbeitsweise der WSQ-Methode sind in Abbildung 9.6a eindimensionale Schnitte durch die ursprünglichen und die korrigierten TQF-Signale bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 16\,\mathrm{Hz}$ wiedergegeben, aus denen sich auch die quantitativen Verhältnisse besser ablesen lassen. Während die beiden nicht korrigierten TQF-Signale rasche Oszillationen in τ_1 zeigen, ist das aus ihnen mittels Gleichung (9.3.4) berechnete, korrigierte Signal von einem ohne Resonanzoffset aufgenommenen TQF-Signal praktisch nicht mehr zu unterscheiden.

Die Berechnungen im letzten Abschnitt haben gezeigt, daß die Korrektur der Inhomogenitätsauslöschungen mit der WSQ-Methode unabhängig vom Flipwinkel θ funktioniert. Das mit vier Quellsignalen korrigierte Signal $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ zeigt eine im Vergleich zu $\sin^5(\theta)$ leicht günstigere Flipwinkelabhängigkeit, wie durch Messung bestätigt wird (Abb. 9.6b). Ursächlich hierfür ist $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$, das an den Flanken noch etwas zusätzlich Signal hinzugibt.

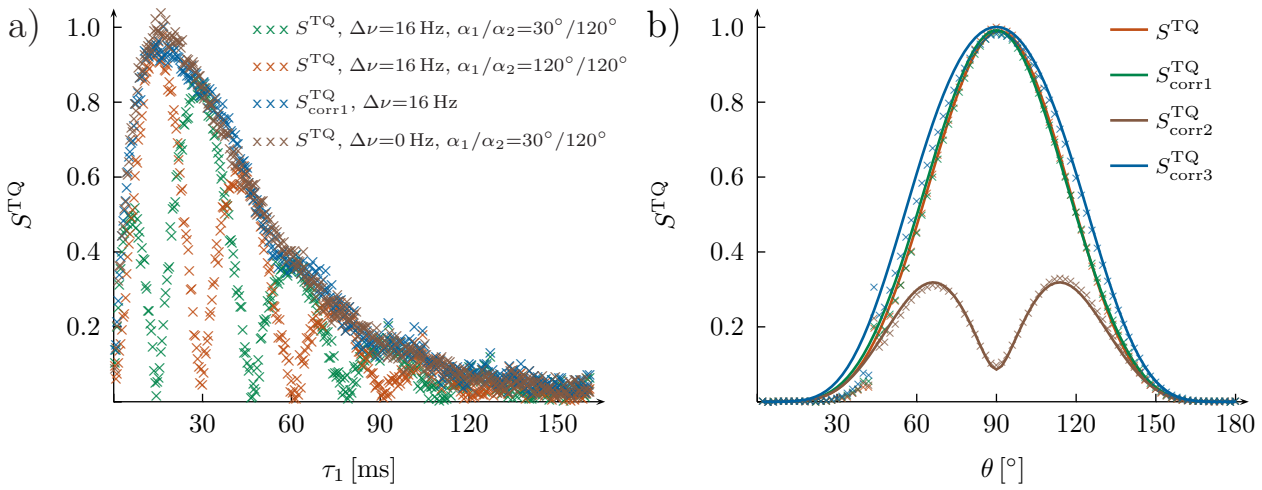


Abbildung 9.6: a) Inhomogenitätskorrektur S^{TQ}_{corr1} des TQF-Signals gemessen mit *Kugelphantom 1*. Eindimensionale Schnitte bei $\tau_3 = 16.2\,\text{ms}$ durch das zweidimensional akquirierte Signal für $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ (Abb. 8.5a) und $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$ (Abb. 8.5c). Daraus mittels Gleichung (9.3.4) berechnet das korrigierte Signal (Abb. 9.4a) und zum Vergleich das Signal ohne Resonanzoffset (Abb. 8.2a), jeweils ebenfalls bei $\tau_3 = 16.2\,\text{ms}$. **b)** S^{TQ} ($\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$), S^{TQ}_{corr1}, S^{TQ}_{corr2} und S^{TQ}_{corr3} als Funktion von θ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Weitere Parameter: $B_0 = 1.5\,\text{T}$, $\Omega = 0$, $\tau_1 = 16\,\text{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\text{s}$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\text{ms}$, Totzeit $\tau_d = 50\,\mu\text{s}$, Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz. Die gemessenen Werte sind als Kreuze, die gefitteten Modelle aus den Gleichungen (8.1.24), (9.3.4), (9.3.8) und (9.3.9) als durchgezogene Linien dargestellt. Eine Normierung auf 1.0 wurde durchgeführt. Wie bereits in Abb. 8.9 beobachtet ist das gemessene Signal bei kleinen Flipwinkeln unsymmetrisch zu niedrig und eine Störung bei $\theta = 45°$ ist sichtbar.

10 Kohärenztransfer-Echos

10.1 Zweidimensionale Spektren bei deltaförmiger B_0-Inhomogenität 91
10.2 Zweidimensionale Spektren bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität 94
10.3 Simulationen 96
10.4 Echo-Bedingungen 97
10.5 Filterung einzelner Kohärenzpfade 99
10.6 Beispielmessungen 101

Neben der in Kapitel 8 besprochenen Signalauslöschung aufgrund von destruktiver Interferenz der verschiedenen Signalkomponenten, kann es in der mehrquantengefilterten Spektroskopie zu weiteren Effekten kommen. Wenn etwa in der gemessenen Probe oder in einem gemessenen Voxel der Probe aufgrund von Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes die Kernspins eine breitere Verteilung von unterschiedlichen Resonanzfrequenzen aufweisen, können bei Sequenzen mit mehr als einem RF-Puls sogenannte Kohärenztransfer-Echos (Kapitel 10.4) auftreten. Im Prinzip kommen dabei dieselben Vorstellungen wie beim Hahnschen Spin-Echo zum Tragen: Die Kohärenz „dephasiert“ aufgrund der durch die Inhomogenität hervorgerufenen relativen Phasen der Einzelkomponenten und wird durch einen weiteren RF-Puls wieder „rephasiert“.

Da solche Prozesse sich mathematisch leichter im Frequenzraum als im Zeitraum berechnen lassen, werden zunächst die allgemeinen zweidimensionalen Spektren für des TQF-^{23}Na-Signals betrachtet, zum einen für eine scharfe, δ-förmige Verteilung der Resonanzfrequenzen (Kapitel 10.1), zum anderen für eine breitere, lorentzförmige Verteilung der Resonanzfrequenzen (Kapitel 10.2). Aus den Spektren kann man durch Fouriertransformation das Signal im Zeitraum gewinnen, einige Simulationen bei Variation der verschiedenen Parameter werden in Kapitel 10.3 durchgeführt. Zur Analyse der verschiedenen Echos erweist es sich als günstig, die jeweiligen TQF-Signalkomponenten einzeln aufzunehmen, was durch ein verändertes *Phase Cycling* erreicht werden kann (Kapitel 10.5). Abschließend folgen einige Phantommessungen, in denen Kohärenztransfer-Echos auftreten (Kapitel 10.6).

10.1 Zweidimensionale Spektren bei deltaförmiger B_0-Inhomogenität

Die zeitliche Dynamik des TQF-Signals S^{TQ} in einer isotropen Probe wird nach Gleichung $(8.1.12)$ gegeben durch

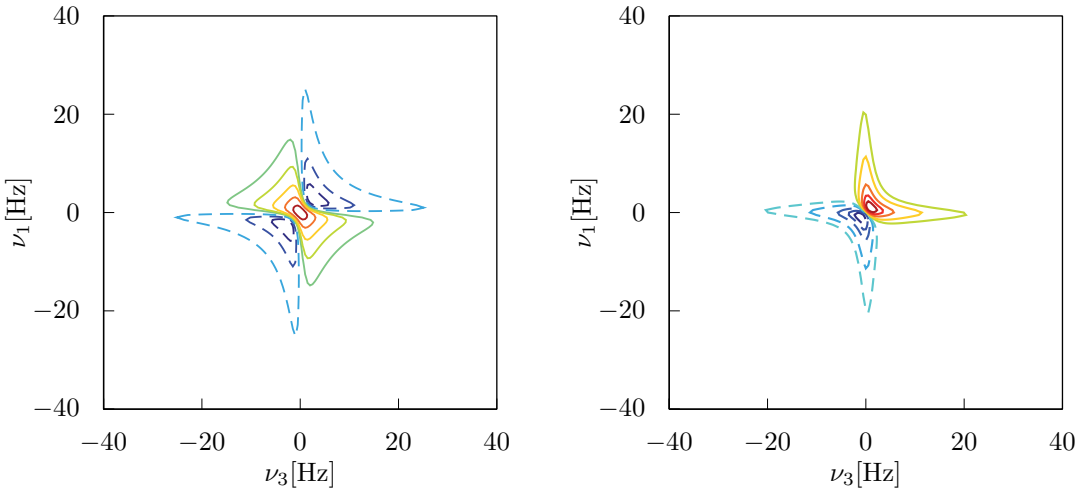
$$\begin{aligned} F_{31}(\tau_1,\tau_2,\tau_3) &= f_{31}^{(1)}(\tau_1) f_{33}^{(3)}(\tau_2) f_{31}^{(1)}(\tau_3) \\ &= \left(e^{-R_1^{(1)}\tau_1} - e^{-R_2^{(1)}\tau_1}\right) e^{-R_1^{(3)}\tau_2} \left(e^{-R_1^{(1)}\tau_3} - e^{-R_2^{(1)}\tau_3}\right). \end{aligned} \tag{10.1.1}$$

Dabei ist die τ_1- und die τ_3-Abhängigkeit durch einen biexponenetiellen, die τ_2-Abhängigkeit durch einen monoexponentiellen Zerfall charakterisiert (siehe Gleichungen $(4.3.24)$ bzw. $(4.3.29)$). Außerdem tritt bei einer vorhandenen B_0-Inhomogenität Ω nach Gleichung $(8.1.11)$ noch eine zusätzliche Phase $\Delta_{m_1,m_2}(\Omega) = (m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + \tau_3)\Omega$ auf, die ebenfalls von der Länge der Relaxationsintervalle, aber auch von den Kohärenzpfaden, die die Signalkomponenten durchlaufen haben, abhängt. In diesem Kapitel soll – wie in den vorherigen Kapiteln – eine deltaförmige Verteilung

$$G(\Omega,\Omega_0) = \Omega_0 \delta(\Omega - \Omega_0) \tag{10.1.2}$$

der Resonanzoffsets angesetzt werden. Damit ist gemeint, daß sich in der gesamten Probe oder in einem gewissen untersuchten Bereich der Probe ein konstanter Resonanzoffset einstellt, der mit Ω_0 bezeichnet wird und sich durch Aufintegration der Verteilung $G(\Omega,\Omega_0)$ über alle Resonanzoffsets Ω ergibt.

Soll bei nicht vernachlässigbaren Pulsbreiten τ_p zusätzlich Relaxation während der Anwendung der RF-Pulse berücksichtigt werden, können effektive Werte für τ_1 bzw. τ_2 verwendet werden (Gleichung $(4.5.2)$). Dies ist hier von Relevanz, da ein solcher Aufschlag $\tau_j + \tau_p^{(\mathsf{eff})}$ eine zusätzliche *konstante* Phase $\phi_{m_1m_2}^{(\mathsf{eff})} = (m_1+m_2)\tau_p^{(\mathsf{eff})}\Omega_0 = (m_1+m_2)\phi_0^{(\mathsf{eff})}$ mit $\phi_0^{(\mathsf{eff})} = \tau_p^{(\mathsf{eff})}\Omega_0$ produziert, die von den Pulsbreiten, nicht jedoch von den Pulsabständen abhängt.



(a) Realteil Re $\left\{W^{(13)}\right\}$ **(b)** Imaginärteil Im $\left\{W^{(13)}\right\}$

Abbildung 10.1: Zweidimensionales TQF-Spektrum $W^{(13)}(\nu_1, \nu_3)$ berechnet nach den Gleichungen (10.1.5) und (10.1.4) für $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ und $\Omega = 0$. Bei ν_1 und ν_3 handelt es sich um die fouriertransformierten Variablen von τ_1 bzw. τ_3. Dargestellt sind Real- und Imaginärteil, gestrichelte Konturen sind negativ. Für $R_1^{(1)}$ und $R_2^{(1)}$ wurden die in Kapitel 8.1.2 ermittelten Werte für *Kugelphantom 1* angesetzt. In a) bezeichnen die (gestrichelten) Konturen von hell- bis dunkelblau -4%, -8% bzw. -12% des Signalmaximums und von türkis bis dunkelrot 4%, 8%, 16%, 32% bzw. 64% des Signalmaximums. In b) bezeichnen die (gestrichelten) Konturen von hell- bis dunkelblau -10%, -20%, -40%, -60% bzw. -80% des Signalmaximums und von hellgrün bis dunkelrot 10%, 20%, 40%, 60% bzw. 80% des Signalmaximums.

10.1.1 Zweidimensionale ν_1/ν_3-Spektren

Für die Komponenten des zweidimensionalen TQF-Spektrums, bei dem nach τ_1 und τ_3 fouriertransformiert wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} &W^{(13)}_{m_1,m_2}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)}) \\ &\quad= \mathcal{F}\left\{f_{31}^{(1)}(\tau_1)e^{-im_1\Omega_0\tau_1}\right\}\mathcal{F}\left\{f_{31}^{(1)}(\tau_3)e^{-i\Omega_0\tau_3}\right\} f_{33}^{(3)}(\tau_2)e^{-im_2\Omega_0\tau_2}e^{-i\phi^{(\text{eff})}_{m_1m_2}} \\ &\quad= W^{(1)}_{m_1}(\omega_1,R_1^{(1)},R_2^{(1)},m_1\Omega_0)\,W^{(1)}_{m_3=1}(\omega_3,R_1^{(1)},R_2^{(1)},\Omega_0)\,f_{33}^{(3)}(\tau_2)e^{-im_2\Omega_0\tau_2}e^{-i\phi^{(\text{eff})}_{m_1m_2}}. \end{aligned} \tag{10.1.3}$$

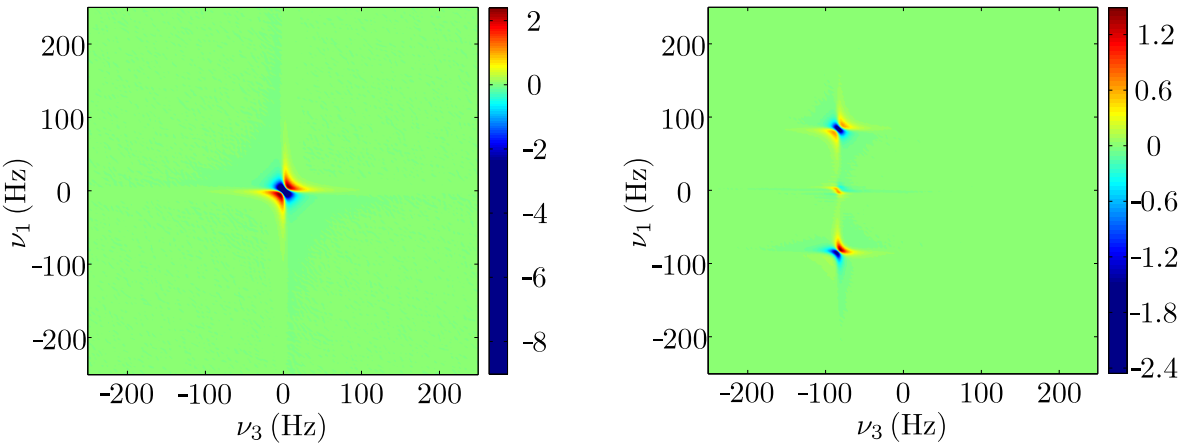
Aufgrund der Linearität der Fouriertransformation, kann man auf die in Gleichung (8.5.1) bereits hergeleiteten Komponenten $W_m^{(1)}$ des eindimensionalen Spektrums zurückgreifen. Dabei ist die zu τ_1 gehörige Spektralvariable ω_1 nicht zu verwechseln mit der Frequenz des RF-Anregungsfeldes aus Gleichung (3.2.1), die aus Konventionsgründen ebenfalls mit ω_1 bezeichnet werden muß. Komplett ausgerechnet erhält man

$$\begin{aligned} &W^{(13)}_{m_1,m_2}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)}) = \\ &\qquad\qquad \frac{\left(R_1^{(1)}-R_2^{(1)}\right)2f_{33}^{(3)}(\tau_2)e^{-im_2\Omega_0\tau_2}e^{-i\phi^{(\text{eff})}_{m_1m_2}}}{2\pi\left(R_1^{(1)}-i(\omega_1+m_1\Omega_0)\right)\left(R_2^{(1)}-i(\omega_1+m_1\Omega_0)\right)\left(R_1^{(1)}-i(\omega_3+\Omega_0)\right)\left(R_2^{(1)}-i(\omega_3+\Omega_0)\right)}. \end{aligned} \tag{10.1.4}$$

Die vier Komponenten eines TQF-Signals, die von den durchlaufenen Kohärenzpfaden mit $m_1 = \pm 1$ und $m_2 = \pm 3$ herrühren, geben jeweils einen eigenen Beitrag im Spektrum, so daß schließlich – unter Vernachlässigung von Beiträgen mit $m_1 = 0$ – ein gemessenes TQF-Spektrum die Form

$$W^{(13)}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)}) = \sum_{\substack{m_1=-1,1\\m_2=-3,3}} e^{-\Phi_{m_1,m_2}(\alpha_1,\alpha_2)}\,W^{(13)}_{m_1,m_2}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)}) \tag{10.1.5}$$

aufweisen wird. $\Phi_{m_1,m_2}(\alpha_1,\alpha_2)$ beschreibt dabei den Phasenbeitrag der RF-Pulse (siehe Gleichung (8.1.10)), der bisher nicht berücksichtigt wurde. Von der Nomenklatur her soll $W^{(1)}$ ein eindimensionales TQF-Spektrum bezeichnen,



(a) $\Delta\nu = 0\,\mathrm{Hz}$ **(b)** $\Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$

Abbildung 10.2: Zweidimensionale TQF-Spektren (Realteil) für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Weitere Parameter: $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, Bandbreite $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, Flipwinkel $\theta = 90°$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$. Jeweils *Zero Filling* auf Matrixgröße von $N = 4096$. Abbildung 10.2a stellt die Fouriertransformation der Daten aus Abbildung 8.2a dar. Ein eindimensionaler Schnitt durch den Datensatz ist in Abbildung 8.16a wiedergegeben.

bei dem nach τ_1 fouriertransformiert wurde, und entsprechend $W^{(13)}$ ein zweidimensionales TQF-Spektrum, bei dem nach τ_1 und τ_3 fouriertransformiert wurde. Da die eindimensionalen Spektren jeweils sowohl Anteile $\mathcal{A}$ vom Absorptionstyp als auch $\mathcal{D}$ vom Dispersionstyp beisteuern (siehe Gleichung (8.5.1)), ist das zweidimensionale Spektrum eine komplexe Überlagerung von Termen $\mathcal{A}\cdot\mathcal{D}$ und somit vom Typ *mixed phase* [Ern97]. In Abbildung 10.1 findet sich ein mit Gleichung (10.1.5) berechnetes TQF-Spektrum (Real- und Imaginärteil) für $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ und $\Omega = 0$. Für diese Parameter sind wegen $\Phi_{m_1,m_2}(30°, 120°) = i$ alle vier Komponenten identisch und liegen bei $\nu_1 = \nu_3 = 0\,\mathrm{Hz}$ übereinander.

Bei vorhandener B_0-Inhomogenität Ω weisen die Einzelkomponenten im Zeitraum hingegen relative Phasen (proportional zu τ_1 und τ_3) zueinander auf, die im ν_1/ν_3-Spektrum zu einer unterschiedlichen Verschiebung für jede einzelne Komponente führen. Weitere Phasen (proportional zu τ_2 und $\tau_p^{(\mathrm{eff})}$) erzeugen keine Verschiebung im Spektrum, bestimmen aber das Mischungsverhältnis zwischen Real- und Imaginärteil (Abb. 10.1a/10.1b) und damit die Linienform. Abbildung 10.2 zeigt mit *Kugelphantom 1* gemessene TQF-Spektren für zwei verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$. Für $\Delta\nu = 0\,\mathrm{Hz}$ befinden sich alle vier Komponenten im Spektrum übereinander (Abbildung 10.2a). Bei $\Delta\nu = 80\,\mathrm{Hz}$ werden die Komponenten mit $m_1 = -1$ und $m_1 = +1$ voneinander getrennt (Abbildung 10.2b), außerdem erkennt man bei $\nu_1 = 0\,\mathrm{Hz}$ einen kleineren Beitrag, der von den Kohärenzpfaden $m_1 = 0$ und $m_2 = \pm 3$ herrührt, die den Tripelquantenfilter ebenfalls passieren (siehe Kapitel 8.5). In ν_3 findet keine Aufspaltung statt, weil nur die Komponente $m_3 = +1$ detektiert wird. Ein Vergleich mit Abbildung 10.1 zeigt, daß die gemessenen Spektren qualitativ gut mit der theoretischen Vorhersage übereinstimmen. Die beiden Komponenten mit $m_1 = -1$ und $m_1 = 1$ weisen eine Phasendifferenz von ungefähr $90°$ auf und stellen jeweils eine Überlagerung der Beiträge mit $m_2 = \pm 3$ dar. Da $\tau_2 \ll \tau_p^{(\mathrm{eff})}$ gilt, stammt der Hauptbeitrag zur Phase von der Relaxation während der Einstrahlung der RF-Pulse. Für die beiden übereinanderliegenden Signalkomponenten mit $m_1 = -1$ ergeben sich etwa die Phasen ${\phi^{(\mathrm{eff})}}_{-1,-3} = -4\phi_0^{(\mathrm{eff})}$ bzw. ${\phi^{(\mathrm{eff})}}_{-1,3} = 2\phi_0^{(\mathrm{eff})}$.

10.1.2 Zweidimensionale ν_1/ν_2-Spektren

Für die Komponenten des zweidimensionalen TQF-Spektrums in ν_1 und ν_2 erhält man

$$\begin{aligned} &W^{(12)}_{m_1,m_2}(\omega_1,\omega_2,\Omega;\tau_3,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)}) \\ &\quad= \mathcal{F}\left\{f_{31}^{(1)}(\tau_1)e^{-im_1\Omega\tau_1}\right\}\mathcal{F}\left\{f_{33}^{(3)}(\tau_2)e^{-im_2\Omega\tau_2}\right\} f_{31}^{(1)}(\tau_3)e^{-i\Omega\tau_3}e^{-i\phi^{(\mathrm{eff})}_{m_1m_2}} \\ &\quad= \frac{\left(-R_1^{(1)}+R_2^{(1)}\right) f_{31}^{(1)}(\tau_3)\, e^{-i\Omega\tau_3}\, e^{-i\phi^{(\mathrm{eff})}_{m_1m_2}}}{2\pi\left(R_1^{(1)}-i(\omega_1+m_1\Omega)\right)\left(R_2^{(1)}-i(\omega_1+m_1\Omega)\right)\left(R_1^{(3)}-i(\omega_2+m_2\Omega)\right)}. \end{aligned} \tag{10.1.6}$$

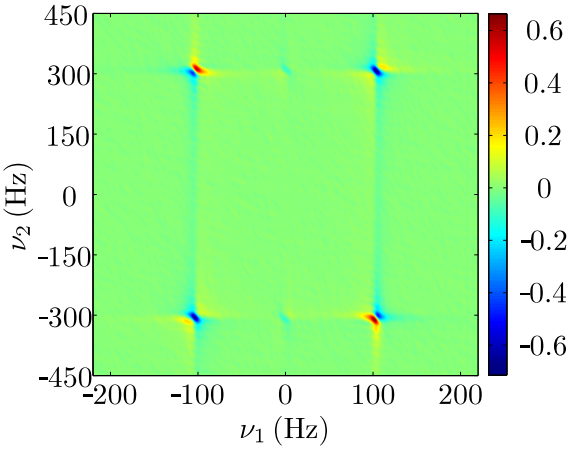


Abbildung 10.3: Zweidimensionales TQF-Spektrum in ν_1/ν_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 100\,\mathrm{Hz}$. Weitere Parameter: Bandbreite $F_{\tau_1} = 2 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, $F_{\tau_2} = 104\,\mathrm{Hz}$, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\mathrm{Hz}$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, Flipwinkel $\theta = 90°$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$. *Zero Filling* auf Matrixgröße von $N = 4096$. Die sechs Komponenten, aus denen sich das TQF-Signal zusammensetzt, sind deutlich sichtbar.

Analog zu Gleichung (10.1.5) ergibt sich das Gesamtspektrum $W^{(12)}$ aus der Summe der vier Einzelkomponenten $W^{(12)}_{m_1,m_2}$ gewichtet mit dem Phasenfaktor $\Phi_{m_1,m_2}(\alpha_1,\alpha_2)$. Abbildung 10.3 zeigt eine Messung von $W^{(12)}$ bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 100\,\mathrm{Hz}$. Dafür mußten bei der Aufnahme sowohl τ_1 als auch τ_2 variiert werden, was zu einer recht langen Meßzeit von mehreren Stunden führte. Man erhält ein dreidimensionales Spektrum, von dem in der Abbildung eine Schicht wiedergegeben ist. Deutlich zu erkennen sind die vier Signalkomponenten $W^{(12)}_{m_1,m_2}$ des TQF-Signals, die entsprechend des jeweils durchlaufenen Kohärenzpfades $m_1 = \pm 1$ bzw. $m_2 = \pm 3$ im Spektrum bei $\nu_1 = \pm 100\,\mathrm{Hz}$ bzw. $\nu_2 = \pm 300\,\mathrm{Hz}$ liegen. Bei $\nu_1 = 0\,\mathrm{Hz}$ sind erneut sehr schwach die beiden Signalkomponenten sichtbar, die über $m_1 = 0$ gelaufen sind. Die relativen Phasen zwischen den Komponenten beruhen jetzt noch allein auf den Phasen $\phi^{(\mathrm{eff})}_{m_1 m_2}$, die sich während der Einstrahlung der RF-Pulse ausbilden. In einer zweiten, hier nicht abgebildeten Messung von $W^{(12)}$ bei einer doppelt so großen Breite der eingestrahlten RF-Pulse zeigten sich wie erwartet andere Phasenbeziehungen zwischen den Komponenten als in Abbildung 10.3.

10.2 Zweidimensionale Spektren bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität

Die Behandlung soll nun verallgemeinert werden auf den Fall einer lorentzförmigen Verteilung

$$G(\Omega;\Omega_0,R_s) = \frac{R_s^2}{R_s^2 + (\omega - \Omega_0)^2} \tag{10.2.1}$$

der in der Probe bzw. in einem bestimmten Bereich der Probe auftretenden Resonanzoffsets. Damit weisen nun nicht mehr alle Kerne dieselben Resonanzfrequenz auf, sondern sind mit einer Breite von $\sqrt{2/\pi}R_s$ um einen Mittenoffset Ω_0 verteilt (Abbildung 10.4). Im allgemeinen Fall muß dabei Ω_0 nicht mehr unbedingt der eigentlichen Resonanzfrequenz ω_0 entsprechen. Jeder Kern liefert ein Spektrum $W^{(13)}$ in der Form von Gleichung (10.1.5), wobei sich je nach Resonanzoffset eine bestimmte Verschiebung der Linien einstellt und der Beitrag zum Gesamtspektrum mit Gleichung (10.2.1) gewichtet ist. Die Spektren der einzelnen Kerne überlagern sich, was zu komplexen Interferenzvorgängen führt. Mathematisch werden die Komponenten des ν_1/ν_3-Spektrums bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität durch Aufintegration der Einzelspektren zusammen mit der Wichtungsfunktion ermittelt, und man erhält

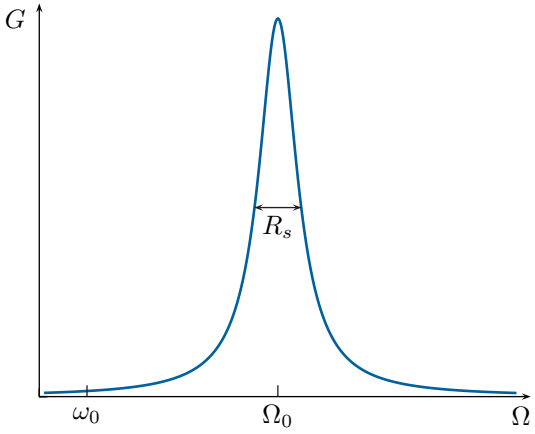


Abbildung 10.4: Verteilung von Resonanzoffsets

$$L^{(13)}_{m_1,m_2}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0,R_s) = \int \mathrm{d}\Omega\, G(\Omega;\Omega_0,R_s)\, W^{(13)}_{m_1,m_2}(\omega_1,\omega_3,\Omega). \tag{10.2.2}$$

In der verwendeten Nomenklatur steht $L^{(13)}$ (anders als $W^{(13)}$) für ein zweidimensionales TQF-Spektrum, bei dem nach τ_1 und τ_3 fouriertransformiert und eine **L**orentz-Verteilung der Resonanzfrequenzen in der Probe angenommen wurde. Durch Aufsummation der Einzelkomponenten $L^{(13)}_{m_1,m_2}$ über alle durchlaufenen Kohärenzpfade $(0 \to m_1 \to$

$m_2 \to 1$) berechnet man analog zu Gleichung (10.1.5) – wiederum unter Vernachlässigung von Beiträgen mit $m_1 = 0$ – das Gesamtspektrum

$$L^{(13)} = \sum_{\substack{m_1=-1,1\\ m_2=-3,3}} e^{-\Phi_{m_1,m_2}(\alpha_1,\alpha_2)}\, L^{(13)}_{m_1,m_2}. \tag{10.2.3}$$

Konkret aus den Gleichungen (10.1.5) und (10.2.1) eingesetzt ergibt sich für $m_1 = \pm 1$ und $m_2 = \pm 3$

$$\begin{aligned}
&L^{(13)}_{-1,-3}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0,R_s;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)})\\
&\quad= \frac{1}{2}\frac{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-(R_1^{(3)}+3R_s)\tau_2}e^{-3i\tau_2\Omega_0}}{(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))}\\
&\quad+ \frac{R_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_1^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_3}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(2R_1^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))(R_1^{(1)}+R_2^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))}\\
&\quad- \frac{R_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_2^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_3}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(2R_2^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))(R_1^{(1)}+R_2^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))}
\end{aligned} \tag{10.2.4}$$

$$\begin{aligned}
&L^{(13)}_{-1,3}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0,R_s;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)})\\
&\quad= \frac{1}{2}\frac{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-(R_1^{(3)}+3R_s)\tau_2}e^{3i\tau_2\Omega_0}}{(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))}\\
&\quad+ \frac{R_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_1^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_1}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(2R_1^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))(R_1^{(1)}+R_2^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))}\\
&\quad- \frac{R_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_2^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_1}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_1-\Omega_0))(2R_2^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))(R_1^{(1)}+R_2^{(1)}-i(\omega_1+\omega_3))}
\end{aligned} \tag{10.2.5}$$

$$\begin{aligned}
&L^{(13)}_{1,-3}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0,R_s;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)})\\
&\quad= \frac{1}{2}\frac{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-(R_1^{(3)}+3R_s)\tau_2}e^{-3i\tau_2\Omega_0}}{(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))}\\
&\quad- \frac{iR_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_2^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_1}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(\omega_1-\omega_3)(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_2^{(1)}+i(\omega_1-\omega_3))}\\
&\quad- \frac{iR_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_1^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_1}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(\omega_1-\omega_3)(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_2^{(1)}-i(\omega_1-\omega_3))}\\
&\quad- \frac{iR_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_2^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_3}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(\omega_1-\omega_3)(R_2^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_2^{(1)}-i(\omega_1-\omega_3))}\\
&\quad- \frac{iR_s(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-3\tau_2R_1^{(1)}}e^{3i\tau_2\omega_3}}{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})(\omega_1-\omega_3)(R_1^{(1)}-R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_1^{(1)}-R_2^{(1)}+i(\omega_1-\omega_3))}
\end{aligned} \tag{10.2.6}$$

$$\begin{aligned}
&L^{(13)}_{1,3}(\omega_1,\omega_3,\Omega_0,R_s;\tau_2,R_1^{(1)},R_2^{(1)},R_1^{(3)})\\
&\quad= \frac{1}{2}\frac{(R_1^{(1)}-R_2^{(1)})2e^{-(R_1^{(3)}+3R_s)\tau_2}e^{3i\tau_2\Omega_0}}{(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_1+\Omega_0))(R_1^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))(R_2^{(1)}+R_s-i(\omega_3+\Omega_0))}
\end{aligned} \tag{10.2.7}$$

Bei $L^{(13)}_{1,-3}$ gilt Gleichung (10.2.6) nur für den Fall $\omega_1 \neq \omega_3$. An der Polstelle muß das Integral in Gleichung (10.2.2) extra ausgerechnet werden, das Ergebnis ist hier nicht angegeben. Die Terme sind recht komplex, reduzieren sich jedoch für den Fall $R_s = 0$ wieder auf die Komponenten $W^{(13)}$ des TQF-Spektrums bei deltaförmiger B_0-Inhomogenität aus Kapitel 10.1. Nicht mitgeführt wurden hier zur Vereinfachung die Phasen $\phi^{(\mathsf{eff})}_{m_1m_2}$, die sich aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Pulsbreiten, aufbauen.

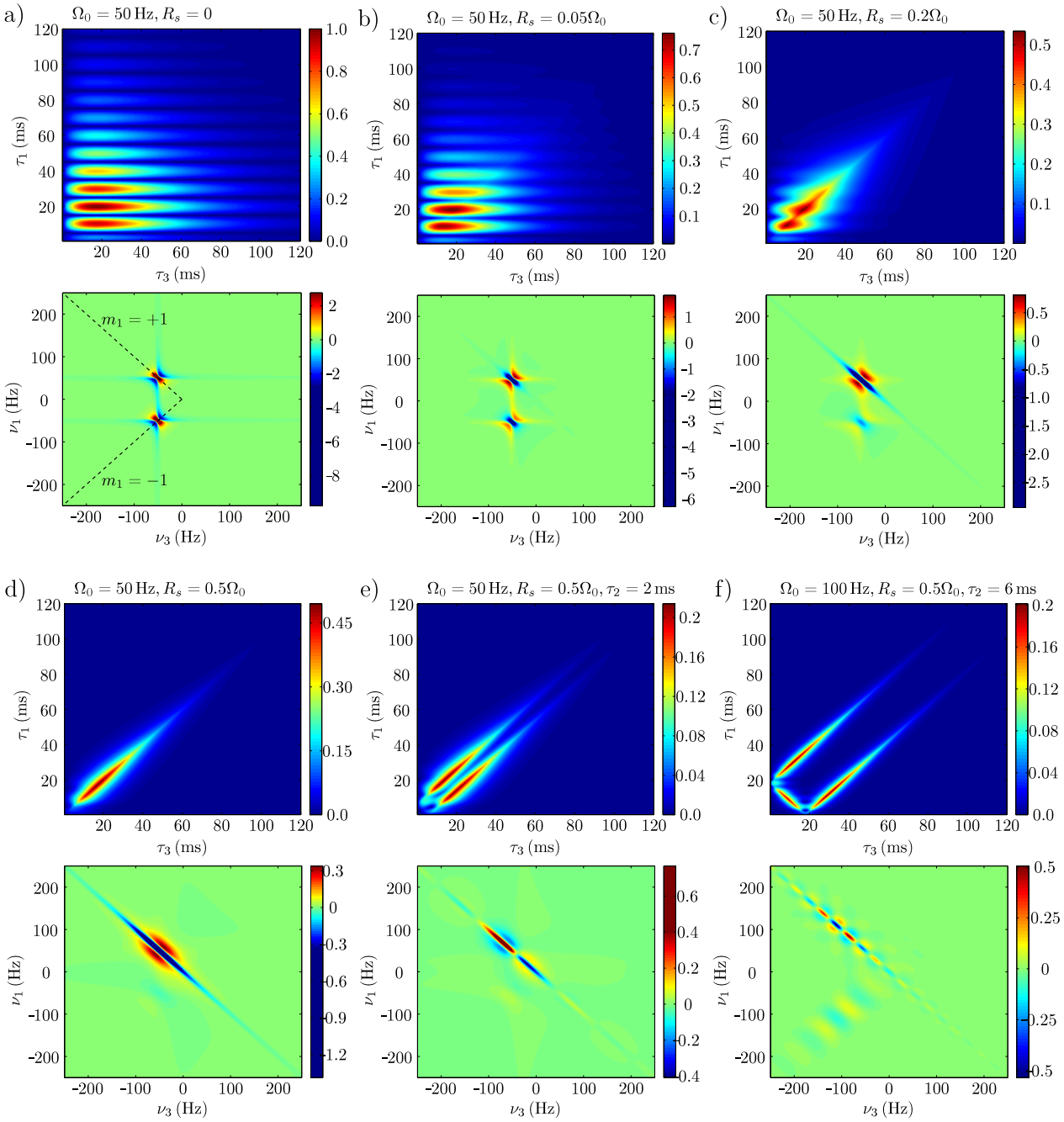


Abbildung 10.5: Simulationen der TQF-Spektren bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität für verschiedene Werte von τ_2, Ω_0 und R_s. Untere Hälfte: Mittels der Gleichungen (10.2.3) und (10.2.4) bis (10.2.7) berechnete TQF-Spektren (Realteil) bei $R_2^{(1)} = 0.101\,\mathrm{ms}^{-1}$, $R_2^{(1)} = 0.031\,\mathrm{ms}^{-1}$ und $R_1^{(3)} = 0$. Obere Hälfte: Daraus durch Fourier-Transformation berechnete Signale im Zeitraum (in a normiert auf 1, sonst normiert auf a).

10.3 Simulationen

In Abbildung 10.5 sind aus Gleichung (10.2.3) (unter Zuhilfenahme der Gleichungen (10.2.4) bis (10.2.7)) berechnete, zweidimensionale Spektren $L^{(13)}(\nu_1, \nu_3)$ für verschiedene Werte von τ_2, Ω_0 und R_s wiedergegeben. In den Simulationen wurden für die Relaxationsraten $R_1^{(1)}$ und $R_2^{(1)}$ durchgängig die für *Kugelphantom 1* (2.5% Agarosegel) in Kapitel 8.1.2 gefitteten Werte verwendet. $R_1^{(3)}$ wurde der Einfachheit halber Null gesetzt. Zudem wurden aus den ermittelten zweidimensionalen Spektren über eine Fouriertransformation die dazugehörigen Signale im Zeitraum berechnet, die in Abbildung 10.5 ebenfalls angegeben sind. Für sie läßt sich allerdings, anders als für die Spektren, kein geschlossener, mathematischer Ausdruck finden.

Im Fall $R_s = 0$ reduzieren sich die Gleichungen (10.2.4) bis (10.2.7) alle auf Gleichung (10.1.4), so daß $L^{(13)} = W^{(13)}$ gilt. Dies entspricht gerade dem Grenzfall, in dem die lorentzförmige in eine deltaförmige Verteilung der B_0-Inhomogenität übergeht. Messungen mit *Kugelphantom 1* bei einem festeingestellten Resonanzoffset Ω_0 wurden bereits vorgestellt (siehe etwa Abbildungen 8.5b und 10.2b). Die theoretische Vorhersage (Abb. 10.5a) gibt eine qualitativ gute Übereinstimmung, im Spektrum spalten in ν_1 die Komponenten mit $m_1 = \pm 1$ auf, im zugehörigen Signal im Zeitraum kommt es zu den in Kapitel 8.1 diskutierten Signalauslöschungen bei bestimmten τ_1-Werten. Ein Kugelphantom läßt sich sehr gut schimmen, so daß tatsächlich $R_s = 0$ realisiert werden kann. Bei Flaschenphantomen ist dies nicht mehr der Fall, wie in Kapitel 10.6 deutlich werden wird.

Nun wird die Breite R_s der Verteilung der Resonanzoffsets Schritt für Schritt erhöht (Abbildung 10.5b bis 10.5d). Im Spektrum verschwindet dabei die untere Komponente bei $\nu_1 = -50\,\text{Hz}$ mehr und mehr, wohingegen sich die obere Komponente bei $\nu_1 = 50\,\text{Hz}$ stärker ausprägt und schließlich eine längere kammartige Struktur aufweist (Abb. 10.5d). Dies ist auch anschaulich einsichtig: Für die meisten Kerne liegt die Resonanzfrequenz bei einem Offset von Ω_0, sie ergeben das in Abbildung 10.5a angegebene Spektrum. Weitere, aber weniger Kerne haben eine davon abweichende Resonanzfrequenz, für sie verschieben sich die Spektralkomponenten auf den Diagonalen mit Steigungen $+1$ bzw. -1 (die in Abb. 10.5a eingezeichnet sind) und überlagern einander. Dabei ergibt sich im Gesamtspektrum bei den Komponenten mit $m_1 = +1$ eine konstruktive Interferenz sowohl zwischen den negativen Zentralpeaks als auch zwischen den positiven Flanken der Signale von Kernen mit verschiedenen Resonanfrequenzen. Anders liegt der Fall für die Komponenten mit $m_1 = -1$, bei denen die negativen Zentralpeaks von Kernen bei einem bestimmten Resonanzoffset mit den positiven Flanken von Kernen bei leicht abweichenden Offsets destruktiv interferieren, wodurch es zu einer Abschwächung dieser Komponenten kommt.

Im Zeitraum verschwinden bei steigenden Werten von R_s zunehmend die Signalauslöschungen bei bestimmten τ_1-Werten (vgl. Abb. 10.5a und 10.5c). Grund dafür sind die schwächer werdendene Signalanteile mit $m_1 = -1$. Die verbleibenden Komponenten beide mit $m_1 = +1$ weisen eine wesentlich geringere Phasendifferenz zueinander auf, da der Hauptbeitrag zu den relativen Phasen zwischen den einzelnen Komponenten, wie in Kapitel 8.1.3 diskutiert, gerade von $m_1\tau_1\Omega_0$ kommt. Zugleich geht mit wachsendem R_s der biexponentielle Relaxationscharakter der Dynamik zunehmend verloren, und beim Signal im Zeitraum kommen kammartige Strukturen zum Vorschein (Abb. 10.5d). Für größere Werte der Evolutionszeit τ_2 zeigt sich eine Aufspaltung in zwei Kämme (Abb. 10.5e), und bei noch größeren Werten von τ_2 tritt sogar noch ein dritter Kamm hinzu (Abb. 10.5f).

10.4 Echo-Bedingungen

Die kammartigen Strukturen, die sich bei den Simulationen im TQF-Signal bei einer breiteren Verteilung der Resonanzoffsets und bei längeren Evolutionszeiten bemerkbar machten, können als Kohärenztransfer-Echos gedeutet werden. Dabei geht die Erklärung analog zum Hahn'schen Spin-Echo: Ein Signal, dessen Komponenten aufgrund von B_0-Inhomogenität relative Phasen erfahren und daher dephasieren, schwächt sich ab. Durch Anwendung eines RF-Pulses werden neue Kohärenzen erzeugt, deren Ordnungen auch ein umgekehrtes Vorzeichen aufweisen können. In einem solchen Fall rephasieren die betroffenen Signalkomponenten wieder, was zu einem erneuten Anstieg der Signalintensität und zu einem „Echo“ führt. Bei einem in der Probe oder in einem Bereich der Probe vorliegendem Resonanzoffset von $\Omega = 2\pi\Delta\nu$ lautet konkret die für einen durchlaufenem Kohärenzpfad ($0 \to m_1 \to m_2 \to \cdots$) aufakkumulierte, relative Phase

$$\Delta = \sum_k m_k\,\tau_k\,\Omega, \tag{10.4.1}$$

wobei m_k und τ_k die Kohärenzordnung nach dem k-ten Puls bzw. den Abstand zwischen dem k-ten und dem darauffolgenden Puls darstellen. Ein Echo tritt gerade dann auf, wenn $\Delta = 0$ gilt, wenn sich also alle aufakkumulierten

Nr.	m_1/m_2	Echo (potentiell) bei
1	-1/-3	$\tau_3 = \tau_1 + 3\tau_2$
2	-1/+3	$\tau_3 = \tau_1 - 3\tau_2$
3	+1/-3	$\tau_3 = -\tau_1 + 3\tau_2$
4	+1/+3	$\tau_3 = -\tau_1 - 3\tau_2$
5	0/-3	$\tau_3 = 3\tau_2$
6	0/+3	$\tau_3 = -3\tau_2$

Tabelle 10.1: Echobedingungen für die Komponenten des tripelquantengefilterten Signals

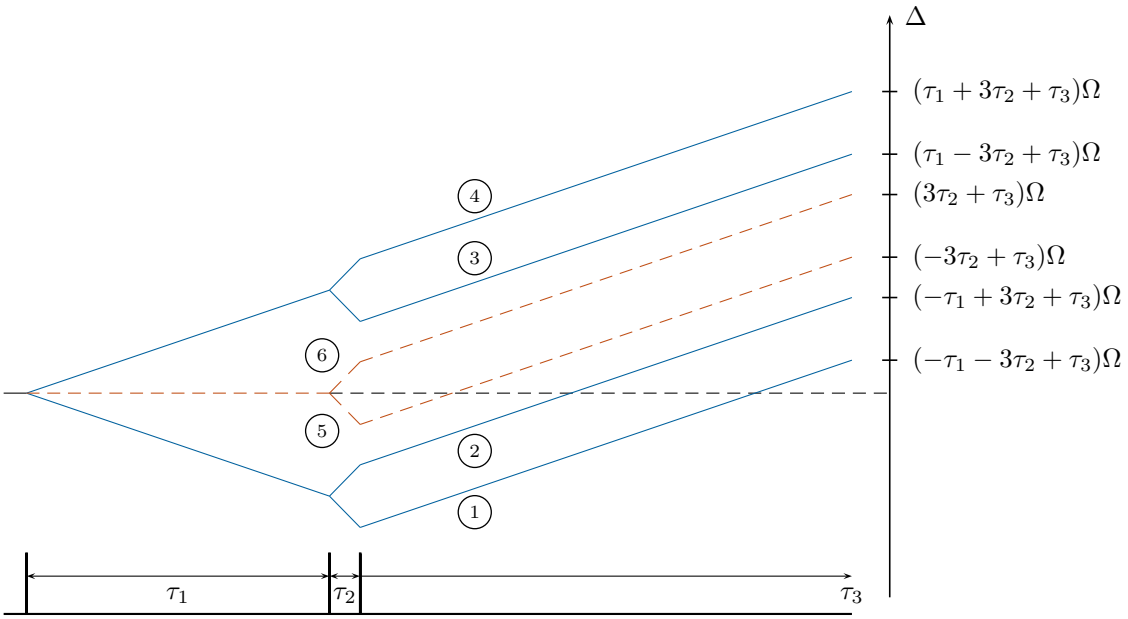


Abbildung 10.6: Phasendiagramm der Signalkomponenten der TQF-Sequenz. Die Bezeichnungen der Kohärenzpfade entsprechen der Nummerierung in den Tabellen 8.1 und 8.3, die jeweils aufakkumulierten Phasen wurden nach Gleichung (10.4.1) berechnet. Während des Evolutionsintervalls sammeln die Tripelquantenkohärenzen drei mal soviel Phase auf, wie es Einquantenkohärenzen tun würden. Vernachlässigt wurde die endliche Pulsbreite, die aber ebenfalls zum Aufbau relativer Phasen beiträgt.

Phasen in einer oder mehreren der Signalkomponenten zu Null aufaddieren. Bei Signalbeiträgen, die auch Mehrquantenkohärenzen mit $|m_k| > 1$ durchlaufen, liegen die Kohärenztransfer-Echos, anders als beim Hahn'schen Spin-Echo, nicht notwendigerweise symmetrisch um die Pulse.

Die Situation bei einer Drei-Puls-Sequenz ist in Abbildung 10.6 wiedergegeben. Konkret gezeigt werden die vier entsprechend Tabelle 8.1 durchnummerierten Signalkomponenten $S^{\mathrm{TQ}}_{m_1,m_2}$, die Tripelquantekohärenzen durchlaufen haben ($m_1 = \pm 1, m_2 = \pm 3$), und (gestrichelt und entsprechend Tabelle 8.3 nummeriert) die zwei Komponenten, die zwar ebenfals Tripelquantenkohärenzen durchlaufen haben ($m_1 = 0, m_2 = \pm 3$), aber eine longitudinale Relaxationscharakteristik aufweisen. In Tabelle 10.1 sind die Echo-Bedingungen für die einzelnen Signalkomponenten aufgelistet. Signale der Kohärenzpfade 1 ($m_1 = -1$, $m_2 = -3$) und 2 ($m_1 = -1$, $m_2 = 3$) geben Echos bei Auslesezeiten $\tau_3 = \tau_1 \pm 3\tau_2$, die Komponente von Kohärenzpfad 3 ($m_1 = 1$, $m_2 = -3$) gibt hingegen nur dann ein Echo bei $\tau_3 = -\tau_1 + 3\tau_2$, wenn $\tau_1 < 3\tau_2$ ist, was üblicherweise nicht der Fall ist. Von Kohärenzpfad 4 ($m_1 = 1$, $m_2 = 3$) gibt es überhaupt kein Echo, weil sich die Gesamtphase Δ für diesen Pfad niemals zu Null aufaddieren kann. Bei den weiteren beiden Pfaden 5 und 6 ist die Position des Echos unabhängig von der Präparationszeit τ_1, von Pfad 6 ist ebenfalls kein Echo zu erwarten.

Die in Kapitel 9.1 besprochene πTQF-Sequenz besteht aus vier Pulsen. Wenn der Flipwinkel des $180°$-Pulses, der eigentlich zur Refokussierung der relativen Phasen zwischen den Signalkomponenten dienen soll, nicht exakt $180°$ ist, werden ungewünschterweise schon nach dem zweiten Puls Mehrquantenkohärenzen erzeugt. Das in Abschnitt 7.6.1.3 beschriebene *Phase Cycling* sorgt nämlich nur dafür, daß durch den zweiten $90°$-Puls lediglich Tripelquantenkohärenzen erzeugt werden, egal welche Kohärenzordnungen die Signalkomponente zuvor durchlaufen hat. Es kann auch kein *Phase Cycling* gefunden werden, das eine Kohärenzordnung von ± 1 nach dem π-Puls filtern würde, wie mit der in Kapitel 10.5 beschriebenen Methode überprüft wurde. Ein zusätzlicher Exorcycle (siehe Anhang B.13) zur Filterung von ungeraden Kohärenzordnungen nach dem zweiten Puls würde beispielsweise auch Kohärenzen der nicht gewünschten Ordnung ± 3 herausfiltern. Bei einem nicht perfekten $180°$-Puls eröffnen sich für die πTQF-Sequenz damit im Vergleich zur TQF-Sequenz mehr Relaxationspfade, wie in Abbildung 10.7 dargestellt wird. Als Folge ergeben sich bei einer breiteren Verteilung von Resonanzoffsets bei dieser Sequenz auch mehr Kohärenztransfer-Echos, insbesondere Echos bei Auslesezeiten $\tau_3 \propto 2\tau_1$, die bei der TQF-Sequenz nicht existieren.

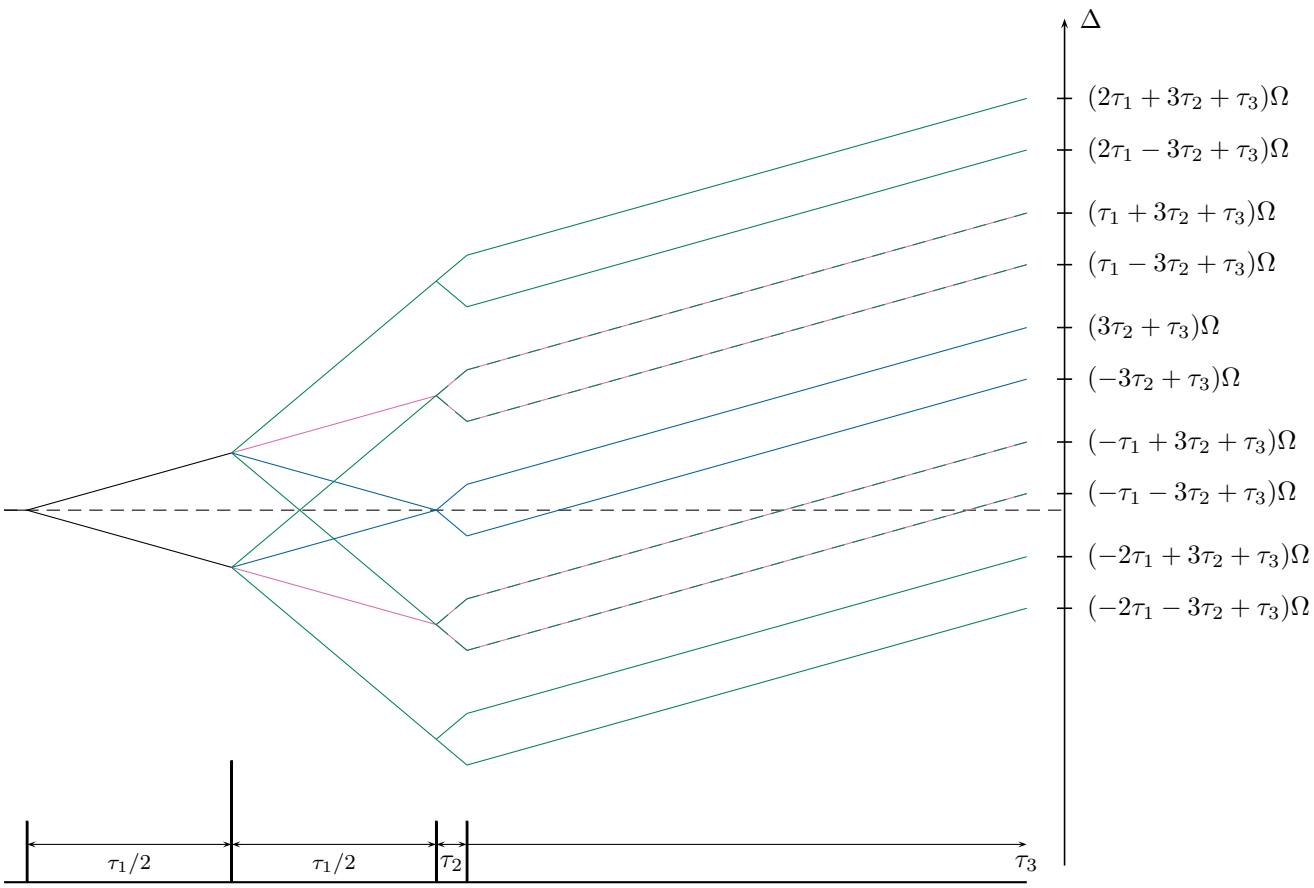


Abbildung 10.7: Phasendiagramm der Signalkomponenten der πTQF-Sequenz. Wenn der 180°-Puls perfekt ist, tragen nur die blau gefärbten Kohärenzpfade zum gemessenen Signal bei, in denen die Kohärenzen bis zum zweiten 90°-Puls rephasiert sind. Andernfalls entstehen bereits nach dem 180°-Puls Kohärenzen der Ordnung ±3. Nicht eingezeichnet sind Beiträge mit $m_1 = 0$, die den Tripelquanten-Filter aber passieren können. Außerdem wurde angenommen, daß keine makroskopische Anisotropie vorliegt, mit der sich nach dem 180°-Puls zusätzlich noch Kohärenzen der Ordnung ±2 ausbilden würden. Die jeweils aufakkumulierten Phasen wurden für jeden Pfad nach Gleichung (10.4.1) berechnet. Vernachlässigt wurde die endliche Pulsbreite, die aber ebenfalls zum Aufbau relativer Phasen beiträgt.

10.5 Filterung einzelner Kohärenzpfade

Um die Herkunft von verschiedenen Kohärenztransfer-Echos in einem aufgenommenen TQF-Signal zu erklären, ist es sinnvoll, die Signalkomponenten der möglichen Relaxationspfade einzeln aufzunehmen. Dies kann durch ein geeignetes *Phase Cycling* erreicht werden.

Jedes akquirierte Signal bekommt, wie in den Abschnitten 3.3 und 7.6.1 erläutert, von den Pulsphasen $\varphi_j^{(k)}$ und der Empfängerphase $\psi^{(k)}$ im k-ten Durchlauf des Phasenzyklus eine Gesamtphase von

$$\Phi^{(k)}_{m_1,m_2}(\varphi_1^{(k)},\varphi_2^{(k)},\varphi_3^{(k)},\psi^{(k)}) = e^{-i(m_1\varphi_1^{(k)}+(m_2-m1)\varphi_2^{(k)}+(1-m_2)\varphi_3^{(k)}-\psi^{(k)})} \tag{10.5.1}$$

mit. Das Ziel ist es, die Phasenschritte χ_j auf den Pulsen bzw. dem *Receiver*

$$\varphi_1^{(k)} = \alpha_1 + k\chi_1,\ \varphi_2^{(k)} = \alpha_2 + k\chi_2,\ \varphi_3^{(k)} = \alpha_3 + k\chi_3 \text{ und } \psi^{(k)} = k\chi_4 \tag{10.5.2}$$

so geschickt zu wählen, daß bei der Addition von s Signalen

$$S_{m_1,m_2} = S_0 \sum_{k=0}^{s-1} \Phi^{(k)}_{m_1,m_2}(\varphi_1^{(k)},\varphi_2^{(k)},\varphi_3^{(k)},\psi^{(k)}) \tag{10.5.3}$$

s	m_1, m_2	χ_1 [°]	χ_2 [°]	χ_3 [°]	χ_4 [°]
9	$-1, -3$	40	200	0	280
9	$-1, +3$	0	200	0	80
9	$+1, -3$	0	200	0	280
9	$+1, +3$	40	200	0	80
10	$-1, -3$	72	36	0	216
8	$-1, -3/+1, +3$	90	45	0	180
8	$-1, +3/+1, -3$	0	45	0	180

Tabelle 10.2: Benötigte *Phase Cycling*-Schritte zur Filterung der Signalbeiträge von einzelnen Kohärenzpfaden mit $m_1 = \pm 1$ und $m_2 = \pm 3$. Von vielen möglichen Kombinationen sind einige Beispiele mit $\chi_3 = 0°$ angegeben. Der gewünschte Phasenzyklus wird nach Gleichung (10.5.2) eingestellt.

mit zyklisch veränderten Phasen die Signalbeiträge aller Kohärenzpfade außer des gewünschten destruktiv interferieren (S_0 bezeichnet hierbei für die Filterung nicht relevante Signalanteile). Dies war nach Abschnitt 7.6.1 bzw. Gleichung (B.12.2) genau dann der Fall, wenn die Summe geschrieben werden kann als

$$S_{m_1,m_2} = S_0 \sum_{k=0}^{s-1} (-1)^k x^k \tag{10.5.4}$$

mit $x = e^{-2\pi i f(m_1,m_2)/s}$ und einer beliebigen, in m_1 und m_2 bilinearen Funktion f. In diesem Fall werden nur Beiträge von solchen Kohärenzpfaden ($0 \to m_1 \to m_2 \to 1$) herausgefiltert für die gilt $f(m_1, m_2)/s \in (2\mathbb{Z}+1)/2$.

Die genaue Wahl der Phasenschritte χ_j zur Filterung eines gewünschten Pfades läßt sich am einfachsten über einen „*brute force*"-Ansatz bestimmen. Dabei wird allgemein für die Phasenschritte

$$\chi_1 = a\pi/s \qquad \chi_2 = b\pi/s \qquad \chi_3 = c\pi/s \qquad \chi_\psi = d\pi/s \tag{10.5.5}$$

angesetzt und Gleichung (10.5.3) für $s = 1, 2, 3, 4, \ldots$ ausgerechnet. Die Werte für a, b, c und d werden ebenfalls für alle natürlichen Zahlen von 0 bis s durchgespielt. Dies dauert für Berechnungen bis $s = 18$ mit der derzeitigen Computergeneration weniger als fünf Minuten. Am Ende erhält man eine Liste, für welche Kombinationen von a, b, c, d und s ein gewünschter Signalbeitrag S_{m_1,m_2} (Gleichung (10.5.3)) nicht verschwindet.

Der kürzestmögliche Zyklus zur Filterung eines einzelnen Tripelquantenpfades ($m_2 = \pm 3$) hat eine Länge von $s = 9$. Von den vielen Wahlmöglichkeiten sind in Tabelle 10.2 vier angegeben, die nach dem Kriterium $\chi_3 = 0$ herausgesucht wurden. Für die Filterung des Pfades $m_1/m_2 = -1/+3$ etwa erhält man mit den in Tabelle 10.2 angegebenen Phasenschritten für das aufsummierte Gesamtsignal

$$S_{m_1,m_2} = S_0 \sum_{k=0}^{8} \Phi^{(k)}_{m_1,m_2} = \sum_{k=0}^{8} (-1)^k \left(e^{-2\pi i \left(-m_1+m_2+\frac{1}{2}\right)/9} \right)^k , \tag{10.5.6}$$

wie sich mit Hilfe eines Computeralgebra-Programms leicht bestätigen läßt. Nach Gleichung (B.12.2) mit $s = 9$ bedeutet dies, daß S_{m_1,m_2} nur dann nicht verschwindet, wenn

$$m_2 - m_1 \in \frac{9(2\mathbb{Z}+1)-1}{2} = \ldots, -14, -5, 4, 13, \ldots \tag{10.5.7}$$

gilt. Diese Bedingung läßt sich für einen Spin-3/2-Kern nur für $m_1 = -1$ und $m_2 = +3$ erfüllen.

In Tabelle 10.2 ist außerdem noch ein möglicher Zyklus der Länge $s = 10$ zur Filterung desselbe Kohärenzpfades angegeben. Mit den entsprechenden Werten ergibt sich für das gefilterte Signal

$$S_{m_1,m_2} = S_0 \sum_{k=0}^{9} \Phi^{(k)}_{m_1,m_2} = e^{-\pi i(m_1+2m_2)} \sum_{k=0}^{9} (-1)^k \left(e^{-2\pi i(-m_1-m_2+1)/10} \right)^k , \tag{10.5.8}$$

was bedeutet, daß nur solche Pfade erhalten bleiben, für die gilt

$$m_1 + m_2 \in 5(2\mathbb{Z}+1) + 1 = \ldots, -14, -4, 6, 16, \ldots \tag{10.5.9}$$

Wiederum läßt sich diese Bedingung für einen Spin-3/2-Kern nur für $m_1 = -1$ und $m_2 = -3$ erfüllen.

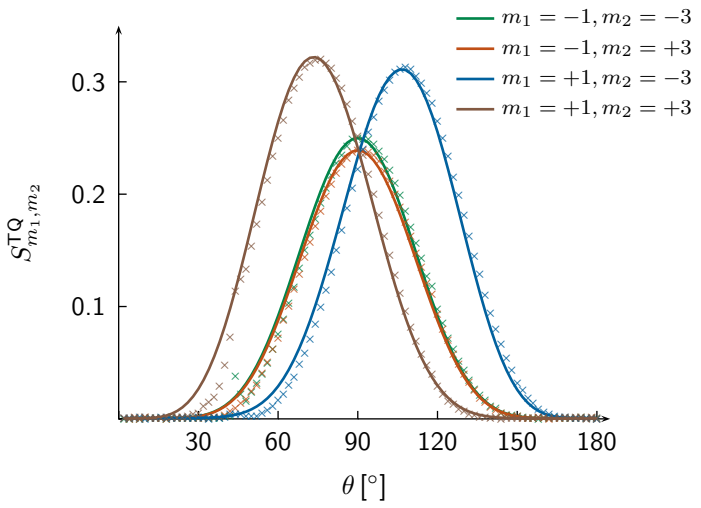


Abbildung 10.8: Die Komponenten des TQF-Signals $S^{\mathrm{TQ}}_{m_1,m_2}$ ($m_1 = \pm 1$, $m_2 = \pm 3$) als Funktion vom Flipwinkel θ gemessen mit *Kugelphantom 1*. Die einzelnen Signalkomponenten wurden mit dem in Tabelle 10.2 aufgelisteten *Phase Cycling* herausgefiltert, wobei die Phasenzyklen der Länge $s = 9$ Verwendung fanden. Weitere Parameter: Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, $\tau_1 = 16\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$. Die Komponente mit $m_1/m_2 = -1/-3$ wurde auf 0.25 normiert, die übrigen Komponenten wurden im Anschluß relativ dazu normiert. Angefittet an die gemessen Daten wurden als Modell die in Tabelle 8.1 angegebenen Wichtungsfaktoren $d^{(1)}_{m_1,0}(\theta) d^{(3)}_{m_2,m_1}(\theta) d^{(3)}_{1,m_2}(\theta)$.

Es ist außerdem möglich etwa zwei Kohärenzpfade zugleich herauszufiltern, ein Beispiel dafür ist in Tabelle 10.2 angegeben. Für das aufsummierte Gesamtsignal erhält man dann

$$S_{m_1,m_2} = S_0 \sum_{k=0}^{7} \Phi^{(k)}_{m_1,m_2} = e^{-im_2\pi} \sum_{k=0}^{7} (-1)^k \left(e^{-2\pi i (m_1+m_2)/8} \right)^k . \tag{10.5.10}$$

Nach Gleichung (B.12.2) mit $s = 8$ bedeutet dies, daß es nur dann nicht verschwindet, wenn

$$m_1 + m_2 \in 8\mathbb{Z} + 4 = \ldots, -12, -4, 4, 12, \ldots \tag{10.5.11}$$

ist. Diese Bedingung läßt sich für einen Spin-3/2-Kern sowohl für den Pfad mit $m_1/m_2 = -1/-3$ als auch für $m_1/m_2 = +1/+3$ erfüllen.

Eine gute Möglichkeit, die Funktionsfähigkeit eines gewünschten Kohärenzfilters zu überprüfen, bietet die Aufnahme der Flipwinkelabhängigkeit des gefilterten Signals, da jeder Kohärenzpfad wegen der verschiedenen, beitragenden d-Matrixelemente $d^{(r)}_{m_f,m_i}(\theta)$ eine charakteristische Flipwinkelabhängigkeit aufweist. Dies wurde für die in Tabelle 10.2 angegebenen Filter der Länge $s = 9$ auf die Einzelkomponenten des TQF-Signals durchgeführt (Abbildung 10.8). Die theoretischen Vorhersagen aus den Wigner-Faktoren in Tabelle 8.1 wurden als Fit-Modell angesetzt und ergeben (bis auf Flipwinkel $\theta < 60°$, bei denen das Signal wie bereits in Kapitel 8.1.5 etwas zu niedrig ist) gute Übereinstimmung mit den Messungen.

10.6 Beispielmessungen

Abschließend sollen noch einige Messungen gezeigt werden, in denen sich die Effekte einer in der gemessenen Probe vorliegenden breiteren Verteilung von Resonanzoffsets bemerkbar machen.

Schon bei der eventuell zur Kalibration vorgenommenen Messung der TQF-Signalabhängigkeit von der Startphase α_1 zeigt sich eine Auffälligkeit. Für die Messungen mit *Kugelphantom 1* in Kapitel 8.1.4 ergaben sich scharfe Minima, in denen das Signal auf Null zurückging, weil alle Kerne dieselbe Resonanzfrequenz aufwiesen (siehe Abb. 8.8a). Bei Flaschenphantomen läßt sich aufgrund ihrer unregelmäßigeren Form der *Shim* des Grundmagnetfeldes schlechter als bei Kugelphantomen ausführen, mit dem dann inhomogeneren B_0-Feld können in der gemessenen Probe Bereiche mit leicht verschiedenen Resonanzfrequenzen auftreten. Für Kerne, die einen solchen Resonanzoffset erfahren, ist in der Folge auch der optimale Wert für α_1 (siehe Gleichung (8.1.34)) verschoben. Andersherum ausgedrückt: Selbst bei einem Wert von α_1, bei dem bei einem Kugelphantom das Signal komplett verschwindet, gibt es bei den Flaschenphantomen noch Bereiche mit Kernen, die wegen eines Resonanzoffsets bei diesem Wert von α_1 Signal geben. Abbildung 10.9 zeigt einen Vergleich der beiden Flaschenphantome mit *Kugelphantom 1*. Bei *Flaschenphantom 1*, das aus nur einer Flasche besteht, fällt der Unterschied zum Kugelphantom noch relativ gering aus, die inhomogenen Bereiche beschränken sich auf den Bereich um den Flaschenhals. Für *Flaschenphantom 2*, das mit den drei Flaschen deutlich unregelmäßiger geformt ist, fällt der Unterschied zum Kugelphantom dagegen schon beträchtlich aus, und das Signalminimum bei $\alpha_1 = 120°$ ist nur noch schwach ausgeprägt.

Abbildung 10.9: Abhängigkeit des TQF-Signals von α_1 bei Flaschenphantomen. Die Punkte wurden nach dem in Kapitel 8.1.4 beschriebenen Verfahren aus der Aufintegration der spektroskopisch gemessenen Signalkurven gewonnen. Weitere Parameter: $\alpha_2 = 120°$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\text{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\text{s}$, Totzeit $\tau_d = 20\,\mu\text{s}$, Bandbreite $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\text{Hz}$, $B_0 = 3\,\text{T}$. Zum Vergleich der Fit der Daten bei einem Kugelphantom aus Abbildung 8.8a.

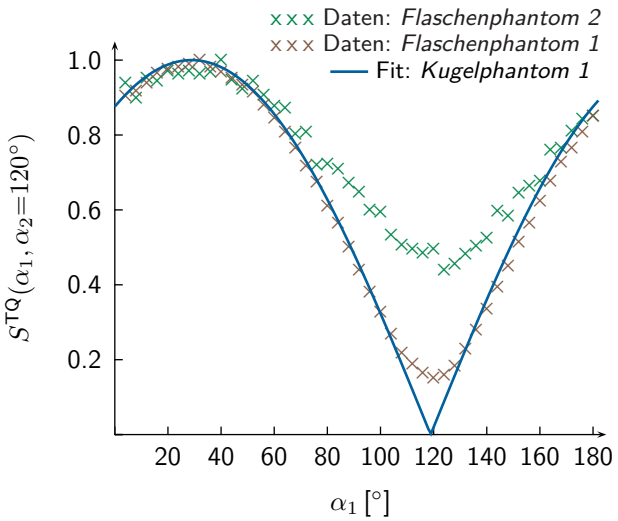


Abbildung 10.10 zeigt spektroskopische Messungen des TQF-Signals mit *Flaschenphantom 1* bei einer Präparationszeit von $\tau_1 = 16\,\text{ms}$. Zwei Kohärenztransfer-Echos sind darin deutlich sichtbar (Abb. 10.10a), wobei allerdings auch die Evolutionszeit mit $\tau_2 = 2\,\text{ms}$ absichtlich groß gewählt wurde, um sie deutlich voneinander zu trennen. Im Untergrund ist das TQF-Signal zu erkennen, das von den Echos überlagert wird. Grob gesagt stellt sich daher Abbildung 10.10a als eine Kombination der Abbildungen 8.2a und 10.5e dar. Daß es sich tatsächlich um Echos handelt, die von den Kohärenzpfaden 1 und 2 herrühren, beweisen die Aufnahmen der entsprechenden, isolierten Signalkomponenten (Abbn. 10.10b und 10.10c), in denen jeweils nur eines der beiden Echos zu sehen ist. Zur Filterung wurden dabei mit Gleichung (10.5.2) und den in Tabelle 10.2 angegegebenen Phasenschritten berechnete Phasenzyklen verwendet. Die Echos der Pfade 1 bzw. 2 schneiden die τ_1-Achse mit dem gewählten Wert für τ_2 in der Verlängerung bei $-3\tau_2 = -6\,\text{ms}$ bzw. $3\tau_2 = 6\,\text{ms}$ und ihr Abstand in Abb. 10.10a ist $6\tau_2 = 12\,\text{ms}$. Bei einer realistischeren Wahl etwa von $\tau_2 = 50\,\mu\text{s}$ würden die beiden Echos genau übereinander liegen und wären nicht voneinander zu trennen. Mit wachsendem τ_3 steigt auch der Wert von τ_1, bei dem sich das Echo zeigt, entsprechend der in Tabelle 10.1 formulierten

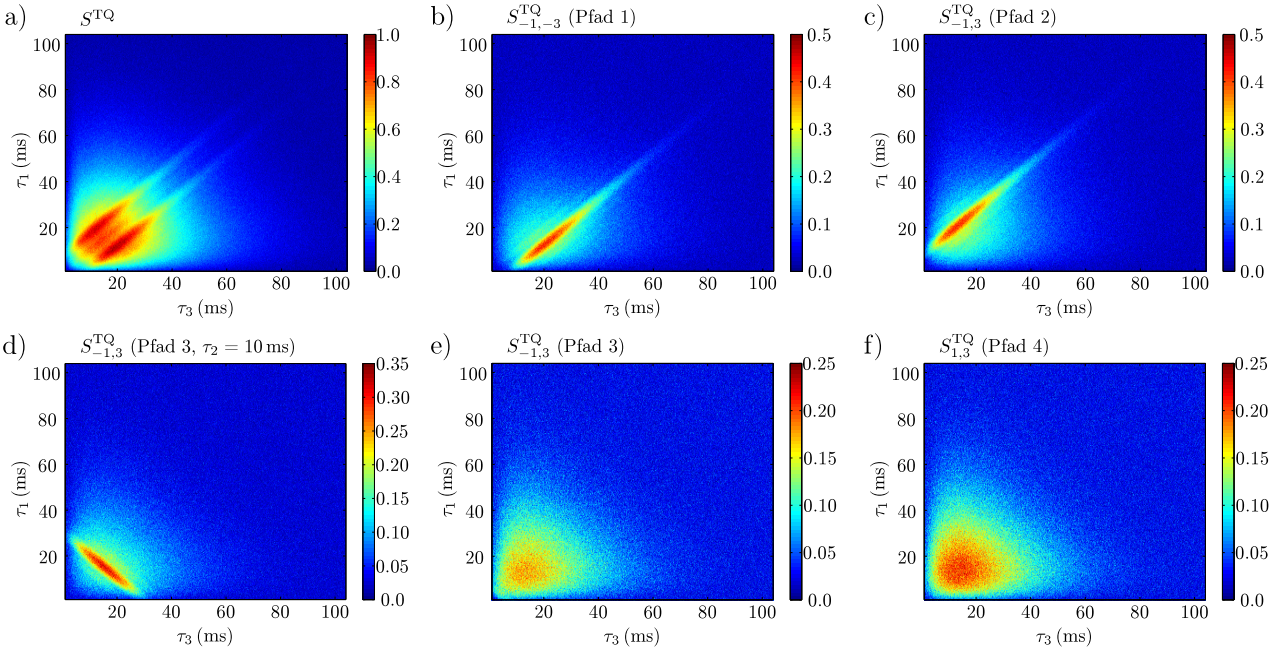
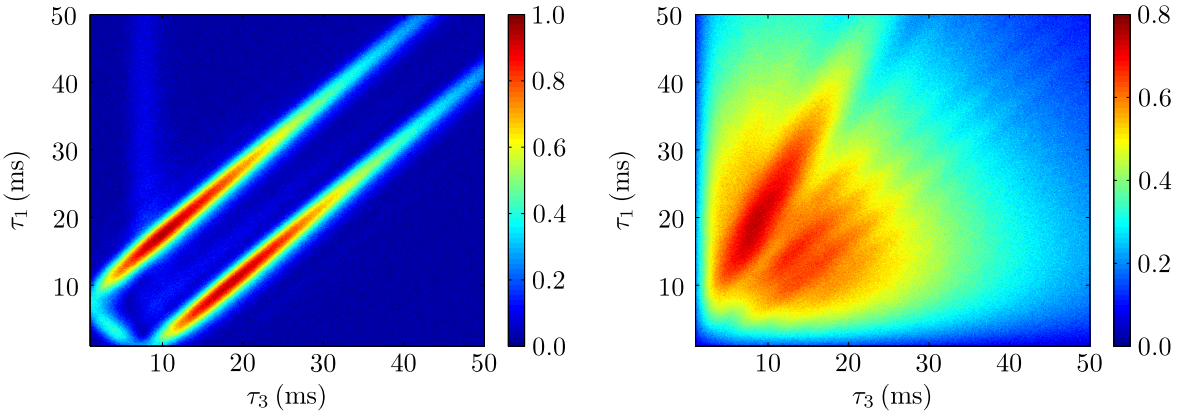


Abbildung 10.10: a) TQF-Signal in Abhängigkeit von τ_1 und τ_3 gemessen mit *Flaschenphantom 1* (zwei Kohärenztransfer-Echos sind deutlich sichtbar). b,c,e,f) Die vier Signalkomponenten des TQF-Signals gefiltert mit dem in Tabelle 10.2 angegebenen *Phase Cycling* der Länge $s = 9$. Weitere Parameter: Bandbreite $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3\,\text{Hz}$, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3\,\text{Hz}$, $\tau_2 = 2\,\text{ms}$, $\tau_p = 0.5\,\text{ms}$, $B_0 = 3\,\text{T}$. d) TQF-Signalkomponente von Pfad 3 bei $\tau_2 = 10\,\text{ms}$. Übrige Parameter gleich.



(a) S^{TQ}, *Auflösungsphantom* **(b)** $S^{\pi\mathrm{TQ}}$, *Flaschenphantom 1*

Abbildung 10.11: a) TQF-Signal gemessen mit dem *Auflösungsphantom*, $\tau_2 = 2\,\mathrm{ms}$, $B_0 = 7\,\mathrm{T}$. Signal normiert auf 1.0. **b)** πTQF-Signal gemessen mit *Flaschenphantom 1*, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, $B_0 = 3\,\mathrm{T}$. Signal normiert auf das zuvor gemessene TQF-Signal. Weitere Parameter (für a und b): Bandbreite $F_{\tau_1} = 2.5 \cdot 10^3$ Hz, $F_{\tau_3} = 5 \cdot 10^3$ Hz, $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, $\tau_{p\pi} = 1.0\,\mathrm{ms}$.

Bedingungen. Die Signale der Kohärenzpfade 3 und 4 weisen wie erwartet keine Kohärenztransfer-Echos auf (Abbn. 10.10e und 10.10f). Nur wenn $3\tau_2$ größer als τ_1 gewählt wird, etwa $\tau_2 = 10\,\mathrm{ms}$, zeigt auch Pfad 3 ein Echo (Abb. 10.10d). Es schneidet die τ_1-Achse bei $3\tau_2 = 30\,\mathrm{ms}$ und fällt mit wachsendem τ_3 anders als die beiden anderen Echos zu kleineren τ_1-Werten hin ab, was mit der in Tabelle 10.1 angegebenen Echo-Bedingung konsistent ist. Im Rahmen der TQF-Bildgebung in Kapitel 11.2 wurden B_0-Karten erstellt, die zeigten, daß eine B_0-Inhomogenität bei *Flaschenphantom 1* nur im Bereich des Flaschenhalses auftritt. Daher ist anzunehmen, daß die Kohärenztransfer-Echos aus diesem Bereich stammen, während der Rest der Flasche den in Abbildung 10.10 erkennbaren Signaluntergrund liefert. Fraglich bleibt allerdings, warum das Echo, wenn es nur aus einem kleinen Bereich des Phantoms kommt, doppelt so stark ist, wie der Signaluntergund. Auch die Simulation in Kapitel 10.3 macht dazu keine Aussage.

Für das *Auflösungsphantom* mit seinen vielen Plexiglasstäben ist es – verglichen mit einem Flaschenphantom – noch schwieriger, einen guten *Shim* des Grundmagnetfeldes zu finden, so daß über die gesamte Probe eine noch breitere Verteilung von Resonanzoffsets vorliegt. Das spektroskopisch aufgenommene TQF-Signal (Abb. 10.11a) zeigt nur noch die drei Kohärenztransfer-Echos, wobei der Wert von $\tau_2 = 2\,\mathrm{ms}$ absichtlich groß genug gewählt wurde, um die Echos getrennt voneinander analysieren zu können. Das eigentliche, biexponentielle Signal ist hingegen nicht einmal mehr im Untergrund erkennbar. Dies entspicht etwa dem simulierten Fall in Abbildung 10.5f. Ganz schwach ist ein Echo bei $\tau_3 = 3\tau_2^{(\mathrm{eff})} \approx 6\,\mathrm{ms}$ zu erkennen, daß unabhängig von τ_1 ist und von einem Signalbeitrag mit $m_1 = 0$ stammt, der den Tripelquantenfilter ebenfalls passierte.

Für ein TQF-Signal mit zusätzlich geschaltetem $180°$-Puls sind, wie in Kapitel 10.4 beschrieben, zusätzliche Echos zu erwarten. Abbildung 10.11b zeigt eine Messung von $S^{\pi\mathrm{TQ}}$ mit *Flaschenphantom 1*, in der Echos mit $\tau_3 \propto 2\tau_1$ erkennbar sind, die aufgrund der kurzen τ_2-Zeit übereinanderliegen. Zusätzlich zeigen sich vier Echos mit $\tau_3 \propto \tau_1$, obwohl man von den Überlegungen in Kapitel 10.4 her lediglich zwei solcher Echos erwarten würde. Möglicherweise spielt hierbei wieder die Relaxation während der Einstrahlung der Pulse herein, durch die die betroffenen Kohärenzpfade doch unterschiedliche Phasen erhalten.

11 Tripelquanten-Bildgebung

11.1 Funktionsfähigkeit des Tripelquantenfilters 105
11.2 Vergleich der Korrekturmethoden 106
11.3 Signalstärke des TQF-Signals 108
11.4 TQF-*in vivo*-Bildgebung 109

Nachdem in den vorherigen Kapiteln zunächst das *spektroskopische*, mehrquantengefilterte Natriumsignal, und dort insbesondere die Auswirkungen einer eventuell vorhandenen B_0-Inhomogenität, besprochen worden sind, werden in diesem Kapitel die gewonnenen Erkenntnisse auf die ^{23}Na-MR-Bildgebung übertragen. Zunächst wird die Funktionsfähigkeit des Tripelquantenfilters überprüft, Signal von Natrium-Ionen zu filtern, die in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind (Kapitel 11.1). Es folgt in Kapitel 11.2 ein Vergleich der beiden Korrekturmethoden für B_0-Inhomogenität, die ohne zusätzlichen $180°$-Puls auskommen. Je stärker das B_0-Grundfeld ist, desto größer wird zwar auch die absolute Feldinhomogenität, allerdings muß für eine TQF-Bildgebung unter *in vivo*-Bedingungen bei einer akzeptablen Auflösung die Grundfeldstärke möglichst hoch sein (Kapitel 11.3). Schließlich bringt Kapitel 11.4 Beispiele für tripelquantengefilterte Bildgebung *in vivo*.

Zur Bildakquisition wurde die in Kapitel 7.3.3 vorgestellte dichteangepaßte, dreidimensionale Radial-Sequenz eingesetzt, in der die gesamte Probe mit einem Rechteckpuls angeregt und das resultierende (Einquanten-) FID-Signal 3D-radial, dichteangepaßt ausgelesen wird. Für eine Mehrquantenfilterung mußten lediglich zwei Rechteckpulse vorgeschaltet werden (siehe Abb. 7.2). Der verwendete Phasenzyklus hatte die Länge $s = 6$, die Phasenschritte entsprachen den in Gleichung $(7.6.5)$ angegebenen Werten. Um einen *Inversion-Recovery*-Kontrast zu erzielen, ist es ausreichend, einen $180°$-Puls vor die Sequenz zu schalten, und die Inversionszeit τ_I so einzustellen, daß die gewünschten Signalanteile unterdrückt werden. Die Bildauflösung wird durch das Integral über die Gradientenamplitude festgelegt. Gleichzeitig muß dafür Sorge getragen werden, daß für die gewählte Auflösung die Anzahl N_{Pr} der Projektionen, d.h. die Anzahl der aufgenommenen Radialstrahlen groß genug ist, um das Nyquist-Kriterium zu erfüllen und eine Unterabtastung des Signals zu vermeiden. Zur Verringerung der Meßzeit ist allerdings eine Unterabtastung bis zu einem gewissen Grade möglich, ohne daß die Bildqualität zu sehr leidet [Nag09a]. Die Bildrekonstruktion wurde mit den in [Nag09a] entwickelten Routinen in *Matlab* (Mathworks, Natick, MA, USA) durchgeführt, für die – ebenfalls in *Matlab* – eine graphische Benutzeroberfläche programmiert wurde, mit der die relevanten Meßparameter automatisch aus den Rohdaten ausgelesen werden konnten. Beim *gridding* der radialen Meßpunkte auf ein kartesisches Gitter wurde mit einer Kaiser-Bessel-Funktion bei einer Fensterweite von 4 gewichtet und ein zusätzlicher Hamming-Filter (siehe Kapitel 7.4) angewendet. Anstatt durch Totzeit τ_d soll bei Bildgebungssequenzen der Abstand zwischen Mitte des letzten Pulses und Beginn der Signalauslese mit der gebräuchlicheren Abkürzung TE für die Echozeit bezeichnet werden, auch wenn das Signal strenggenommen nicht als Echo zu verstehen ist.

11.1 Funktionsfähigkeit des Tripelquantenfilters

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Tripelquantenfilters wurden Messungen mit *Flaschenphantom 2* durchgeführt, das sowohl eine Probe von ^{23}Na-Ionen, die in ihrer Beweglichkeit durch ein Agarose-Gel eingeschränkt sind, als auch eine Probe von ^{23}Na-Ionen gelöst in Wasser enthält. In Abbildung 11.1a ist eine Einquantenaufnahme, also eine Aufnahme des FID-Signals, wiedergegeben, in der auch die jeweiligen Agarose-Konzentrationen in den einzelnen Flaschen eingetragen sind. Abbildung 11.1b zeigt im Vergleich dazu eine tripelquantengefilterte Aufnahme bei Wahl der Startphasen von $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$. Das Signal der Flasche mit der Kochsalzlösung ist darin unterdrückt, was die Funktionsfähigkeit des Tripelquantenfilters beweist. Allerdings zeigen sich – obwohl ein *Shim* des Grundmagnetfeldes vor der Messung durchgeführt wurde – am oberen Rand der beiden Flaschen mit Agarose-Gel auch Auslöschungsartefakte aufgrund von B_0-Inhomogenitäten. Mit der in Kapitel 7.5 beschriebenen Methode wurden aus zwei Einquanten-Bildern mit unterschiedlichen Echozeiten eine B_0-Karte gewonnen (Abb. 11.1e), aus der ersichtlich wird, daß gerade dort Signalauslöschung auftritt, wo eine vergleichsweise stärkere Inhomogenität vorliegt, und daß

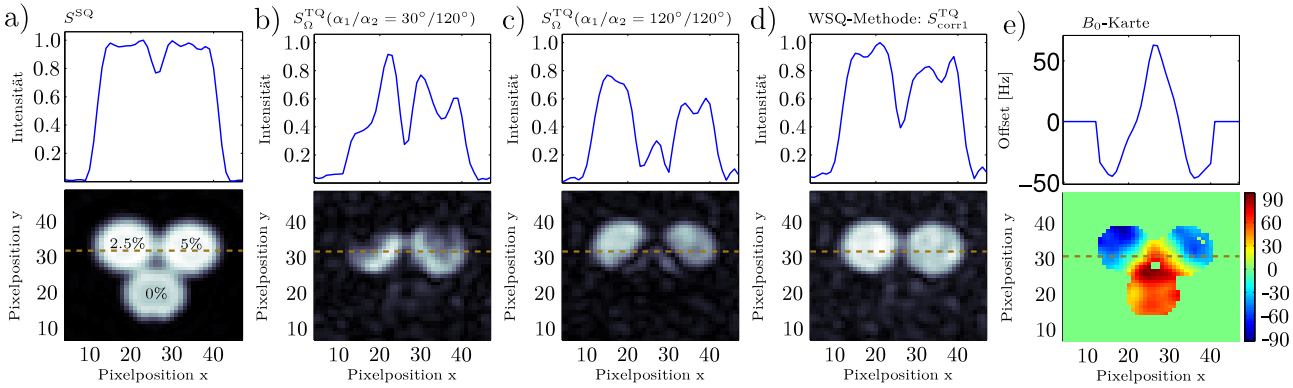


Abbildung 11.1: Bildgebung mit *Flaschenphantom 2*. Obere Hälfte: Eindimensionaler Schnitt durch eine ausgewählte transversale Schicht des Phantoms an der in der unteren Hälfte durch die gestrichelte Linie angegebenen Position. Bilder in a) und d) sind auf 1 normiert, Bilder in b) und c) sind auf Bild in d) normiert. In a) bis d) lineare Graustufenskala mit 0=schwarz und 1=weiß. Rekonstruktion der Bilder mit einem Hamming-Filter ($\epsilon = 35/46$). **a)** Einquantenaufnahme. Signal von allen drei Flaschen sichtbar. Die jeweiligen Konzentrationen des Agarose-Gels sind angegeben. Meßparameter: TR = 60 ms, TE = 0.2 ms, τ_p = 0.5 ms, $\theta = 90°$, T_{RO} = 13.33 ms. 2000 Projektionen, Auflösung 6 mm. **b/c)** Tripelquantengefilterte Aufnahmen bei verschiedener Wahl der Startphasen. Signal von Na-Ionen in Wasser unterdrückt. B_0-Inhomogenitätsauslöschungen sichtbar, die fehlende Information im jeweils komplementären Bild enthalten. Meßparameter: TR = 85 ms, TE = τ_1 = 8 ms, τ_2 = 50 μs, τ_p = 0.5 ms, $\theta = 90°$. 2000 Projektionen, Auflösung 6 mm, T_{RO} = 13.33 ms. **d)** Mit der WSQ-Methode korrigiertes Bild aus den Datensätzen von den Abbn. 11.1b und 11.1c. **e)** B_0-Inhomogenitätskarte der entsprechenden Schicht, berechnet aus zwei Einquantenbildern mit verschiedener Echo-Zeit und Gleichung (7.5.1).

dagegen an den Innenseiten der Flaschen, wo die Abweichung von der Resonanzfrequenz in einem breiten Streifen geringer ist, das Signal nur wenig ausgelöscht wird. Das komplementäre, TQF-Bild mit Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$ liefert, wie in Kapitel 9.3 vorhergesagt, das fehlende Signal aus den Bereichen mit vergleichsweise stärkerer Inhomogenität (Abbildungen 11.1c und e). Abbildung 11.1d zeigt das mit der WSQ-Methode sowie den Daten aus den Abbildungen 11.1b und 11.1c korrigierte Bild, in dem die Auslöschungsartefakte größtenteils beseitigt werden konnten. Noch verbleibende Intensitätsschwankungen lassen sich vermutlich auf *Gibbs-Ringing*-Artefakte zurückführen, aber auch *Intra-Voxel-Dephasing* könnte dabei eine Rolle spielen.

11.2 Vergleich der Korrekturmethoden

Im folgenden sollen aus der Perspektive der MR-Bildgebung die beiden Methoden zur Korrektur von B_0-Inhomogenitäts-Artefakten in TQF-Signalen verglichen werden, die ohne einen zusätzlichen 180°-Puls auskommen. Es handelt sich hierbei zum einen um das LGS-Verfahren (Kapitel 9.2) und zum anderen um die WSQ-Methode (Kapitel 9.3). Einige Aspekte, dort eher vor einem allgemeineren Hintergrund, sind dazu bereits in Kapitel 9.2 angeklungen. Zur genaueren Untersuchung wurden Messungen mit dem *Flaschenphantom 1* bei $B_0 = 3$ T durchgeführt (Abbildung 11.2). Das *Flaschenphantom 1* mit nur einer Flasche läßt sich generell besser schimmen als das *Flaschenphantom 2* mit drei Flaschen und B_0-Inhomogenität spielt nur in Bereichen in der Nähe des Flaschenhalses eine Rolle. In Abbildung 11.2 wurde eine Schicht gewählt, in der die Effekte der B_0-Inhomogenität besonders evident waren. Die B_0-Karte in Abbildung 11.2k zeigt, daß insbesondere im Inneren des Phantoms eine besonders große Abweichung von der Resonanzfrequenz vorlag. Genau in diesen Bereichen ist die Signalintensität des Bildes mit $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ abgeschwächt (Abbildung 11.2a), wohingegen die Signalintensität des komplementären Bildes mit $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$ dort besonders stark ist (Abbildung 11.2b). Das aus diesen beiden Bildern mittels Gleichung (9.3.4) nach der WSQ-Methode korrigierte Bild von S^{TQ}_{corr1} ist in Abbildung 11.2c wiedergegeben. Die Auslöschungartefakte konnten weitestgehend entfernt werden, was insbesondere verdeutlicht wird durch den Vergleich mit Abbildung 11.2d, in der das mittels Gleichung (9.3.8) berechnete, zum korrigierten Bild komplementäre Bild (S^{TQ}_{corr2}) dargestellt ist. Dieses wurde mit zwei hier nicht abgebildeten Datensätzen mit $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/150°$ und $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/150°$ erstellt und liefert kaum einen Beitrag, was nichts anderes bedeutet, als daß die erste Korrektur (S^{TQ}_{corr1}) bei der gegebenen B_0-Inhomogenität bereits völlig ausreicht. Das mit den Daten aus den Abbildungen 11.2c und 11.2d und Gleichung (9.3.9) berechnete, zweifach korrigierte Bild (S^{TQ}_{corr3}) in Abbildung 11.2e bringt demgegenüber keine weitere Verbesserung.

Zur Berechnung eines mit der LGS-Methode auf B_0-Inhomogenität korrigierten Bildes werden vier Quellbilder benötigt. Die Abbildungen 11.2a, 11.2b, 11.2e und 11.2f zeigen TQF-Bilder mit den dazu in [Tan05b] vorgeschlagenen

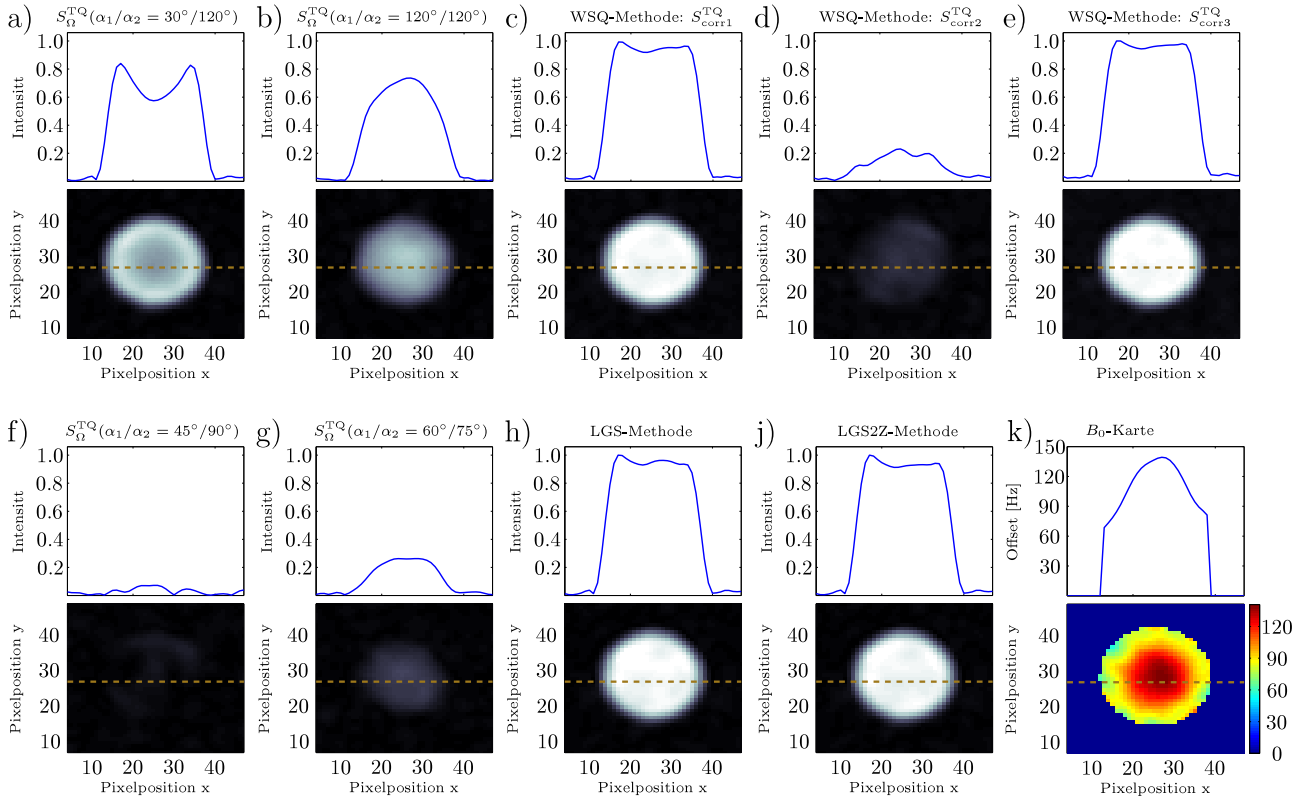


Abbildung 11.2: Vergleich der Methoden zur Korrektur von B_0-Inhomogenität gemessen mit *Flaschenphantom 1*. Obere Hälfte: Eindimensionaler Schnitt durch eine ausgewählte transversale Schicht des Phantoms an der in der unteren Hälfte durch die gestrichelte Linie angegebenen Position. Bilder in e), h) und j) sind auf 1 normiert, Bilder in a), b), c), d), f) und g) sind auf Bild in e) normiert. In den Bildern a) bis j) lineare Graustufenskala mit 0=schwarz und 1=weiß. **a,b,f,g)** Tripelquantengefilterte Aufnahmen bei verschiedener Wahl der Startphasen. Meßparameter: TR = 75 ms, TE = τ_1 = 8 ms, τ_2 = 50 μs, τ_p = 0.5 ms, θ = 90°. 2000 Projektionen, Auflösung 6 mm, T_{RO} = 13.33 ms. Rekonstruktion der Bilder mit einem Hamming-Filter (ϵ = 35/46). **c)** Korrigiertes TQF-Bild berechnet mit Daten von a) und b) und Gleichung (9.3.4). **d)** Korrigiertes TQF-Bild berechnet Gleichung (9.3.8). Die zur Korrektur benützten Bilder wurden mit α_1/α_2 = 30°/150° und 120°/150° akquiriert und sind hier nicht wiedergegeben. **e)** Korrigiertes TQF-Bild berechnet mit Daten von c) und d) und Gleichung (9.3.9). **h)** Korrigiertes TQF-Bild berechnet nach der LGS-Methode mit Daten von a), b), f) und g). **j)** Korrigiertes TQF-Bild berechnet nach der LGS2Z-Methode mit Daten von a) und b). **k)** B_0-Inhomogenitätskarte der entsprechenden Schicht, berechnet aus zwei Einquantenbildern mit verschiedener Echo-Zeit und Gleichung (7.5.1).

Kombinationen von α_1 und α_2. Abbildung 11.2g zeigt das mit dem LGS-Verfahren korrigierte Bild. Für τ_2 wurde dabei ein effektiver Wert von 0.368 ms verwendet. Bei den gegebenen Bedingungen zeigen zwei der Bilder so gut wie kein Signal (Abbildungen 11.2e und 11.2f), da die jeweils gewählten Werte von α_2 nicht optimal bezüglich Gleichung (8.1.33) sind. Dem läßt sich jedoch auch mit anderen Werten für α_1 und α_2 keine Abhilfe schaffen, da etwa bei einer Wahl von $\alpha_2 = 120°$ für alle vier benötigten Quellbilder das Gleichungssystem nicht mehr linear unabhängig wäre und die Methode somit nicht mehr angewendet werden könnte. Bei geringer B_0-Inhomogenität ($\Omega \ll (3\tau_2)^{-1}$) können mit dem LGS-Verfahren nicht alle Bilder mit der optimalen Startphase α_2 aufgenommen werden.

Wenn statt der beiden Bilder in den Abbildungen 11.2e und 11.2f, die bei der gegebenen B_0-Inhomogenität so gut wie keinen Beitrag liefern, zwei Null- oder Schwarzbilder zur Korrektur verwendet werden, ist das mit dem LGS-Verfahren berechnete Ergebnis (Abbildung 11.2h) kaum zu unterscheiden von dem vollständig mit vier Quellbildern angewendeten Verfahren. Allerdings müssen die, neben den zwei Nullbildern, verwendeten beiden Bilder, die Information enthalten, zwingenderweise komplementär zueinander sein, damit dieses Verfahren, das mit LGS2Z bezeichnet werden soll, funktionert.

Für einen quantitativen Vergleich der drei genannten Verfahren zur Korrektur von B_0-Inhomogenitäten wurden in einer Schicht aus den korrigierten Bildern das jeweilige Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt. Wegen des nichtlinearen Charakters der bei allen drei Verfahren durchzuführenden Berechnungen kam dabei nicht die *ROI-Methode* zum Einsatz, bei der die zur Berechnung benötigte Standardabweichung des Rauschens in einer Region des Bildes ohne wahrem Signal bestimmt wird [Gud95]. Stattdessen wurde die *NEMA-Methode* verwendet, die die Standardabwei-

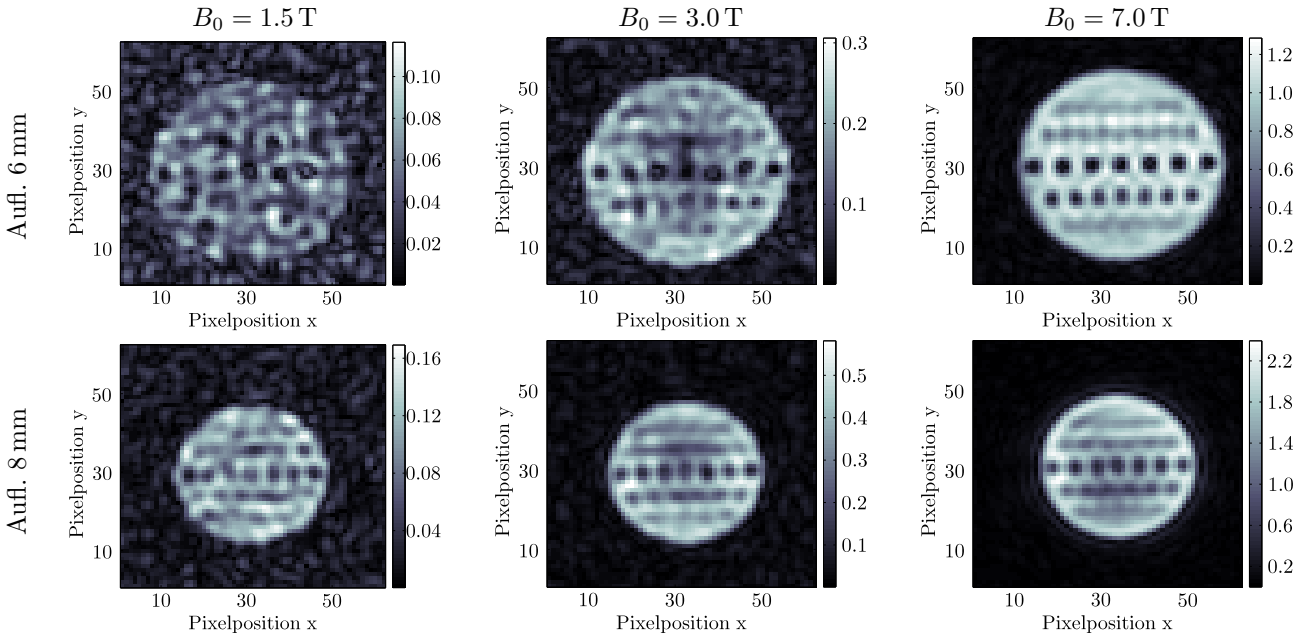


Abbildung 11.3: ^{23}Na-TQF Aufnahmen des *Auflösungsphantoms* bei verschiedenen Stärken des Grundfeldes B_0 ($B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$, $3\,\mathrm{T}$ und $7\,\mathrm{T}$) und bei verschiedenen Auflösungen (6 mm und 8 mm). Verwendet wurde eine dichteangepaßte, 3D-radiale Abtastung des k-Raums. Meßparameter: Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, TR = 100 ms, TE = $\tau_1 = 10\,\mathrm{ms}$, $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$, Pulsbreite $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$, Flipwinkel $\theta = 90°$. 3000 Projektionen, Auflösung wie angegeben, $\mathrm{T_{RO}} = 13.33\,\mathrm{ms}$, $\mathrm{T_{acq}} = 30\,\mathrm{min}$. Das *field of view* wurde so gewählt, daß das Nyquist-Kriterium gerade exakt erfüllt ist: FOV = $186\times 186\times 186\,\mathrm{mm}^3$(6 mm Aufl. isotrop), FOV = $249\times 249\times 249\,\mathrm{mm}^3$(8 mm Aufl. isotrop) auf $62\times 62\times 31$ Bildpunkte interpoliert.

chung des Rauschens aus Differenzbildern abschätzt [NEM01]. Für die Korrektur mit der WSQ- und LGS2Z-Methode wurden zwei Bilder mit doppelt so vielen Mittlungen ($n_{\mathsf{av}} = 12$ statt $n_{\mathsf{av}} = 6$) aufgenommen. Damit wird ein Vergleich einfacher, weil die beiden letztgenannten Verfahren dann eine gleich lange Meßzeit wie die LGS-Methode benötigen. Im Ergebnis ist das Singal-zu-Rausch-Verhältnis bei der WSQ-Methode und der LGS2Z-Methode etwa gleich und – je nach vorliegender B_0-Inhomogenität – 10 bis 30% höher als bei der LGS-Methode. Diese Aussagen gelten allerdings – wie im vorliegenden Fall – nur für nicht zu große B_0-Inhomogenität ($\Omega \ll (3\tau_2)^{-1}$). Konkret gemessen wurden für das SNR in einer von B_0-Inhomogenität betroffenen Schicht die Werte 83 ± 4 (in einem nicht korrigierten TQF-Bild), 70 ± 4 (korrigiert mit LGS-Methode), 88 ± 4 (korrigiert mit WSQ-Methode) und 87 ± 4 (korrigiert mit LGS2Z-Methode) – die hohen SNR-Werte erklären sich dabei durch die Hamming-Filterung sowie durch die hohe Natrium-Konzentration von $c(\mathsf{Na}^+) = 1\,\mathsf{M}$ im benutzen *Flaschenphantom 1*.

11.3 Signalstärke des TQF-Signals

Das TQF-Signal ist noch einmal um etwa einen Faktor 7 bis 10 schwächer als das ohnehin schon schwache ^{23}Na-FID-Signal (Abb. 8.12). Deshalb ist es hier besonders vorteilhaft, bei hohen Grundfeldstärken zu messen. Abbildung 11.3 zeigt Messungen mit dem *Auflösungsphantom* bei verschiedenen Werten von B_0 und mit verschiedenen Auflösungen. Die Akquisitionszeit betrug jeweils 30 min, wobei N_{Pr} so gewählt wurde, daß bei einer Auflösung von 6 mm und bei

B_0 [T]	SNR bei Auflösung 6 mm		SNR bei Auflösung 8 mm	
1.5	3.7		7.0	
		×2.3		*×2.2*
3	8.5		15.5	
		×3.4		*×2.9*
7	28.9		43.5	

Tabelle 11.1: SNR-Werte der TQF-Bilder aus Abbildung 11.3 gemessen mit dem *Auflösungsphantom* bei verschiedenen Grundfeldstärken und verschiedener Auflösung. In Kursivschrift ist das Verhältnis zwischen den SNR-Werten bei verschiedenen Feldstärken angegeben. Weitere Meßparameter finden sich im Text zu Abbildung 11.3.

τ_I [ms]	$R_{\text{sup}}^{(0)}$ [ms^{-1}]	r_0	r_0'	SNR^{IR} (exp.)	$\text{SNR}^{\text{IR}}/\text{SNR}^{\text{TQ}}$ (exp.)	$\text{SNR}^{\text{IR}}/\text{SNR}^{\text{TQ}}$ (theor.)
18.7	0.036	0.92	3.57	1.5 ± 0.3	0.18 ± 0.03	0.27
24.9	0.024	1.38	2.43	10 ± 1	1.2 ± 0.2	0.91
31.2	0.017	1.94	1.67	14 ± 1	1.6 ± 0.2	1.85
38.1	0.010	3.33	0.99	24 ± 2	2.8 ± 0.4	2.68

Tabelle 11.2: Vergleich des mit dem *Auflösungsphantom* gemessenen SNR-Verhältnisses zwischen IR- und TQF-Sequenz mit der theoretischen Vorhersage bei verschiedenen Inversionszeiten τ_I. $R_{\text{sup}}^{(0)}$ wurde aus der Inversionszeit über Gleichung (7.1.17) interpoliert. r_0 gibt das Verhältnis zwischen $R_{\text{sup}}^{(0)}$ und $R_{\text{eff}}^{(0)}$ an. Für das *Auflösungsphantom* wurde $R_{\text{eff}}^{(0)} = 0.033\,\text{ms}^{-1}$ gefittet (Kap. 8.4). Bilder mit der IR-Sequenz wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: TR= 100 ms, TE= 0.51 ms, $\tau_p = 0.5$ ms, $\tau_{p\pi} = 1$ ms, $\theta = 90°$, $\text{T}_{\text{acq}} = 30$ min, $B_0 = 3$ T. 3000 Projektionen, Auflösung $6\times 6\times 6\,\text{mm}^3$, $\text{T}_{\text{RO}} = 12.5$ ms, $\text{T}_{\text{acq}} = 5$ min. FOV $= 186\times 186\times 186\,\text{mm}^3$ auf $62 \times 62 \times 31$ Bildpunkte interpoliert. Daraus wurden mit der *ROI-Methode* SNR-Werte ermittelt, indem eine ROI in das Phantom, eine andere in den Bereich des Rauschens gelegt wurde. Für das TQF-Bild wurde ein SNR-Wert von 8.5 (siehe Tabelle 11.1) verwendet. Das experimentell ermittelte Verhältnis der Werte wird mit $\text{SNR}^{\text{IR}}/\text{SNR}^{\text{TQ}}$ (exp.) bezeichnet. r_0' wurde für jeden Wert von $R_{\text{sup}}^{(0)}$ aus Gleichung 8.2.3 und mit TR = 100 ms berechnet. Die theoretische Vorhersage ($\text{SNR}^{\text{IR}}/\text{SNR}^{\text{TQ}}$ (theor.)) wurde mit den Gleichungen (8.2.4) und (8.2.6) ermittelt und kann aus Abbildung 8.12 abgelesen werden (die entsprechenden Punkte für $\tau_I = 24.9$ ms und $\tau_I = 38.1$ ms finden sich in die Abbildung eingetragen). Dazu wurden für $R_1^{(1)}$ und $R_2^{(1)}$ die Werte aus Tabelle 8.4 für ein 5%iges Agarosegel herangezogen, aus denen ein Wert von $r_1 = 0.188$ resultiert.

genauer Erfüllung des Nyquist-Kriteriums ein *field of view* gewählt werden konnte, mit dem das Phantom gerade abgedeckt wird. Für Messungen mit einer Auflösung von 8 mm kann also N_{Pr} auch kleiner gewählt, und damit die Meßzeit deutlich verkürzt werden, ohne eine Unterabtastung des k-Raums in Kauf nehmen zu müssen. Da sich eine Unterabtastung bis zu einer gewissen Grade nur geringfügig auf die Bildqualität niederschlägt [Nag09a], kann auch die Meßdauer bei 6 mm-Auflösung durch Verringerung von N_{Pr} weiter reduziert werden, allerdings sinkt gleichzeitig das erzielte SNR. Aus Abbildung 11.3 wurden mit der *ROI-Methode* SNR-Werte ermittelt, indem jeweils eine ROI in das Phantom (in den Bereich der kleinen Stäbe, die kaum aufgelöst sind) und eine weitere ROI in den Bereich des Rauschen gelegt wurden (Tabelle 11.1). Wie erwartet (siehe Kapitel 2.4) steigt das SNR etwa linear mit der Grundfeldstärke, zwischen 3 T und 7 T leicht überproportional. Eine zu berücksichtigende Fehlerquelle sind dabei mögliche Auslöschungsartefakte aufgrund von B_0-Inhomogenität, da das *Auflösungsphantom* nicht perfekt geschimmt werden kann. In Abbildung 11.3 sind solche Signalabschwächungen etwa in den Bildern bei 3 T und 6 mm-Auflösung oder bei 7 T und 8 mm-Auflösung zu erahnen. Grob kann man vielleicht sagen, daß sich unter *in vivo*-Konzentrationsverhältnissen bei $B_0 = 3$ T TQF-Bilder mit einer Auflösung bis etwa $(8\,\text{mm})^3$, bei $B_0 = 7$ T TQF-Bilder mit einer Auflösung bis etwa $(6\,\text{mm})^3$ in einer noch akzeptabler Meßzeit von unter 20 min erreichen lassen. TQF-Bildgebung bei $B_0 = 1.5$ T erscheint hingegen nicht lohnenswert, da für einen noch hinnehmbaren SNR-Wert sehr große Voxel ($> (8\,\text{mm})^3$) gewählt werden müssen.

In Kapitel 8.2.2 wurde eine theoretische Vorhersage für die Signalstärke des TQF-Signals im Vergleich zum IR-Signal hergeleitet, die nun mit experimentellen Daten verglichen werden soll. Dazu wurden bei $B_0 = 3$ T IR-Bilder des *Auflösungsphantoms* bei verschiedenen Inversionszeiten τ_I mit einer Auflösung von $(6\,\text{mm})^3$ erstellt. Weitere Meßparameter sind in der Beschriftung von Tabelle 11.2 angegeben. Interpoliert mit Gleichung (7.1.17) würde sich mit einer longitudinalen Relaxationsrate von $R_{\text{eff}}^{(0)} = 21.0$ ms und bei TR = 100 ms eine Totalauslöschung des IR-Signals bei einer Inversionszeit von $\tau_I = 21$ ms ergeben. Bei der Berechnung der entsprechenden Werte von r_0 und r_0' zu den jeweiligen eingestellten Inversionszeiten muß ebenfalls die endliche Repetitionszeit berücksichtigt werden. Mit der ROI-Methode wurden aus den gemessenen IR-Bildern SNR-Werte ermittelt und zum entsprechenden Wert des TQF-Bildes in Verhältnis gesetzt (Tabelle 11.2). Das theoretisch vorhergesagte SNR-Verhältnis der beiden Sequenzen kann aus Abbildung 8.12 abgelesen bzw. mit den Gleichungen (8.2.2) und (8.2.6) berechnet werden. Es zeigt sich, daß die theoretisch vorhergesagten mit den experimentell ermittelten Werten relativ gut übereinstimmen. Bei der gesamten Betrachtung darf allerdings nicht vergessen werden, daß ein TQF-Bild bei sonst gleichen Meßparametern aufgrund des benötigten *Phase Cyclings* eine sechs Mal so lange Meßzeit in Anspruch nimmt wie ein IR-Bild. Für weitere Überlegungen sei ansonsten auf den Diskussionsteil verwiesen.

11.4 TQF-*in vivo*-Bildgebung

In diesem Kapitel werden *in vivo*-Messungen von zwei gesunden Probanden – im folgenden durch Proband 1 und Proband 2 bezeichnet – bei $B_0 = 7$ T vorgestellt. Zu Beginn jeder Messung mußte nach der in Kapitel 7.2 beschriebe-

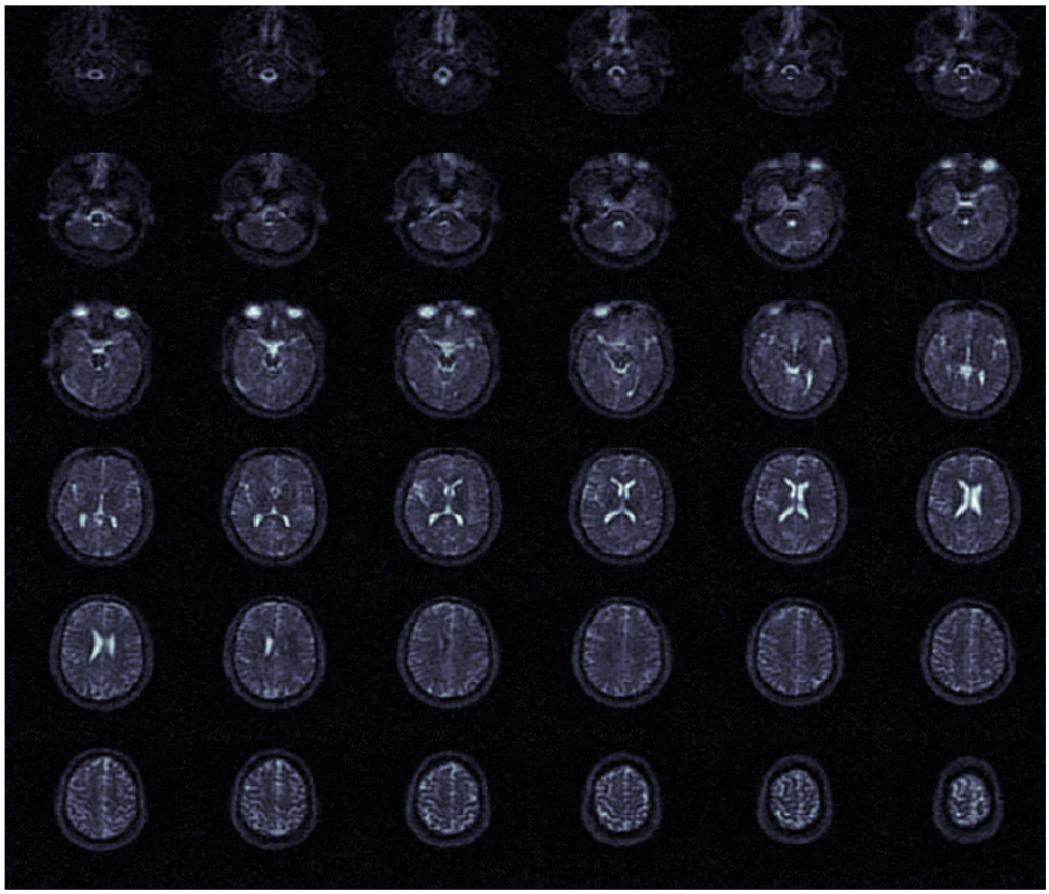
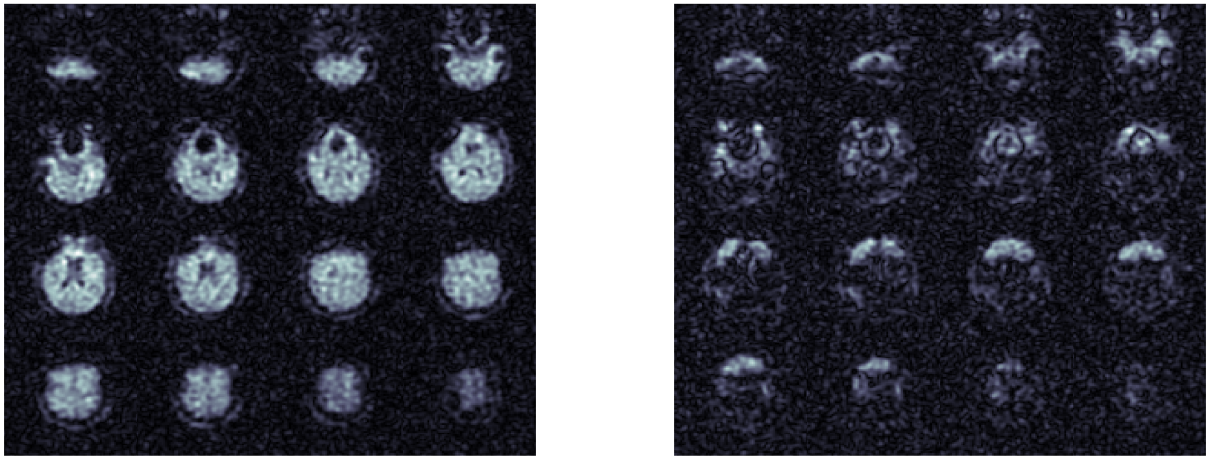


Abbildung 11.4: ^{23}Na-spindichtegewichtete Transversal-Aufnahmen vom Kopf von Proband 1. Verwendet wurde eine dichteangepaßte, 3D-radiale Abtastung des k-Raums. Meßparameter: TR = 120 ms, TE = 0.3 ms, Pulsbreite $\tau_p = 0.5$ ms, Flipwinkel $\theta = 90°$, $B_0 = 7$ T. 5000 Projektionen, Auflösung $4\times 4\times 4\,\mathrm{mm}^3$, $T_{RO} = 10$ ms, $T_{acq} = 10$ min. FOV = $268\times 268\times 268\,\mathrm{mm}^3$ auf $144 \times 144 \times 68$ Bildpunkte interpoliert.



a) TQF, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ **b)** TQF, $\alpha_1/\alpha_2 = 120°/120°$

Abbildung 11.5: ^{23}Na-TQF Transversal-Aufnahmen vom Kopf von Proband 1 bei Wahl von verschiedenen Startphasen α_1/α_2. Verwendet wurde eine dichteangepaßte, 3D-radiale Abtastung des k-Raums. Meßparameter: TR = 141 ms, TE = $\tau_1 = 10$ ms, Pulsbreite $\tau_p = 1.4$ ms, Flipwinkel $\theta = 90°$, $B_0 = 7$ T. 2000 Projektionen, Auflösung $7\times 7\times 7\,\mathrm{mm}^3$, $T_{RO} = 13.33$ ms, $T_{acq} = 28$ min. FOV = $259\times 259\times 259\,\mathrm{mm}^3$ auf $178 \times 178 \times 74$ Bildpunkte interpoliert.

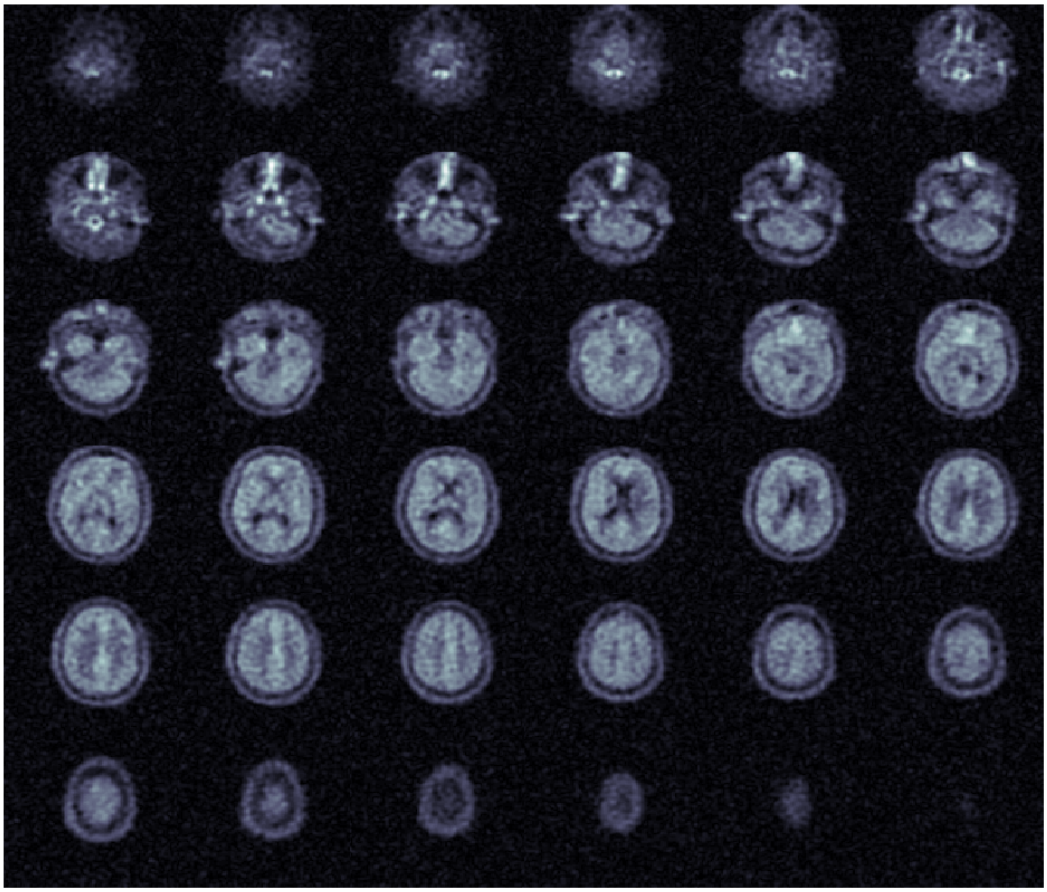
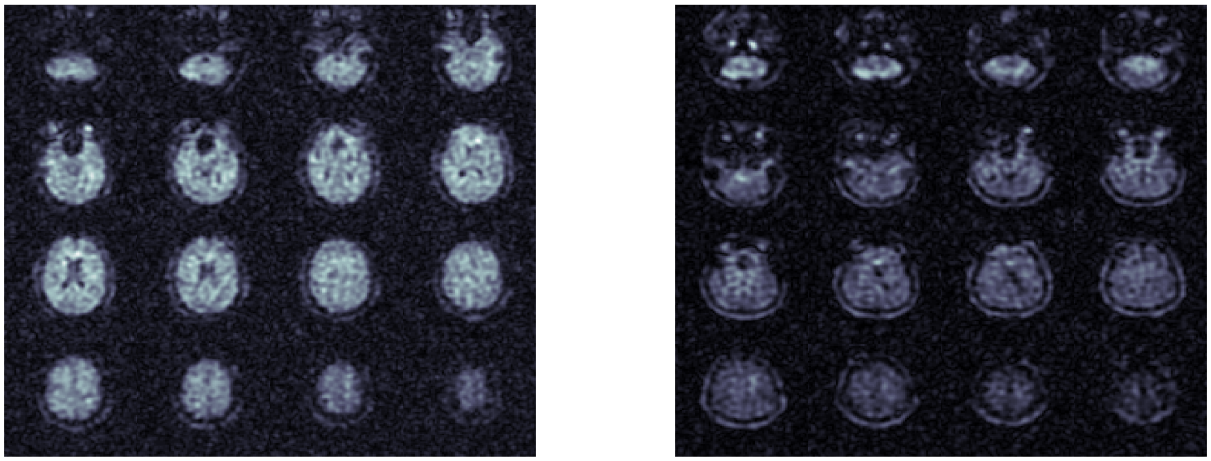


Abbildung 11.6: ^{23}Na-*Inversion-Recovery* Transversal-Aufnahmen vom Kopf von Proband 1. Verwendet wurde eine dichteangepaßte, 3D-radiale Abtastung des k-Raums. Meßparameter: TR = 185 ms, TE = 0.75 ms, Inversionszeit τ_I = 42 ms, Pulsbreiten τ_p = 1.4 ms, $\tau_{p\pi}$ = 1.6 ms, Flipwinkel $\theta = 90°$, $\theta_1 = 180°$, B_0 = 7 T. 3200 Projektionen, Auflösung 5.5× 5.5× 5.5 mm^3, T_{RO} = 10 ms, T_{acq} = 10 min. FOV = 275× 275× 275 mm^3 auf 100 × 100 × 50 Bildpunkte interpoliert.



a) TQF korrigiert (Proband 1) **b)** TQF, $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ (Proband 2)

Abbildung 11.7: a) ^{23}Na-TQF Aufnahmen vom Kopf von Proband 1, die mit den Daten aus den Abbildungen 11.5a und 11.5b und mit Gleichung (9.3.4) auf B_0-Inhomogenitäts-Artefakte korrigiert wurden. **b)** ^{23}Na-TQF Aufnahmen vom Kopf von Proband 2. Verwendet wurde eine dichteangepaßte, 3D-radiale Abtastung des k-Raums. Meßparameter: Startphasen $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$, TR = 136 ms, TE = τ_1 = 4 ms, Pulsbreite τ_p = 1.4 ms, Flipwinkel $\theta = 90°$, B_0 = 7 T. 2000 Projektionen, Auflösung 7.5× 7.5× 7.5 mm^3, T_{RO} = 13.33 ms. FOV = 263× 263× 263 mm^3 auf 140 × 140 × 70 Bildpunkte interpoliert.

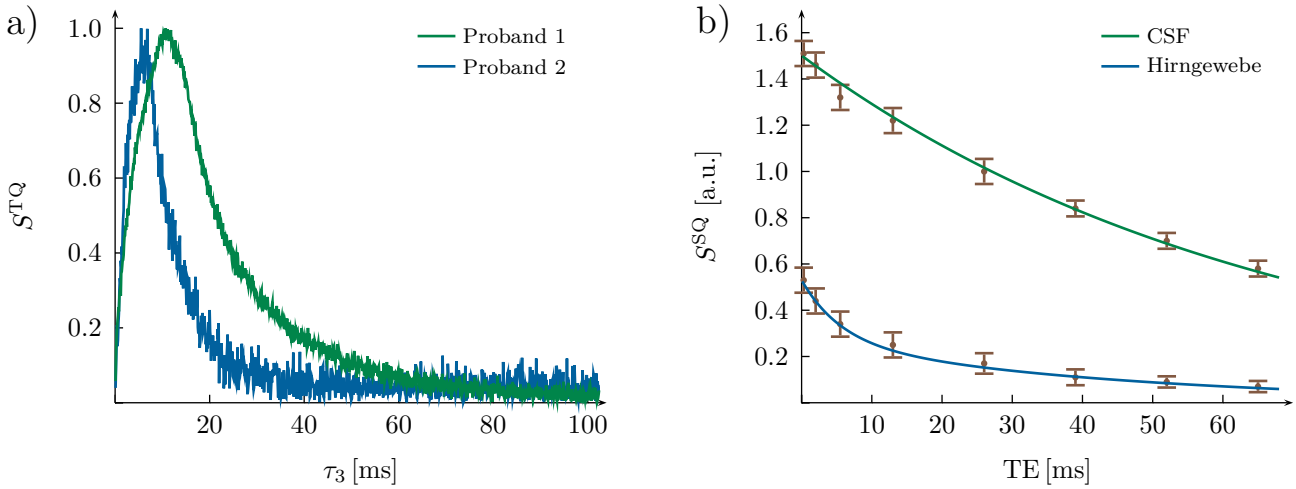


Abbildung 11.8: a) TQF-Signal spektroskopisch aufgenommen vom Kopf von Proband 1 und Proband 2. Signale jeweils auf 1 normiert. Meßparameter: $\tau_1 = 4\,\text{ms}$ (Proband 1), $\tau_1 = 10\,\text{ms}$ (Proband 2), $\tau_2 = 50\,\mu\text{s}$, Pulslängen $\tau_p = 0.5\,\text{ms}$, Flipwinkel $\theta = 90°$. $F_{\tau_3} = 10^4\,\text{Hz}$, $B_0 = 7\,\text{T}$. **b)** ^{23}Na-Signal als Funktion der Echozeit TE für cerebrospinale Flüssigkeit (CSF) und Hirngewebe bei Proband 1. Zur Ermittlung der Werte wurden ROIs über die jeweiligen Bereiche gelegt. Fitmodell für CSF $c\,e^{-R_1 t}$, für Hirngewebe $c\,(e^{-R_1 t} + e^{-R_2 t})$.

nen Methode die Referenzspannung zur Kalibration des Flipwinkels ermittelt werden, die bei 7 T für Probanden mit der verwendeten Spule recht hohe Werte (zwischen 320 V und 370 V) annahm. Für TQF-Messungen ist außerdem der optimale Wert für die Präparationszeit τ_1 zu bestimmen. Abbildung 11.8a zeigt dazu spektroskopische Akquisitionen des TQF-Signals $f_{31}^{(1)}(\tau_3)$ über den gesamten Kopf der Probanden 1 und 2, die sich deutlich voneinander unterscheiden. Während sich für Proband 1 ein optimaler Wert von $\tau_1^{(\text{opt})} = 10\,\text{ms}$ ergibt, ist es bei Proband 2 nur $\tau_1^{(\text{opt})} = 4\,\text{ms}$. Bei einem solchen Unterschied stellt sich natürlich die Frage, ob daran nicht störhafte Einflüsse beteiligt sind, denkbar wären etwa Kohärenztransfer-Echos, zumal auch der Signalverlauf bei Proband 1 zwischendurch etwas „abgeknickt" erscheint. Auch unterschiedliche Füllfaktoren der Spule könnten eine Rolle spielen. Jedenfalls wurden die ermittelten Werte für $\tau_1^{(\text{opt})}$ in den Messungen erst einmal verwendet.

Abbildung 11.4 zeigt Natriumbilder vom Kopf von Proband 1. Bei den gewählten Parametern – lange Repetitionszeit TR und kurze Echozeit TE (siehe Bildunterschrift) – wird eine Spindichtewichtung erreicht, und die Signalintensität korreliert direkt mit der Natriumkonzentration im jeweiligen Bildbereich. Im Vergleich zum Hirngewebe weisen die Glaskörper der Augen sowie die Liquorflüssigkeit in den Ventrikeln (*Cerebrospinal fluid*, CSF) eine besonders hohe Natriumkonzentration auf. Mit der ROI-Methode wurden SNR-Werte von 26.4 (CSF) bzw. $8 - 11$ (Hirngewebe) gemessen. Absolute Werte lassen sich durch den Vergleich mit Referenzphantomen bestimmen, in [Nag09a] wurden $c = 36\,\text{mM} \pm 4\,\text{mM}$ (Hirngewebe) bzw. $c = 109\,\text{mM} \pm 4\,\text{mM}$ (CSF) ermittelt. Durch Verringerung von TR bzw. Erhöhung von TE lassen sich auch T1-gewichtete bzw. T2-gewichtete Natrium-Kontraste erzielen. Weitere Natriumbilder vom Kopf von Proband 1 wurden bei verschiedenen Echozeiten aufgenommen und daraus die Signalintensität in Hirngewebe und in cerebrospinaler Flüssigkeit bestimmt (Abb. 11.8). In CSF ist ein monoexponentielles Relaxationsmodell zu erwarten (Kap. 5.1), Fits ergaben $R_1^{(1)} = R_2^{(1)} = 0.015\,\text{ms}^{-1} \pm 0.002\,\text{ms}^{-1}$. Mit einem biexponentiellen Fitmodell erhielt man für die transversalen Relaxationsraten in Hirngewebe $R_1^{(1)} = 0.26\,\text{ms}^{-1} \pm 0.08\,\text{ms}^{-1}$ und $R_2^{(1)} = 0.031\,\text{ms}^{-1} \pm 0.009\,\text{ms}^{-1}$, was einem Wert von $r_1 = 0.12 \pm 0.05$ entspricht. Da die Fehlermargen der biexponentiellen Fits relativ groß waren, ist auch der ermittelten Wert für r_1 nicht sehr genau.

In Abbildung 11.6 sind Messungen des Kopfes von Proband 1 mit der *Inversion-Recovery*-Sequenz bei $B_0 = 7\,\text{T}$ wiedergegeben. Eine gute Unterdrückung der Liquor-Flüssigkeit wird dabei mit einer Inversionszeit von $\tau_I = 42\,\text{ms}$ erreicht. Dieser Wert berechnet sich aus Messungen der effektiven longitudinalen Relaxationsrate zu $R_{\text{eff}}^{(0)} = 0.0156\,\text{ms}^{-1} \pm 0.0005\,\text{ms}^{-1}$ [Nag10]. Mit der oben bestimmten transversalen Relaxationsrate und der Erwartung, daß in Flüssigkeit longitudinale und transversale Relaxationsraten gleich sind (Kap. 5.1), ergibt sich gute Übereinstimmung. Wenn bei einer Repetitionszeit von $\text{TR} = 185\,\text{ms}$ Signal von Kernen, die mit $R_{\text{sup}}^{(0)} = 0.0156\,\text{ms}^{-1}$ relaxieren, unterdrückt wird, entspricht dies mit Gleichung $(8.2.3)$ einem Wert von $r_0' = 2.9 \pm 0.1$. Für eine longitudinale Relaxationsrate in Hirngewebe von $R_{\text{eff}}^{(0)} = 0.0263\,\text{ms}^{-1} \pm 0.0005\,\text{ms}^{-1}$ [Nag10] ergibt sich ein Verhältnis von $r_0 \simeq 1.69 \pm 0.04$. Neben dem CSF-Signal von den Ventrikeln ist in den IR-Aufnahmen Signal von den Glaskörpern der Augen gut unterdrückt. Das SNR lag zwischen 7 und 11. In Regionen, die einen besonders hohen Wert von r_0 auf-

weisen, ist ein starkes IR-Signal zu erwarten. Allerdings zeigt sich auch in Bereichen wie etwa der Nasenscheidewand, in denen B_0-Inhomogenität auftritt, das IR-Signal verstärkt.

Abbildung 11.5a gibt TQF-Messungen des Kopfes von Proband 1 wieder. Wie bei den IR-Bildern wird das CSF-Signal und Signal von den Glaskörpern der Augen unterdrückt. Es zeigen sich allerdings auch Auslöschungen aufgrund von B_0-Inhomogenität, was durch Vergleich mit dem komplementären Bild, das die fehlende Information ergänzt, sichtbar wird (Abb. 11.5b). Ein mit Gleichung $(9.3.4)$ berechnetes, korrigiertes TQF-Bild ist in Abbildung 11.7a dargestellt, das SNR betrug hier zwischen 5 und 9. Da bei Proband 1 nach Abb. 11.8a eine recht großer Wert von $\tau_1 = 10\,\text{ms}$ eingestellt wurde, konnte während des Präparationsintervalls mehr relative Phase zwischen den Signalkomponenten aufakkumuliert werden, als etwa im Vergleich zu Proband 2 mit $\tau_1 = 4\,\text{ms}$. In der Tat zeigen TQF-Bilder von Proband 2 geringere Auslöschungsartefakte (Abb. 11.7b).

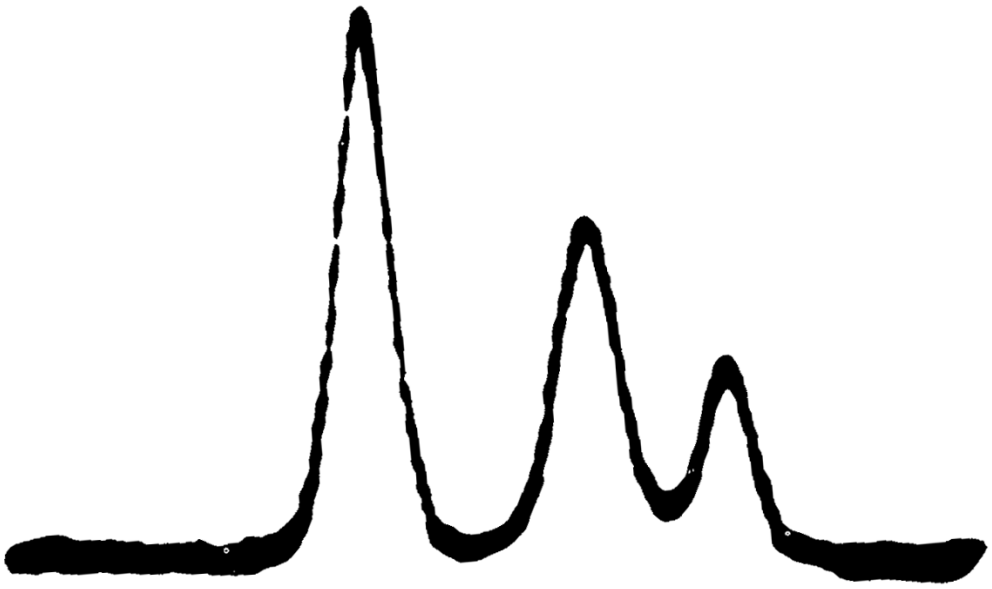
Mit den ermittelten Werten für r_0, r_0' (TR $= 185\,\text{ms}$) und r_1 in Hirngewebe wurde über die in Kapitel 8.2.2 beschriebenene Methode ein (theoretisches) SNR-Verhältnis zwischen dem IR- und dem TQF-Signal von 1.4 ± 0.3 berechnet. Für TR $= 100\,\text{ms}$ erhielte man ein Verhältnis von 0.9 ± 0.2, bei TR $= 300\,\text{ms}$ ein Verhältnis von 1.5 ± 0.3. Diese Werte sind zunächst wiederum nur bei einer im Vergleich zur IR-Sequenz theoretisch sechs Mal so langen Meßzeit der TQF-Sequenz und bei sonst gleichen Meßparametern gültig (siehe Kapitel 11.3). In der Praxis läßt sich jedoch bei *in vivo*-Messungen nun mit der IR-Sequenz in einer klinisch akzeptablen Meßzeit eine wesentlich größere Anzahl von Projektionen aufnehmen (und damit eine höhere Auflösung erzielen) als mit der TQF-Sequenz, bei der zusätzlich ein *Phase Cycling* durchgeführt werden muß. Daher ist ein quantitativer, theoretischer Vergleich der Signalausbeuten beider Sequenzen unter realen Bedingungen (d.h. begrenzter Meßzeit) schwerer. Wenn jedoch angenommen wird, daß das SNR proportional zur Wurzel der Meßzeit anwächst, ergibt sich bei gleicher Auflösung und gleicher Meßdauer ein theoretisches SNR-Verhältnis von $1.4 \cdot \sqrt{6} = 3.4$ zwischen IR- und TQF-Sequenz (wiederum für TR $= 185\,\text{ms}$). Für TR $= 100\,\text{ms}$ ergäbe sich nach dieser Vorhersage immer noch $0.9 \cdot \sqrt{6} = 2.2$ mal mehr SNR, und bei TR $= 300\,\text{ms}$ $1.6 \cdot \sqrt{6} = 3.8$ mal mehr SNR für die *Inversion-Recovery*-Sequenz.

Teil IV

Diskussion der Ergebnisse

I remember, in the winter of our first experiments, just seven years ago, looking on snow with new eyes. There the snow lay around my doorstep - great heaps of protons quietly precessing in the earth's magnetic field. To see the world for a moment as something rich and strange is the private reward of many a discovery. But I am afraid it has little bearing on the sober question we must, as physicists, ask ourselves: What can we learn from all this about the structure of matter? [Pur52].

Edward M. Purcell



Die umseitige Abbildung ist entnommen aus [Pur52] (©1952, The Nobel Foundation, mit freundlicher Genehmigung des Verlags) und zeigt eines der ersten NMR-Spektren von Ethanol.

12 Diskussion

12.1 Eigenschaften des TQF-Signals . . . 117
12.2 Vergleich der Verfahren zur Korrektur von Inhomogenitäten des Grundmagnetfeldes . . . 118
12.3 Korrektur bei doppelquantengefilterten Messungen . . . 119
12.4 Herausforderungen bei der TQF-Bildgebung . . . 120
12.5 Vergleich zwischen IR- und TQF-Sequenz . . . 120
12.6 Vergleich zwischen TQF- und irTQF-Sequenz . . . 121
12.7 Bestimmung von Relaxationsraten . . . 123
12.8 Kohärenztransfer-Echos . . . 123

Es folgt eine Diskussion und Bewertung der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse.

12.1 Eigenschaften des TQF-Signals

Die große Herausforderung der ^{23}Na-MRT ist das im Vergleich zur Protonen-MRT um vier Größenordnungen schwächere *in vivo*-Signal. Zum einen geht hierbei das kleinere gyromagnetische Verhältnis ein (Kap. 2.4), zum anderen die im Vergleich zur ^{1}H- sehr viel geringere Natrium-Konzentration im menschlichen Körper. Auf der anderen Seite spielt Natrium in vielen physiologischen Prozessen eine Schlüsselrolle und gibt immerhin (nach ^{1}H) noch das zweitstärkste *in vivo*-NMR-Signal. Von besonderem diagnostischem Interesse ist das Signal von Natrium-Ionen, die in ihrer Beweglichkeit durch Wechselwirkung mit makromolekularen Strukturen beispielsweise im intrazellularen Raum eingeschränkt sind. Eine Möglichkeit darüber Information zu gewinnen stellt die tripelquantengefilterte Aufnahme des ^{23}Na-Signals dar. Bei dieser Technik werden sich Effekte zunutzegemacht, die charakteristisch für Kerne mit einem Spin $\mathcal{I} > 1/2$ sind und deren Studium die Arbeit mit dem ^{23}Na-Kern ($\mathcal{I} = 3/2$) gerade aus der Sicht eines Physikers besonders interessant gestaltet. Zunächst einmal ist das TQF-Signal jedoch abhängig vom Verhältnis der transversalen Relaxationsraten noch einmal etwa um einen Faktor 7 bis 10 geringer (Abb. 8.12), weil nur der Teil des gesamten Natrium-Signals genutzt wird, der im Laufe der Sequenz Tripelquantenkohärenzen durchlaufen hat. Um diese Beiträge zu isolieren wird üblicherweise ein *Phase Cycling* verwendet, bei dem mehrere Signale bei geschickter Wahl der Pulsphasen so addiert werden, daß alle nicht gewünschten Signalanteile destruktiv interferieren. Dabei übt die Wahl der Startphasen (hier bezeichnet mit α_1 und α_2) einen entscheidenden Einfluß auf die letztendlich erreichte Signalintensität aus, und zwar insbesondere dann, wenn in der untersuchten Probe eine B_0-Inhomogenität vorherrscht (Kap. 8.1.3).

Generell sind mehrquantengefilterte Signale sensitiv auf Inhomogenitäten im Grundmagnetfeld, wenn sie sich aus mehreren Komponenten von verschiedenen Kohärenzpfaden zusammensetzen, die destruktiv miteinander interferieren können. Ursächlich dafür sind relative Phasen zwischen den Signalkomponenten, die sich in den Relaxationsperioden zwischen den RF-Pulsen aufbauen. Besteht nämlich aufgrund einer B_0-Inhomogenität eine Phase ϕ, dann akkumulieren die verschiedenen im Signal enthaltenen Kohärenzen entsprechend ihrer Ordnung m eine Phase $m\phi$ auf. Durch eine geschickte Wahl der Startphasen lassen sich solche relativen Phasen kompensieren, falls etwa nur aus einem gewissen Bereich der Probe Signal aufgenommen werden soll und dort die vorherrschende B_0-Inhomogenität bekannt ist (Kap. 8.1.4). Problematisch sind vor allem längere Intervalle zwischen den RF-Pulsen, da sich in diesem Fall mehr relative Phase aufbauen kann. Auf der anderen Seite kann und muß zur Aufnahme eines TQF-Signals nur das Evolutionsintervall zwischen zweitem und drittem RF-Puls so kurz wie möglich gewählt werden, wohingegen das Präparationsintervall abhängig von den transversalen Relaxationsraten für eine optimale Signalausbeute nicht beliebig kurz gemacht werden darf (Kap. 8.1.2). Deshalb läßt sich die Anfälligkeit des Signals auf B_0-Inhomogenität nicht ganz vermeiden. Aufgrund des schwachen TQF-Signals ist es vorteilhaft bei hohen Grundmagnetfeldstärken zu messen, da das erreichbare SNR linear mit B_0 ansteigt. Allerdings sinkt mit stärkerem Feld absolut gesehen auch die Feldhomogenität, womit sich die Problematik von destruktiver Interferenz zwischen den Signalkomponenten verschärft. Wird als Größenordnung für die B_0-Inhomogenität 1 ppm angenommen, so entspricht dies bei $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 32\,\mathrm{Hz}$, bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ aber bereits einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 78\,\mathrm{Hz}$.

Die Phasenbeziehungen zwischen den Signalkomponenten können benutzt werden, um einen etwaigen Resonanzoffset in einem Bereich der gemessenen Probe sehr exakt zu bestimmen. Dazu muß bei einer konstante Startphase α_2 ermittelt werden, bei welchem Wert von α_1 das TQF-Signal dort eine Auslöschung zeigt. Auf diese Weise läßt sich, je nachdem wie präzise die Nullstelle gemessen werden kann, noch ein Resonanzoffset von unter einem Hertz feststellen, was genauer ist, als die Resonanzfrequenz an den verwendeten Ganzkörperscannern eingestellt werden kann. Allerdings funktioniert die Methode zur Ermittlung der Resonanzfrequenz nur in Proben, in denen sich Tripelquantenkohärenzen ausbilden können, also beispielsweise nicht in wäßrigen Natrium-Lösungen.

Weiterhin schlägt für das TQF-Signal eine starke Sensitivität auf B_1-Inhomogenitäten zu Buche. Die ausgeprägte Flipwinkelabhängigkeit mit $\sin^5\theta$ führt zu einem raschen Abfall der Signalintensität, wenn der Flipwinkel weit unter $90°$ absinkt (siehe Abbildung 8.10a). Letztendlich läßt sich dies nicht vermeiden, da die Flipwinkelabhängigkeit des TQF-Signals intrinsisch durch die Wigner-Faktoren $d^{(r)}_{mn}(\theta)$ verursacht wird, mit der die Erzeugung von Tripelquantenkohärenzen gewichtet ist (Kap. 8.1.1). Auch durch Variation der Startphasen α_1 und α_2 und damit bei einer anderen Gewichtung der Signalkomponenten erhält man keine Verbesserung zu $\sin^5\theta$ (Kap. 8.1.5). Interessant erscheint daher, daß das mit der WSQ-Methode korrigierte Signal $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr3}}$, bei dem vier TQF-Signale aufaddiert wurden eine, wenn auch nur ganz leicht, günstigere Flipwinkelabhängigkeit zeigt.

12.2 Vergleich der Verfahren zur Korrektur von Inhomogenitäten des Grundmagnetfeldes

Das einfachste und naheliegendste Verfahren zur Korrektur von B_0-Inhomogenitäten ist die Anwendung eines $180°$-Pulses zur Refokussierung von relativen Phasen, die sich zwischen den Signalkomponenten aufakkumuliert haben. Der Vorteil der Methode im Vergleich zu den beiden gleich diskutieren Verfahren ist, daß lediglich eine Aufnahme zur Korrektur benötigt wird, was keine zusätzliche Meßzeit kostet. Das aufgenommene Signal kann direkt verwendet werden und muß nicht mit komplexeren Algorithmen nachbearbeitet werden. Allerdings ist eine hohe Homogenität des B_1-Feldes erforderlich, da die Magnetisierung nicht komplett refokussiert wird, wenn der Flipwinkel des Refokussierungspulses nicht exakt $180°$ beträgt. Außerdem eröffnen sich in einem solchen Fall neue Kohärenzpfade und die Zusammensetzung des TQF-Signals wird wesentlich komplexer, was Korrekturen auf B_1-Inhomogenität erschwert [Han99]. Ein weiteres Problem ist der SAR-Wert, der quadratisch mit der Pulsspannung anwächst. Um innerhalb der vorgegebenen Grenzen zu bleiben, kann es bei Verwendung eines $180°$-Pulses, gerade wenn die Referenzspannung sehr hoch ist, dazu kommen, daß entweder der Puls relativ breit gemacht werden muß, was die Signalausbeute verringert, oder daß eine lange Repetitionszeit TR gewählt werden muß, was die Meßzeit verlängert.

Ohne Applikation eines Refokussierungspulses ist das tripelquantengefilterte ^{23}Na-MR-Signal anfällig auf Inhomogenitäten des Grundmagnetfeldes. Eine sehr einfache Möglichkeit dies zu umgehen wäre die Aufnahme nur einer einzigen der vier Signalkomponenten, was aber das erreichbare SNR sehr stark reduzieren würde. Ansonsten müssen jedoch die Interferenzeffekte zwischen den verschiedenen Signalkomponenten in Abhängigkeit von der Stärke der Inhomogenität berücksichtigt werden. Zwei Korrekturverfahren, die nicht auf einen $180°$-Puls zurückgreifen, wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Bei Verwendung der LGS-Methode [Tan05b] müssen insgesamt vier TQF-Bilder aufgenommen werden. Hinzu kommt eine B_0-Karte, um den Parameter Ω in jedem Voxel der Probe zu ermitteln, was, wenn es durch Berechnung von Phasendifferenzen bei verschiedenen Echozeiten geschieht (siehe Kapitel 7.5), noch einmal zwei Natrium-Bilder erfordert. Die Qualität der Inhomogenitätskorrektur hängt dabei entscheidend von der genauen Kenntnis der relativen Phasen, die sich zwischen den Signalkomponenten ausgebildet haben, ab. In der Praxis stellt es sich jedoch als ziemlich schwierig heraus, die exakten Werte für $\Omega\tau_j$ zu bestimmen, da bei endlichen Pulsbreiten Relaxation während der Anwendung der RF-Pulse durch eine effektive Zeit $\tau_j^{(\mathsf{eff})}$ berücksichtigt werden muß, deren genauer Wert jedoch erst einmal nicht bekannt ist. Nicht alle vier benötigten TQF-Bilder können beim LGS-Verfahren mit der selben Startphase α_2 aufgenommen werden. In diesem Fall wären nämlich die vier Signal-Gleichungen nicht mehr linear unabhängig voneinander und das Gleichungssystem könnte nicht mehr gelöst werden. Folglich werden bei schwacher B_0-Inhomogenität ($\Omega \ll (3\tau_2^{(\mathsf{eff})})^{-1}$), wenn alle Bereiche der Probe einen ähnlich Wert für $\alpha_2^{(\mathsf{opt})}$ (siehe Gleichung $(8.1.33)$) aufweisen, TQF-Bilder mit suboptimaler Signalintensität akquiriert. Im schlechtesten Fall tragen lediglich zwei der vier aufgenommenen Bilder zum korrigierten Bild bei, während die anderen beiden Bilder nur ein sehr schwaches Signal zeigen und im Prinzip überhaupt nicht hätten aufgenommen werden müssen (LGS2Z-Methode).

Im Gegensatz zum LGS-Verfahren werden bei der hier neu vorgeschlagenen WSQ-Methode von vorneherein nur zwei TQF-Bilder zur B_0-Inhomogenitätskorrektur benötigt, womit sich die Gesamtmeßzeit drastisch reduziert. Dieser Vorteil muß abgewogen werden gegen den Nachteil, daß das korrigierte Signal mit der WSQ-Methode nur eine

Abschätzung des tatsächlichen, theoretisch erreichbaren Signals darstellt. Die Güte der Abschätzung, also der Unterschied zwischen $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr1}}$ (Gleichung $(9.3.4)$) und $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr3}}$ (Gleichung $(9.3.9)$) kann durch einen Parameter

$$\chi = S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr1}} / S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr3}} = |\cos(3\alpha_2 + 3\Omega\tau_2)| \tag{12.2.1}$$

quantifiziert werden, der sich im Fall von $\alpha_2 = 120°$ auf $\chi = |\cos(3\Omega\tau_2)|$ reduziert. Je kleiner die B_0-Inhomogenität und die Evolutionszeit τ_2 ausfallen, desto genauer ist die Rekonstruktion des theoretisch erreichbaren TQF-Signals. Wenn Relaxationseffekte während der Einstrahlung der RF-Pulse nicht vernachlässigbar sind, muß wiederum anstatt von τ_2 eine effektive Zeit $\tau_2^{(\mathsf{eff})}$ angesetzt werden, die je nach Länge der Pulse deutlich länger sein kann. Bei den Messungen mit *Flaschenphantom 1* in Kapitel 11.2 trat in der ausgewählten Schicht eine Inhomogenität von Ω bis zu 140 Hz auf, was mit dem in Kapitel 8.5 für eine Pulsbreite von $\tau_p = 0.5$ ms ermittelten Wert von $\tau_2^{(\mathsf{eff})} = 0.56$ ms zu einem Parameter von $\chi = 0.99$ für die Güte der Abschätzung führt, wie auch aus Abbildung 9.3 abgelesen werden kann. In der Tat sind die gemessenen Bilder von $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr1}}$ (Abb. 11.2c) und $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr3}}$ (Abb. 11.2e) praktisch identisch. Das komplementäre Bild $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr2}}$ zu $S^{\mathsf{TQ}}_{\mathsf{corr1}}$ gibt 20% der Maximalintensität (Abb. 11.2e), was ebenfalls konsistent mit Abbildung 9.3 für $\tau_2 = 0.6$ ms ist. Kleine Intensitätsschwankungen, die auch nach der Inhomogenitätskorrektur noch sichtbar sind, lassen sich wohl hauptsächlich auf *Gibbs Ringing*-Artefakte zurückführen, auch *intravoxel dephasing* spielt möglicherweise noch eine Rolle. Nur wenn die Bedingung $3\Omega\tau_2^{(\mathsf{eff})} \ll 1$ nicht erfüllt werden kann, müssen auch mit der WSQ-Methode vier TQF-Bilder zur Korrektur von B_0-Inhomogenitäts-Artefakten aufgenommen werden. Dies kann passieren, wenn die B_0-Inhomogenität groß ist oder wenn, etwa aufgrund von SAR-Beschränkungen die Pulsbreiten τ_p nicht kurz genug gemacht werden können, um $\tau_2^{(\mathsf{eff})} \ll (3\Omega)^{-1}$ zu gewährleisten. Unter diesen Umständen verliert die WSQ-Methode ihren Vorteil einer kürzeren Gesamtmeßdauer verglichen mit dem LGS-Verfahren. Andernfalls kann jedoch die doppelte Anzahl von Mittlungen in der gleichen Akquisitionsdauer durchgeführt und dadurch ein höheres SNR erzielt werden. Mit der WSQ-Methode können beide TQF-Bilder mit einem optimalen Wert für die Startphase α_2 aufgenommen werden, und es ist keine genaue Vorkenntnis über die vorliegende B_0-Inhomogenität erforderlich. Ganz im Gegenteil ist es sogar in diesem Fall eine Art B_0-Karte, die man durch Vergleich der beiden TQF-Bilder erhält. Auch die effektiven Werte $\tau_j^{(\mathsf{eff})}$ für die Abstände zwischen den Pulsen müssen in der WSQ-Methode nicht bekannt sein, was einen wesentlichen Vorteil darstellt. Im Vergleich zur LGS2Z-Methode bietet die WSQ-Methode eine Möglichkeit die Güte der Inhomogenitätskorrektur abzuschätzen (siehe Gleichung $(12.2.1)$).

12.3 Korrektur bei doppelquantengefilterten Messungen

In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus auf der Tripelquantenfilterung des ^{23}Na-Signals, um Signal von in ihrer Beweglichkeit eingeschränkten Natrium-Ionen zu isolieren. Jedoch sollte die vorgestellte WSQ-Methode genauso gut bei doppelquantengefilterten (DQF) Messungen zur Detektion von makroskopischer Anisotropie in biologischen Systemen einsetzbar sein. Ganz analog zum TQF-Signal setzt sich das DQF-Signal aus vier Beiträgen zusammen, die jeweils Kohärenzpfade mit Kohärenzordnungen $m_1/m_2 = -1/-2,\ -1/2,\ 1/-2$ und $1/2$ durchlaufen haben und mittels eines geeigneten *Phase Cyclings* herausgefiltert werden können. Bei Vorhandensein einer B_0-Inhomogenität bilden sich relative Phasen $(m_1\tau_1 + m_2\tau_2)\Omega$ zwischen den Signalkomponenten aus, die bei destruktiver Interferenz zu Signalabschwächungen bzw. -auslöschungen führen. Ein Unterschied zu den Tripelquantenkohärenzen ist, daß sowohl Doppelquantenkohärenzen von Rang 2 (d.h. Beiträge proportional zu $\hat{T}_{2,\pm2}$) als auch von Rang 3 (d.h. Beiträge proportional zu $\hat{T}_{3,\pm2}$) auftreten können, wohingegen Tripelquantenkohärenzen notwendig von Rang 3 sind. Da nur Rang-2-Doppelquantenkohärenzen auf eine makroskopische Anisotropie in der untersuchten Probe hinweisen, müssen sie durch eine geeignete Sequenz, wie etwa die Jeener-Broekart-Sequenz [KH97], von den Rang-3-Doppelquantenkohärenzen getrennt werden.

Das Vorhandensein einer makroskopischen Anisotropie würde sich nach Kapitel 4.4 auch im Single- und im Tripelquantensignal bemerkbar machen, sofern die Pulsbandbreite die Linienaufspaltung übersteigt. In den untersuchten Agarose-Gelen konnten erwarteterweise jedoch keinerlei solcher Effekte beobachtet werden. Versuchsweise wurde, wie in [Roo91a] angegeben, ein Phantom aus Natrium-Dodecylsulfat und n-Decyl-Alkohol hergestellt, in dem lange Kohlenwasserstoffketten für eine anisotrope Umgebung sorgen. Eine Aufspaltung der Linien konnte aber mit den verwendeten Ganzkörper-MR-Scannern ebenfalls nicht detektiert werden, da die RF-Pulse nicht so kurz gemacht werden konnten, daß ihre Bandbreite die vorliegende Quadrupolaufspaltung von ±17 kHz überstrichen hätte. Dafür trat bei diesem Phantom der *Doppelte-Flipwinkel-Effekt* auf, der bei einer Anregung nur des mittleren der drei Übergänge zu einer Halbierung der benötigten Pulsspannung für einen gewünschten Flipwinkel führt [Lev08]. Immerhin ist dies ein Beweis, daß tatsächlich eine Quadrupol-Aufspaltung der Linien in der Probe vorlag, auch wenn sie nicht direkt gemessen werden konnte. Eine interessante Idee erscheint in dieser Hinsicht, eine Anisotropie durch Streckung eines Gelatine-Gels zu erreichen, wobei abhängig vom Streckungsfaktor Quadrupolaufspaltungen im Bereich von lediglich

einigen 100 Hz auftreten [Kuc06]. Allerdings zeichnen sich Schwierigkeiten ab, ein geeignetes Phantom bei den in einem Ganzkörper-Scanner und den verwendeten Spulen vorliegenden Größenverhältnissen herzustellen.

12.4 Herausforderungen bei der TQF-Bildgebung

Die große Herausforderung bei der TQF-Bildgebung mit Ganzkörper-MR-Tomographen besteht darin, eine – letztendlich auch im klinischen Rahmen – noch akzeptable Meßzeit zu gewährleisten. Ein essentielles Problem stellt deshalb das zur Isolierung der Tripelquantenkohärenzen benötigte *Phase Cycling* dar, das die Aufnahme von insgesamt sechs Bildern erfordert, also die Meßzeit bei sonst gleichen Parametern um einen Faktor 6 verlängert. Bei einer radialen k-Raum-Abtastung ist die Verringerung der aufgenommenen Projektionen und damit die Verringerung der – ohne eine zu starke Unterabtastung erreichbaren – Auflösung die einzige Variable, mit der man dies kompensieren kann. Da das TQF-Signal noch einmal etwa um eine Größenordnung schwächer ist als das ohnehin bereits schwache (Einquanten-) Natrium-Signal, muß allerdings so oder so bei TQF-Bildern eine geringere Auflösung in Kauf genommen werden. Eine Verringerung der Repetitionszeit TR ist hingegen zur Verkürzung der Meßzeit oftmals nicht möglich, da gleichzeitig der Flipwinkel abgesenkt werden müßte, um die SAR-Beschränkungen einhalten zu können. Dem steht jedoch die ausgeprägte Flipwinkelabhängigkeit des TQF-Signals mit $\sin^5\theta$ entgegen, die zu einem raschen Abfall der Signalintensität führt, wenn der Flipwinkel weit unter $90°$ abgesenkt wird.

Aufgrund des schwachen TQF-Signals ist es vorteilhaft, die Messungen bei hohen Grundfeldstärken B_0 durchzuführen, um für eine große Startmagnetisierung in der Probe zu sorgen. Indes stiegen bei den verwendeten Meßspulen mit B_0 auch die zur Erzeugung von Transversalmagnetisierung benötigten RF-Pulsspannungen. Für Probandenmessungen bei $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ traten Referenzspannungen von um die 220 V auf, bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ waren es hingegen schon zwischen 320 und 370 V. Um dann noch die SAR-Grenzwerte einhalten zu können, müssen längere Werte für TR und/oder die Pulsbreiten eingestellt werden, was die Meßzeit verlängert bzw. die Signalintensität reduziert. Eine längere Meßzeit kann wiederum nur durch Verringerung der Auflösung aufgefangen werden, so daß die theoretisch denkbare, oder in Phantommessungen erzielte Auflösung, bei *in vivo*-Messungen nicht immer erreicht werden kann, sofern nicht die Meßdauer ausufern soll. In der TQF-Bildgebung bei $B_0 = 3\,\mathrm{T}$ konnte für die Pulsbreiten ein Wert von $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$ gewählt werden, bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ mußte jedoch τ_p auf mehr als 1 ms erhöht werden, um gleichzeitig TR nicht zu sehr anwachsen zu lassen. Insgesamt ließen sich so bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ TQF-Bilder des Kopfes von Probanden mit einer isotropen Auflösung von 7 mm erreichen, allerdings bei Meßzeiten von noch über 20 Minuten, wobei hier sicherlich noch Optimierungspotential gesucht werden muß. Längere RF-Pulse bewirken nicht nur eine Verringerung der Signalintensität aufgrund von Relaxation während der Einstrahlung der Pulse, sondern verstärken zudem auch die Sensitivität des TQF-Signals auf eventuell vorhandene B_0-Inhomogenitäten in der Probe, da zusätzliche relative Phasen zwischen den Signalkomponenten aufakkumuliert werden. Dies betrifft insbesondere das Evolutionsintervall τ_2 zwischen zweitem und drittem Puls, das unter Umständen sehr viel kürzer sein kann als die Pulse selbst.

In den aufgenommenen TQF-Bildern machen sich Signalauslöschungen aufgrund von B_0-Inhomogenität sowohl bei 3 als auch bei 7 T insbesondere bei den Flaschenphantomen bemerkbar (Abb. 11.1b), die sich zum einen aufgrund ihrer unregelmäßig Form gerade bei Kombination mehrerer Flaschen schlechter schimmen lassen, und zum anderen für die optimale Länge des Präparationsintervalls eine recht großen Wert $\tau_1^{(\mathrm{opt})}$ aufweisen, so daß sich viel relative Phase zwischen den Signalkomponenten ausbilden kann. Bei *in vivo*-Aufnahmen war $\tau_1^{(\mathrm{opt})}$ hingegen kleiner und Auslöschungsartefakte spielten vor allem bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ eine Rolle und wenn τ_1 nicht klein genug gewählt werden konnte (Abb. 11.5a, Abb. 11.7b). Zur schnellen Bestimmung des optimalen Wertes für τ_1 wurde vor der Messung spektroskopisch ein (eindimensionales) TQF-Signal $S^{\mathrm{TQ}} \propto f_{31}^{(1)}(\tau_3)$ bei zunächst beliebigem aber plausiblen τ_1 aufgezeichnet. Der Wert von τ_3, bei dem das Signal maximale Intensität erreichte, entsprach dann gerade $\tau_1^{(\mathrm{opt})}$, allerdings gemittelt über die gesamte Probe. Möglicherweise könnte es hier vorteilhafter sein, mittels einer *Single Voxel*-Spektroskopie ein TQF-Signal aufzunehmen, um lokal die optimale Länge des Präparationsintervalls herauszufinden, oder diese gleich aus zuvor gemessenen Werten der Relaxationsraten zu berechnen, damit eine Störung des Signals durch ein Kohärenztransfer-Echo sicher ausgeschlossen werden kann.

12.5 Vergleich zwischen IR- und TQF-Sequenz

Sowohl mit der IR- als auch mit der TQF-Sequenz kann das Signal von Natrium-Ionen unterdrückt werden, die in ihrer Beweglichkeit nicht durch Wechselwirkungen mit makromolekularen Strukutren eingeschränkt sind. Bei der IR-Sequenz muß die Inversionszeit τ_I, also die Zeit zwischen Inversions- und Auslesepuls, dazu entsprechend der

Gleichungen (7.1.16) bzw. (7.1.17) eingestellt werden, um Signal mit einer (longitudinalen) Relaxationsrate von $R_{\mathsf{eff}}^{(0)} = R_{\mathsf{sup}}^{(0)}$ zu unterdrücken. Die IR-Signalstärke ist dann abhängig vom Verhältnis r_0 der in einem Bereich der Probe vorliegenden longitudinalen Relaxationsrate $R_{\mathsf{eff}}^{(0)}$ zur unterdrückten Rate $R_{\mathsf{sup}}^{(0)}$ (Gleichung (8.2.2)). Das Signal ist schwach wenn $r_0 \to 1$ geht und um so stärker, je größer oder kleiner r_0 im Vergleich zu 1 wird (Abb. 8.12). Allerdings kann mit der IR-Sequenz bei endlichen Repetitionszeiten, wenn der Wert von $r_0' = R_{\mathsf{sup}}^{(0)} \cdot \mathrm{TR}$ zu klein wird, Signal von Kernen mit $r_0 < 1$ kaum noch detektiert werden, da bei ihrer verglichen mit $1/R_{\mathsf{sup}}^{(0)}$ bzw. TR langsamen Relaxation zum Ende der Sequenz zu viel longitudinale Magnetisierung verbleibt (Abb. 8.12). Dies stellte jedoch bei der Unterdrückung von Liquor-Bereichen in den *in vivo*-Messungen (bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$) kein Problem dar, da hierbei ein Verhältnis von $r_0 > 1$ auftritt.

Im Gegensatz zur IR-Sequenz ist die Intensität des TQF-Signals abhängig vom Verhältnis $r_1 = R_2^{(1)}/R_1^{(1)}$ der beiden transversalen Relaxationsraten (siehe Gleichung (8.2.6)), und zwar ist das Signal um so stärker, je kleiner dieses Verhältnis wird (Abb. 8.12). r_1 wiederum wird um so kleiner, je größer die Korrelationszeit τ_c der Fluktuationen des EFG-Tensors ist, je stärker also die Natrium-Ionen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind (Abb. 5.3). Insgesamt entsprechen die IR-Bilder somit einem T_1-gewichteten Kontrast, wohingegen TQF-Bilder einen T_2-gewichteten Kontrast ergeben. Mit der TQF-Sequenz wird generell Signal aus Bereichen gemessen, in denen die Korrelationszeit der EFG-Fluktuationen im Bereich der Larmor-Frequenz oder höher liegt ($\tau_c \gtrsim (\nu_0)^{-1}$), es stammt überwiegend aus dem intrazellulären Kompartiment [Ses97, Win01]. Bei der IR-Sequenz wird zunächst nur Signal von Kernen unterdrückt, die mit einer bestimmten (effektiven) longitudinalen Relaxationszeit relaxieren.

Die in Kapitel 8.2.2 durchgeführte Abschätzung der Signalstärken beider Sequenzen im Vergleich zueinander ergab eine recht gute Übereinstimmung mit Phantommessungen (Kap. 11.3). Demzufolge gibt die IR-Sequenz fast immer mehr Signal als die TQF-Sequenz, und das bei sonst gleichen Meßparametern in einem Sechstel der Meßzeit. Andersherum können IR-Bilder bei gleicher Meßzeit mit deutlich höherer Auflösung als TQF-Bilder aufgenommen werden. Nur wenn r_0 sehr nahe bei 1 ist (und wenn für $r_0' \to 1$ auch $r_0 < 1$ gilt) überwiegt das TQF-Signal im Vergleich zum IR-Signal. In Messungen von Köpfen gesunder Probanden ergab sich ein Verhältnis der longitudinalen Relaxationsraten $R_{\mathsf{eff}}^{(0)}$ zwischen Liquorflüssigkeit in den Ventrikeln und Hirngewebe von $r_0 \simeq 1.69$, das Verhältnis der transversalen Relaxationsraten in Hirngewebe betrug etwa r_1 um 0.12. Insgesamt ließen sich damit bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ typischerweise IR-Bilder des Kopfes bei 5.5 mm isotroper Auflösung und mit einem SNR von 7 bis 11 in etwa 10 min Akqusitionsdauer erzielen. Für TQF-Bilder wurde bei gleicher Grundmagnetfeldstärke eine mehr als doppelt so lange Meßzeit benötigt, um bei einer isotropen Auflösung von 7 mm ein SNR von 5 bis 9 zu erreichen. Eine theoretische Berechnung zeigte, daß sich für die Relaxationsparameter des Kopfes bei einer Repetitionszeit von $\mathrm{TR} = 185\,\mathrm{ms}$ und mit gleichen Meßparametern ein SNR-Verhältnis von 3.4 zwischen den beiden Sequenzen ergäbe (siehe Kapitel 11.4). Für kürzere Werte von TR verringert sich dieses Verhältnis entsprechend, wohingegen bei noch längeren Repetitionszeiten sich keine großen Veränderungen mehr ergeben (Abb. 8.12).

In der IR-Sequenz werden durch den $180°$-Puls Nullquantenkohärenzen erzeugt, die bei vorhandener B_0-Inhomogenität keine relativen Phasen aufakkumulieren. Von den anschließend durch den Auslesepuls erzeugten Kohärenzen werden nur solche der Ordnung $+1$ detektiert, so daß sich insgesamt das IR-Signal nicht aus Beiträgen mit unterschiedlichen Phasen zusammen setzt und somit auch anders als das TQF-Signal bei vorhandener B_0-Inhomogenität nur Artefakte in der Bildgebung aufgrund von Verschiebungen in den k-Raum-Trajektorien zeigt aber keine Auslöschungen aufgrund von destruktiver Interferenz der Signalkomponenten.

Ein Charakteristikum des TQF-Signals ist, daß es sein Maximum, im Gegensatz zum FID- und damit auch zum IR-Signal, nicht bei $t = 0$ direkt nach dem letzten RF-Puls sondern erst eine gewisse Zeit später annimmt. Daher ist man in der TQF-Bildgebung im Prinzip nicht ganz so dringend auf Sequenzen angewiesen, die eine möglichst kurze Echozeit TE zur Verfügung stellen, weil sich das Signal sowieso erst nach einer gewissen Zeit aufgebaut hat. Denkbar wäre demnach auch, für die TQF-Bildgebung eine kartesische Abtastung des k-Raums zu verwenden (siehe Abb. 7.1a), die gegenüber einer radialen Abtastung den Vorteil aufweist, daß auf ein *Gridding* der abgetasteten Punkte verzichtet werden kann, was möglicherweise das erzielte SNR verbessern würde. Bei einer asymmetrischen Auslese lassen sich minimale Echozeiten von etwas über einer Millisekunde realisieren, die auch für *in vivo*-TQF-Aufnahmen ausreichen sollten.

12.6 Vergleich zwischen TQF- und irTQF-Sequenz

Die TQF- und die irTQF-Sequenz sind eng miteinander verwandt und unterscheiden sich nur in der Ordnung m_1 der Kohärenz, die nach dem ersten RF-Puls vorliegt, bevor durch den zweiten Puls Tripelquantenkohärenzen ($m_2 = \pm 3$) erzeugt werden. Während in der TQF-Sequenz hier transversale Relaxation erfolgt ($m_1 = \pm 1$), handelt es sich in

der irTQF-Sequenz um longitudinale Relaxation ($m_1 = 0$). Man könnte daher die TQF- zur FID-Sequenz (beide beschreiben eine transversale Relaxation) und die irTQF- zur IR-Sequenz (beide beinhalten longitudinale Relaxation) in Bezug setzen. Zunächst einmal ist es sogar, wenn ein *Phase Cycling* auf Tripelquantenkohärenzen nur auf dem zweiten RF-Puls erfolgt, nicht möglich zwischen den beiden Sequenzen zu unterscheiden. Eine Separation der beiden Signale erfolgt allerdings durch die Wahl des Flipwinkels θ_1 des ersten Pulses sowie durch die Startphase α_2 des zweiten Pulses (Kap. 8.5). Die relevanten Daten hierzu wurden in Tabelle 8.2 zusammengefaßt: Für $\theta_1 = 180°$ und $\alpha_2 = \frac{2n+1}{6}\pi - 3\tau_2\Omega\,(n \in \mathbb{Z})$ wird auf $m_1 = 0$ selektiert, für $\theta_1 = 90°$ und $\alpha_2 = \frac{n\pi}{3} - \tau_2\Omega\,(n \in \mathbb{Z})$ auf $m_1 = \pm 1$. Damit ist die Güte der Separation zwischen TQF- und irTQF-Signal abhängig von der Homogenität sowohl des B_1- als auch des B_0-Feldes.

Letztere Abhängigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Zwar kann die Startphase α_2 auf dem zweiten Puls – anders als der Flipwinkel θ_1 – sehr exakt eingestellt werden, aber bei einer B_0-Inhomogenität Ω treten zusätzliche Phasen $3\tau_2^{(\mathsf{eff})}\Omega$ unkontrolliert hinzu, die den effektiven Wert von α_2 verändern. Da die Evolutionszeit τ_2 üblicherweise kurz gewählt wird, gehen hierbei entscheidend die Pulsbreiten τ_p ein, die über eine effektive Relaxationszeit $\tau_p^{(\mathsf{eff})} = \tau_2^{(\mathsf{eff})} - \tau_2$ mit berücksichtigt werden müssen. In einer Messung mit *Kugelphantom 1* wurde etwa bei einer Pulsbreite von $\tau_p = 0.5\,\mathrm{ms}$ (und bei $\tau_2 = 50\,\mu\mathrm{s}$) ein Wert von $\tau_p^{(\mathsf{eff})} = 0.58\,\mathrm{ms}$ gemessen. Fraglich ist allerdings, warum $\tau_p^{(\mathsf{eff})}$ größer als τ_p ist – eventuell hängt es damit zusammen, daß von den Tripelquantenkohärenzen während der Pulseinstrahlung mehr Phase aufakkumuliert wird, jedoch müßte man für eine bessere Begründung diesen Prozeß noch genauer untersuchen. Durch Einstrahlung von möglichst kurzen RF-Pulsen ist es möglich – selbst mit vorhandener B_0-Inhomogenität – bei einer TQF-Messung Störbeiträge durch das irTQF-Signal zu vermeiden und umgekehrt. Allerdings ist es aufgrund von SAR-Grenzen bei Ganzkörper-Tomographen, gerade bei *in vivo*-Messungen, nicht möglich, die Pulse beliebig kurz zu machen. Daher muß in jedem Fall für eine gute Homogenität des Grundmagnetfeldes gesorgt sein.

Die Beiträge der TQF- und der irTQF-Sequenz zum gemessenen Signal lassen sich am einfachsten im Fourier-Spektrum auftrennen, weil sich dort die Komponenten bei Vorhandensein einer B_0-Inhomogenität Ω entsprechend ihrer Kohärenzordnung verschieben. Für $\Omega > 0$ ist die Vermischung beider Signale gut zu erkennen (Abb. 8.16). Allerdings stellt sich die Frage, warum sich selbst bei $\Omega > 0$ überhaupt Einquantenkohärenzen ausbilden, wenn der Flipwinkel des ersten Pulses $\theta_1 = 180°$ beträgt, oder Nullquantenkohärenzen wenn der Flipwinkel des ersten Pulses $\theta_1 = 90°$ ist, was nach den entsprechenden d-Matrixelementen $d^{(1)}_{00}(\theta_1)$ bzw. $d^{(1)}_{\pm 10}(\theta_1)$ eigentlich unterdrückt sein sollte. Als eine mögliche Ursache könnte man sich vorstellen, daß aufgrund von B_1-Inhomogenität nicht überall in der gemessenen Probe derselbe Flipwinkel erzeugt wird, auch wenn auf den TQF-Bildern etwa der Kugelphantome keine größeren Intensitätsschwankungen erkennbar sind. Eine größere Rolle dürfte zumindest bei den regelmäßig geformten Kugelphantomen die während der relativ langen Präparationszeiten τ_1 ebenfalls stattfindende Relaxation in den Grundzustand darstellen. In Kapitel 8 wurde dieser Effekt bei der Herleitung der Signalgleichungen nicht berücksichtigt. Wie in Kapitel 4.7 erwähnt, muß aber in den Rechnungen vor Anwendung des Relaxations-Superoperators *ad hoc* jeweils ein Term $-\sigma_{\mathsf{eq}} = -\hat{T}_{1,0}$ eingefügt werden. Dieser relaxiert daraufhin in der Zeit t zu $-f^{(0)}_{11}(t)\hat{T}_{1,0} - f^{(0)}_{31}(t)\hat{T}_{3,0}$. Anschließend wird σ_{eq} wieder hinzuaddiert, und man erhält für die zusätzlich zu berücksichtigenden Terme

$$\left(1 - f^{(0)}_{11}(t)\right)\hat{T}_{1,0} - f^{(0)}_{31}(t)\hat{T}_{3,0}. \tag{12.6.1}$$

Der erste Term stellt die Relaxation in den thermischen Grundzustand dar, aus dem zweiten Term können bei einem weiteren Puls wiederum Mehrquantenkohärenzen erzeugt werden. Unabhängig vom Flipwinkel θ_1 auf dem ersten Puls werden so Signalbeiträge mit $m_1 = 0$ produziert, die über Nullquantenkohärenzen gelaufen sind.

Insgesamt zeigte sich das irTQF-Signal bei den untersuchten Agarose-Gelen auch bei optimalen Einstellungen sehr viel schwächer als das TQF-Signal, so daß bei der Untersuchung des TQF-Signals in Kapitel 8.1 selbst bei einem hinzugeschalteten, nicht allzugroßen Resonanzoffset, die Beiträge des irTQF-Signals komplett vernachlässigbar waren. Wenn dies nicht mehr der Fall ist, und aufgrund nicht zu vernachlässigender B_0-Inhomogenität auch keine Separation mehr durch die Wahl von α_2 möglich ist, kann eine Trennung der beiden Signalbeiträge ebenfalls durch Hinzuschalten eines weiteren Kohärenzfilters auf dem ersten Puls (Exorcycle) auf gerade Kohärenzordnungen ($m_1 = 0$) bzw. ungerade Kohärenzordnungen ($m_1 = \pm 1$) erreicht werden (Kap. 7.6.1.2 bzw. 8.3.2). Dadurch verdoppelt sich allerdings die Meßzeit. Andernfalls – bei geringer B_0-Inhomogenität – kann der zusätzliche Exorcycle durch die geschickte Wahl einer Startphase (α_2) ersetzt und die Meßzeit halbiert werden. Man nutzt bei diesem Verfahren aus, daß die Zusammensetzung des gefilterten Signals entscheidend von den für das *Phase Cycling* gewählten Startphasen abhängig ist, weil jede Signalkomponente bei der Filterung abhängig vom durchlaufenen Kohärenzpfad eine unterschiedliche Phase erhält (Gleichung 7.6.6). Nicht zu vergessen ist dabei, daß auch manche Signalkomponenten von den Wigner-d-Matrixelementen eine Phase π in Form eines Vorzeichens erhalten. Leider ist die Vorgehensweise, eine Filterung durch eine geschickte Wahl der Startphasen herbeizuführen, aber nur in begrenztem Umfang, nämlich zur

Trennung von Kohärenzen mit gerader und ungerader Ordnung, also zur Ersetzung eins sonst benötigten Exorcycles möglich. Dagegen funktioniert jedoch keine Trennung von Kohärenzen etwa der Ordnungen ± 1 und ± 3, die jeweils bei identischer Wahl der Startphasen einen maximalen Anteil am Signal hätten (Gleichung $(8.5.3)$).

12.7 Bestimmung von Relaxationsraten

Die Liouville-Gleichung, mit der die elektrische Quadrupolwechselwirkung zwischen dem Kern und der Umgebung und damit letztendlich die Relaxation aus einem angeregten in den Grundzustand beschrieben wird, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen (siehe Gleichung 4.3.4): Einerseits ein Doppelkommutator, der festlegt, welche Anteile der Dichtematrix an der Wechselwirkung beteiligt sind und bis zu welchem Grad die Relaxation multiexponentiell verläuft. Andererseits ein Integral, das – als *Spektrale Dichte* bezeichnet – das Verhältnis zwischen den internen Parametern der Wechselwirkung und den meßbaren Relaxationsraten widergibt. Durch die Bestimmung der Relaxationsraten kann also andersherum auf die eigentlichen, funktionellen Parameter der Wechselwirkung und damit auf die molekulare Umgebung rückgeschlossen werden, in der sich die betreffenden Natrium-Ionen aufhalten. Das Problem hierbei ist jedoch, ein geeignetes Modell zu finden, das die komplexen Phänomene in der Flüssigkeit abbilden kann. Auch durch eine komplett quantenmechanische Beschreibung des Problems ergeben sich noch Änderungen in der Formulierung der Spektralen Dichten (Kap. 4.7). Im einfachsten Fall bei einem semiklassischen Ansatz und mit einer monoexponentiell zerfallenden Korrelation der EFG-Fluktuationen wird die elektrische Quadrupolwechselwirkung in einem Einkompartiment-Modell durch zwei Parameter, die Korrelationszeit τ_c und die Kopplungsstärke ω_Q beschrieben.

Bei den verwendeten Agarosegel-Phantomen konnte mit diesem Modell aus den gemessenen Relaxationsraten plausibel erklärt werden, daß sowohl Korrelationszeit als auch Kopplungsstärke mit höherer Agarose-Konzentration ansteigen (Kap. 8.4). Allerdings konnte die Gültigkeit des Einkompartiment-Modells für ein Agarose-Gel nicht mit letzter Sicherheit verifiziert werden, da hierzu eine Messung sowohl der transversalen als auch der longitudinalen Relaxationsraten nötig gewesen wären, um alle Werte auf ihre Konsistenz mit dem Modell zu überprüfen. Bei den Fits der longitudinalen Raten waren dazu aufgrund des schwachen irTQF-Signals die Fehler der ermittelten Werte zu groß. Mit der IR-Sequenz läßt sich hingegen gut eine effektive longitudinale Relaxationsrate bestimmen, weil dabei nur der Nulldurchgang des Signals ermittelt werden muß, was sehr viel genauer möglich ist als ein biexponentieller Fit an das Signal. Dennoch beweist das wenn auch schwache so doch nicht verschwindende irTQF-Signal eindeutig den biexponentiellen Charakter der longitudinale Relaxation. Für die Anwendung der IR-Sequenz zur Unterdrückung etwa des Natrium-Signals in Flüssigkeit reicht nichtdestotrotz die Kenntnis der effektiven longitudinalen Relaxationsrate aus. Transversale Relaxationsraten ließen sich mit dem ausreichend starken TQF-Signal vergleichsweise genau bestimmen. Der Vorteil gegenüber dem FID-Signal besteht, was die Fitgenauigkeit angeht, darin, daß das TQF-Signal zunächst ansteigt und sein Maximum erst später erreicht, so daß sich auch die kurze Komponente des Natrium-Signals, die nur zu Beginn wirksam ist, zuverlässig bestimmen läßt.

Rooney und Springer zeigten, daß ein Einkompartiment-Modell für ^{7}Li ($\mathcal{I} = 3/2$) in n-butyl Lithium angewendet werden kann, nicht jedoch bei komplexeren Systemen wie ^{23}Na in einer BSA-Lösung oder ^{23}Na in Hefezellen [Roo91b]. Dort müssen weitere Effekte berücksichtigt werden, wie beispielsweise chemischer Austausch der Natrium-Ionen zwischen Kompartimenten mit unterschiedlichen Kopplungsparametern und damit auch unterschiedlichen Relaxationsraten [Bul72]. In einem solchen Fall ist es auch nicht mehr praktikabel, die Relaxationsraten spektroskopisch durch eine Anregung der gesamten Probe zu bestimmen, vielmehr müßten sie für jedes Kompartiment getrennt gemessen werden. Als Methode käme dafür in Frage, TQF-Bilder bei verschiedenen Präparationszeiten τ_1 aufzunehmen, was allerdings zeitaufwendig ist, wenn zur Erhöhung der Fitgenauigkeit mehr als vier Bilder mit einer entsprechend hohen Auflösung benötigt werden. Ebenfalls denkbar wäre einen Tripelquantenfilter mit einer *Single-Voxel*-Spektroskopiesequenz zu verbinden und nur aus ausgesuchten Voxeln ein Signal zu akquirieren.

12.8 Kohärenztransfer-Echos

Kohärenztransfer-Echos treten auf, wenn Kohärenzen bei einer Verteilung von Resonanzoffsets in der oder in einem Bereich der gemessenen Probe während der Relaxation relative Phasen aufakkumulieren („dephasieren“), nach einer Änderung der Kohärenzordnung etwa durch einen RF-Puls diese jedoch wieder abbauen („rephasieren“). Als Minimalvoraussetzung für das potentielle Auftreten eines Echos müssen demnach in der gefahrenen Sequenz zwei RF-Pulse geschaltet werden, wenn man den ersten Puls zur Anregung des Systems aus dem Grundzustand mit einbezieht. Die IR-Sequenz stellt hier eine Ausnahme dar, weil mit dem ersten Puls Nullquantenkohärenzen generiert werden, die keine

relativen Phasen zueinander ausbilden. Bei Sequenzen mit mehr als zwei RF-Pulsen können auch Mehrquantenkohärenzen entstehen und detektiert werden. In diesem Fall müssen die potentiellen Echos nicht mehr notwendigerweise symmetrisch um die Pulse liegen, weil eine q-Quantenkohärenz in derselben Zeit q-mal so viel Phase aufakkumuliert wie eine Einquantenkohärenz. Außerdem ergibt sich im mehrquantengefilterten Signal potentiell für jede Signalkomponente die Möglichkeit ein Echo auszubilden, sofern sich die dort ausgebildeten Phasen zu irgendeinem Zeitpunkt zu Null aufaddieren. Dies ist etwa nicht der Fall für Signalbeiträge von einem Kohärenzpfad, in dem ausschließlich Kohärenzen mit positiven Ordnungen durchlaufen wurden. Für das tripelquantengefilterte Signal können potentiell von drei Signalkomponenten Kohärenztransfer-Echos entstehen (Kapitel 10.4), wobei bei den üblicherweise gewählten kurzen τ_2-Zeiten in der Praxis lediglich zwei Echos (von den Kohärenzpfaden 1 und 2 nach der Nummerierung von Tab. 8.1) auftreten.

Ein Kohärenztransfer-Echo äußert sich durch einen plötzlichen Anstieg des aufgenommenen TQF-Signals zu einem Zeitpunkt, bei dem sich die aufakkumulierten Phasen $\sum m_j \tau_j^{\text{eff}} \Omega$ einer Signalkomponente zu Null aufsummieren. Die Kugelphantome ließen sich wegen ihrer regelmäßigen Form gut schimmen und bei der spektroskopischen Messung des TQF-Signals waren keine Echos festzustellen. Bei einem Phantom bestehend aus nur einer Flasche (*Flaschenphantom 1*) zeigte die aufgenommene B_0-Karte Inhomogenitäten im Bereich des Flaschenhalses, wohingegen der Flaschenkörper gut geschimmt werden konnte. In spektroskopischen TQF-Messungen des ganzen Phantoms wurden über dem Grundsignal, das wohl dem Flaschenkörper zuzuordnen ist, Echos detektiert, die vermutlich von Kernen aus dem Bereich des Flaschenhalses stammten (Abb. 10.10). Sie genügten den in Tabelle 10.1 vorhergesagten Bedingungen, es handelte sich also tatsächlich um ein Tripelquanten-Signal und nicht um eine anders geartete Störung. Außerdem konnte die Messung auch durch Simulationen der dazugehörigen Spektren qualitativ erklärt werden (Kap. 10.3). Bemerkenswerterweise war die Signalstärke der Echos in den Messungen mit *Flaschenphantom 1* erstaunlich hoch, dafür daß der Bereich des Flaschenhalses nur einen kleinen Anteil am gesamten Phantom einnimmt. In den gezeigten Messungen wurde für τ_2 ein hoher Wert gewählt, um die Echos von Pfad 1 und 2 zu trennen. Bei einer kurzen Evolutionszeit liegen beide Echos übereinander und wenn sie breit genug sind, verschiebt sich das TQF-Signalmaximum mit wachsenden Präparationszeiten τ_1 (scheinbar) hin zu größeren Werten von τ_3, wohingegen ohne das Auftreten von Kohärenztransferechos das Signalmaximum in τ_1- und τ_3-Richtung alleine von den Relaxationsraten abhängt.

Bei den spektroskopischen TQF-Messungen wird die gesamte Probe durch einen nichtselektiven Rechteckpuls angeregt und verhält sich wie ein einziger großer Voxel. Je nach Form des untersuchten Objektes ist es hierbei nicht unwahrscheinlich, daß es zu einer breiteren Verteilung von Resonanzoffsets kommt, wenn ein *Shim* des Grundmagnetfeldes nicht perfekt durchgeführt werden kann. In der TQF-Bildgebung hingegen stammt das Signal aus kleineren Voxeln, so daß hier das Auftreten von Kohärenztransfer-Echos weniger wahrscheinlich ist, solange die Voxel klein genug gewählt werden und jeweils einen Bereich von lokal hoher Homogenität des Grundmagnetfeldes umfassen. Allerdings muß vor einer Messung die optimale Präparationszeit τ_1 bestimmt werden, wenn sie sich nicht aus zuvor bekannten Relaxationsraten berechnen läßt. Wird dafür ein TQF-Signal der ganzen Probe aufgenommen, müssen die Effekte, die sich aus der Bildung von Kohärenztransfer-Echos ergeben, je nach untersuchtem Objekt Berücksichtigung finden.

In [Bro95] wurden bereits zweidimensionale Spektren für den Fall einer breiteren Verteilung von Resonanzfrequenzen untersucht, allerdings nur für eine monoexponentielle Relaxationscharakteristik und für eine weniger realitätsnahe, kastenförmige Verteilung der Resonanzfrequenzen, die wohl nur bei sehr unförmigen Proben zu erwarten ist, für die sich ein guter *Shim* des Grundmagnetfeldes nur schwer durchführen läßt. Die dort berechneten Linienformen im Spektrum zeigen ebenfalls kammartige Echo-Strukturen, die ein generelles Phänomen sind, sobald eine Dephasierung der Signalkomponenten aufgrund einer Verteilung der Resonanzfrequenzen in der Probe durch weitere Pulse wieder rephasiert wird. Die genaue Linieform hängt dann allerdings von der jeweils angenommen Frequenzverteilung der Resonanzoffsets ab.

13 Zusammenfassung und Ausblick

Veränderungen im tripelquantengefilterten Natrium-Signal korrelieren positiv mit Veränderungen der Natriumkonzentration im intrazellulären Kompartiment [Ses97, Win01]. Da gesunde Zellen über Natrium-Kalium-Pumpen in den Zellmembranen ständig Natrium aus der Zelle heraustransportieren, wofür ein großer Teil der zur Verfügung stehenden Energie aufgewendet wird, deutet ein dauerhafter Anstieg der intrazellulären Natriumkonzentration auf eine funktionelle Störung im betroffenen Gewebe hin. Damit enthalten TQF-Natrium-Aufnahmen potentiell diagnostisch relevante Information, jedoch bringt die Methode einige Herausforderungen mit sich, die ihren Einsatz in der Praxis erschweren. Dazu zählen eine schwache Signalausbeute, lange Meßzeiten, starke Flipwinkelabhängigkeit sowie die Anfälligkeit für B_0-Inhomogenitäten, die in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wurde.

Die wesentlichen Ergebnisse finden sich in den folgenden Punkten zusammengefaßt:

- Die Signalintensität des TQF-Signals (bzw. des irTQF-Signals) hängt entscheidend von der Wahl der Startphasen des Phasenzyklus ab, der zur Filterung der Tripelquantenkohärenzen gewählt wird. Bei einer vorhandenen B_0-Inhomogenität in der gemessenen Probe bauen sich relative Phasen zwischen den vier Komponenten auf, aus denen sich das TQF-Signal zusammensetzt, und destruktive Interferenz kann zu Signalauslöschungen führen. Je länger dabei die Abstände τ_1/τ_2 zwischen den RF-Pulsen sind, desto mehr relative Phase kann aufakkumuliert werden und desto anfälliger ist das TQF-Signal auf B_0-Inhomogenität. Allerdings kann das Präparationsintervall τ_1 zwischen erstem und zweitem Puls nicht beliebig kurz gemacht werden, ohne eine starke Abschwächung der Signalintensität in Kauf nehmen zu müssen. Die erstmals analytisch hergeleitete TQF-Signalgleichung zeigt zum einen, daß bei Vorhandensein einer B_0-Inhomogenität Intensitätsauslöschungen auf zwei Zeitskalen stattfinden (einer proportional zu τ_1 und einer weiteren proportional zu τ_2), und zum anderen, wie die Startphasen gewählt werden müssen, um bei einem Resonanzoffset maximales Signal zu erhalten. Messungen mit Agarose-Gel-Phantomen bestätigten die theoretischen Vorhersagen. Die in der Literatur zur Tripelquantenfilterung immer verwendeten Startphasen von $\alpha_1/\alpha_2 = 30°/120°$ sind nur optimal, wenn auf der Resonanzfrequenz gemessen werden kann. Bei einer in der Probe herrschenden B_0-Inhomogenität ergeben sich mit diesen Startphasen jedoch je nach den gewählten Werten für die Pulslängen sowie für τ_1 bzw. τ_2 Signalabschwächungen oder sogar -auslöschungen.
  Umgekehrt kann aus dem Verlauf des TQF-Signals bei Variation der Startphasen sehr genau rückgeschlossen werden auf relative Phasen zwischen den Signalkomponenten und damit auf eine vorhandene B_0-Inhomogenität. Hierzu wurde eine Methode vorgestellt, bei der sich ein etwaiger Resonanzoffset über eine Messung des Wertes von α_1, bei dem eine komplette Signalauslöschung stattfindet, bestimmen läßt. Auch die Flipwinkelabhängigkeit des TQF-Signals wird durch die eingestellten Startphasen, aber genauso durch die sich bei vorhandener B_0-Inhomogenität ausbildenden Phasen, stark beeinflußt. Eine wesentlich günstigere Abhängigkeit als mit $\sin^5\theta$ läßt sich dabei allerdings nicht erreichen.

- Die genaue Kenntnis der TQF-Signalabhängigkeit von den gewählten Startphasen α_1/α_2 und von der in der gemessenen Probe vorhandenen B_0-Inhomogenität Ω kann dazu benutzt werden, um auf die Situation angepaßte, optimale Werte für α_1 und α_2 einzustellen. Ein *komplementäres* TQF-Signal, das mit einer Startphase von $\alpha_1 \pm 90°$ aufgenommen wird, gibt etwa dort Information, wo sich im ursprünglichen Signal Auslöschungen aufgrund von B_0-Inhomogenität zeigen. Der Grundgedanke eines neu vorgeschlagenen Verfahrens (WSQ-Methode) zur Korrektur von B_0-Inhomogenitätsartefakten besteht in der Reduzierung der starken TQF-Signalabhängigkeit von Ω mit τ_1 zu einer sehr viel schwächeren Ω-Abhängigkeit mit nur noch $\tau_2 \ll \tau_1$ durch die Aufnahme eines zweiten, komplementären Signals [Mat10]. Solange die B_0-Inhomogenität nicht zu stark ist und die RF-Pulse kurz genug gewählt werden können ($3\Omega\tau_2^{(\mathrm{eff})} \ll 1$), halbiert sich verglichen mit einem früher publizierten Algorithmus zur Inhomogeniätskorrektur (LGS-Methode [Tan05b]) die Meßzeit bzw. kann bei gleicher Meßzeit ein höheres Signalrauschverhältnis erzielt werden. Außerdem müssen bei der WSQ-Methode die relativen Phasen, die sich zwischen den Signalkomponenten ausgebildet haben, nicht zuvor bekannt sein, was insofern einen wesentlichen Vorteil darstellt, als daß bei Berücksichtigung von Relaxation zeitgleich zur Einstrahlung der RF-Pulse auch die Länge der RF-Pulse über eine komplexe, schwierig abzuleitende Abhängigkeit zu den relativen Phasen beiträgt.

- Bei Dreipuls-Sequenzen kann die Filterung von Kohärenzen mit geraden oder ungeraden Ordnungen während des Präparationsintervalls statt über ein zusätzliches *Phase Cycling* (Exorcycle) auch durch die geschickte Wahl der Startphasen durchgeführt werden, die zur Filterung der Kohärenzen während des Evolutionsintervals eingestellt sind. Diese Methode halbiert die Meßzeit, wenn auf den Exorcycle verzichtet werden kann, funktioniert jedoch nur bei nicht zu großer B_0-Inhomogenität. Außerdem können allein durch die Wahl der Startphasen nicht Kohärenzen mit verschiedenen ungeraden (oder geraden) Ordnungen voneinander getrennt werden, dafür muß weiterhin ein *Phase Cycling* eingesetzt werden. Eine eventuelle Vermischung von Signalkomponenten mit geraden und ungeraden Kohärenzordnungen während des Präprationsintervalls wird im Spektrum sichtbar, da die Komponenten dort entsprechend ihrer Kohärenzordnung aufspalten.
- Im Vergleich zur *Inversion Recovery*-Sequenz, mit der ebenfalls Signal von in ihrer Beweglichkeit nicht eingeschränkten Natrium-Ionen unterdrückt werden kann, überwiegen bei der TQF-Sequenz die Nachteile einer deutlich längeren Meßzeit bei trotzdem geringer Signalausbeute. Hauptverantwortlich für die lange Meßdauer ist das zur Filterung der Tripelquantenkohärenzen benötigte *Phase Cycling*, für das insgesamt (mindestens) sechs Natrium-Aufnahmen gemacht werden müssen. Typischerweise gaben IR-Bilder des Kopfes bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ und mit 5.5 mm isotroper Auflösung in etwa 10 min Akqusitionsdauer ein SNR von 7 bis 11, wohingegen sich bei der selben Feldstärke aber einer mehr als doppelt so langen Akquisitionsdauer TQF-Bilder mit 7 mm isotroper Auflösung und einem SNR zwischen 5 und 9 erreichen ließen. Auf der anderen Seite stellt das TQF-Signal einen zusätzlichen, T_2-gewichteten Kontrast dar, mit dem sich gezielt Änderungen im Natriumgehalt des intrazellulären Kompartimentes verfolgen lassen. Es ist auch von einer physikalischen Perspektive her interessant, weil sich in ihm viele charakteristische Eigenschaften eines Spin-3/2-Kerns widerspiegeln, die bei einem Spin-1/2-Kern nicht auftreten.
- Wenn sich für das untersuchte Objekt kein guter *Shim* finden läßt und somit darin eine Verteilung von Resonanzfrequenzen vorliegt, kann das TQF-Signal bei einer Anregung der gesamten Probe von Kohärenztransfer-Echos überlagert werden. Je nach Breite der Resonanzoffset-Verteilung und dem Anteil der Bereiche, in denen Resonanzoffsets vorliegen, ergibt sich ein breiteres oder ein schärfer gepeaktes Echo über dem TQF-Untergrundsignal. Scheinbar verschiebt sich dann aufgrund der Form des Echos das Signalmaximum mit steigenden Präparationszeiten τ_1 hin zu späteren Zeiten bei der Auslese.

Ein Vorteil des TQF-Signals gegenüber dem FID-Signal besteht darin, daß die kurze und die lange Zerfallskomponente der Natriumrelaxation gut voneinander getrennt werden können, weil die Exponentialterme jeweils verschiedene Vorzeichen aufweisen. Zur Verkürzung der Meßzeit könnte es daher möglicherweise sinnvoll sein, statt der TQF-Bildgebung eine *Single-Voxel*-Spektroskopiesequenz mit einem Tripelquantenfilter zu kombinieren und nur in ausgewählten Voxeln die Relaxationsraten spektroskopisch zu bestimmen. Da das Maximum des TQF-Signals nicht direkt nach dem letzten RF-Puls, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt auftritt, bleibt je nach untersuchtem Objekt auch noch Zeit genug, um schichtselektive Pulse zu schalten. Die gemessenen Relaxationsraten würden dann bereits ausreichen, um funktionelle Parameter, wie beispielsweise die Korrelationszeit der EFG-Fluktuationen zu ermitteln und auf die Art der molekularen Umgebung der Natrium-Ionen in dem untersuchten Voxel zu schließen.

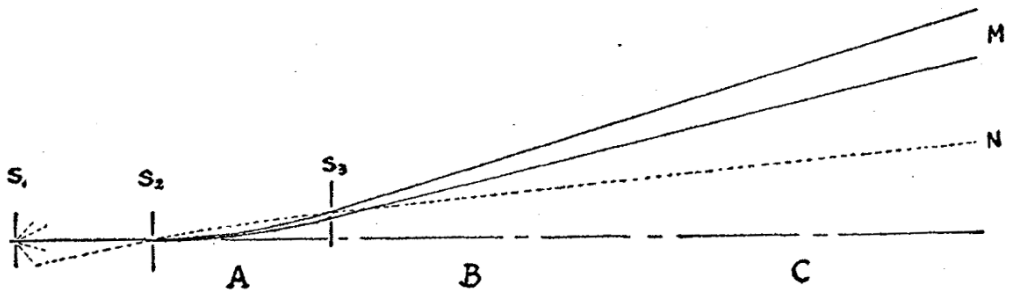
Eine Verringerung der für TQF-Aufnahmen benötigten Meßzeit, die auch in eine größere Anzahl aufgenommener Projektionen und damit in ein höheres SNR investiert werden könnte, wäre gerade im Hinblick auf *in vivo*-Messungen wünschenswert. Für eine grundsätzliche Verbesserung müßte jedoch eine Methode zur Filterung der Mehrquantenkohärenzen gefunden werden, die das sonst benötigte *Phase Cycling* ersetzen kann. Über die Wahl der Startphasen α_1/α_2 lassen sich bei nicht zu hoher B_0-Inhomogenität zwar die Kohärenzordnung im Präparations- nicht jedoch im Evolutionsintervall filtern.

Mit den inzwischen verfügbaren Ganzkörpertomographen bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ können tripelquantengefilterte MR-Bilder trotzdem in einer klinisch noch akzeptablen Meßzeit mit unter 8 mm isotroper Auflösung akquiriert werden. Dies erscheint vielversprechend im Hinblick auf Untersuchungen an Patienten, mit dem Ziel funktionelle Störungen in Zellen, die zum Ausfall der Natrium-Kalium-Pumpe führen, möglicherweise bereits in einem relativ frühen Stadium zu erkennen.

Teil V

Anhang

The world was young and I was young and the experiment was beautiful. It satisfied everything I wanted to see. There was an artistry in it or whatever it is called. . . it just charmed me. These atoms in spatially quantized states, analyze them in one field, turn your focus back, and there it is. Count them! It was wonderful. There I really, I really believed in the spin, there are the states, count them! Each one, I suppose, seeks God in his own way. [Rig87] *I. I. Rabi*



Die umseitige Abbildung ist entnommen aus [Rab34] (©1934, American Physical Society, mit freundlicher Genehmigung des Verlags) und zeigt schematisch den Aufbau des Experimentes, mit dem Rabi und Cohen unter anderem den Kernspin von Natrium gemessen haben. Ein dünner, durch die Schlitze S_1 bis S_3 festgelegter Teilchenstrahl passiert inhomogene Magnetfelder in den Bereichen A, B und C. Mit N bezeichnet ist ein Streustrahl, der zu einem zusätzlichen, ungewünschten Peak führt (siehe S. 4).

A Theoretische Grundlagen

A.1 Der quantenmechanische Drehimpuls . . . 129
A.2 Irreduzible Darstellungen der Drehgruppe . . . 131
A.3 Dichteoperator . . . 132
A.4 Superoperator-Formalismus . . . 133
A.5 Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren . . . 134

In diesem Kapitel sollen einige, bei der Behandlung der Quantendynamik des Spin-3/2-Kernes in Teil I benötigte, theoretische Grundlagen besprochen werden.

A.1 Der quantenmechanische Drehimpuls

Ein Vektoroperator $\boldsymbol{\mathcal{J}}$, dessen Komponenten die Kommutatorrelationen

$$[\mathcal{J}_k, \mathcal{J}_l] = i \sum_m \epsilon_{klm} \mathcal{J}_m \quad \forall\, k,l,m \tag{A.1.1}$$

erfüllen, wird als Drehimpuls bezeichnet. Dabei ist ϵ_{klm} der total antisymmetrische Tensor in drei Dimensionen mit $\epsilon_{klm} = 1$ für alle gerade Permutationen von $(1,2,3)$, $\epsilon_{klm} = -1$ für alle ungeraden Permutationen und $\epsilon_{klm} = 0$ sonst. Eine solche Definition des Drehimpulses wird dadurch plausibel, daß der klassische Drehimpuls diese Relationen erfüllt, wenn man nach dem Korrespondenzprinzip den Kommutator durch die Poisson-Klammer ersetzt. Letztendlich beruht alles weitere, die gesamte Spindynamik, allein auf Gleichung $(\mathrm{A.1.1})$.

Für die folgende Argumentation wird sich die Einführung von zwei Operatorkombinationen

$$\mathcal{J}_+ = \mathcal{J}_x + i\mathcal{J}_y \quad \text{und} \quad \mathcal{J}_- = \mathcal{J}_x - i\mathcal{J}_y \tag{A.1.2}$$

als nützlich erweisen, die zueinander adjungiert,

$$\mathcal{J}_+^\dagger = \mathcal{J}_-, \tag{A.1.3}$$

und deshalb – anders als die Drehimpuls-Komponenten $\mathcal{J}_k$ – nicht hermitesch sind. Außerdem vertauschen sie weder mit $\mathcal{J}_z$ noch untereinander:

$$[\mathcal{J}_\pm, \mathcal{J}_z] = \mp \mathcal{J}_\pm \qquad [\mathcal{J}_+, \mathcal{J}_-] = 2\mathcal{J}_z. \tag{A.1.4}$$

Im nächsten Schritt wird das Drehimpulsquadrat $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 = \mathcal{J}_x^2 + \mathcal{J}_y^2 + \mathcal{J}_z^2$ eingeführt, das ebenfalls durch

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 = \mathcal{J}_+\mathcal{J}_- + \mathcal{J}_z^2 - \mathcal{J}_z = \mathcal{J}_-\mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_z^2 + \mathcal{J}_z \tag{A.1.5}$$

ausgedrückt werden kann. Da es mit jeder Komponente $\mathcal{J}_k$ des Drehimpulses vertauscht,

$$[\boldsymbol{\mathcal{J}}^2, \mathcal{J}_k] = 0 \;\forall\, k, \tag{A.1.6}$$

besitzt es zusammen mit einer Drehimpulskomponente – etwa $\mathcal{I}_z$ – einen gemeinsamen Satz von Eigenzuständen $|jm\rangle$, die einen Hilbertraum $\mathscr{H}$ aufspannen. Die zugehörigen Eigenwertgleichungen lauten

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 |jm\rangle = a_j |jm\rangle \tag{A.1.7}$$

$$\mathcal{J}_z |jm\rangle = m |jm\rangle, \tag{A.1.8}$$

wobei die genauere Form der Eigenwerte a_j zu $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2$ weiter unten berechnet wird. Ein quantenmechanischer Zustand ist in der Basis der Eigenzustände durch

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=-j}^{j} c_{jm}|jm\rangle. \tag{A.1.9}$$

gegeben.

Mit Gleichung (A.1.4) berechnet man, daß $\mathcal{J}_\pm|jm\rangle$ ebenfalls Eigenzustand zu $\mathcal{J}_z$ ist und zwar mit den Eigenwerten $(m \pm 1)$:

$$\mathcal{J}_z\mathcal{J}_\pm|jm\rangle = \mathcal{J}_\pm\mathcal{J}_z|jm\rangle \pm \mathcal{J}_\pm|jm\rangle = (m \pm 1)\mathcal{J}_\pm|jm\rangle. \tag{A.1.10}$$

Aufgrund der Hermitizität der Drehimpulskomponenten müssen die Erwartungswerte für $\mathcal{J}_x^2$ und $\mathcal{J}_y^2$ weiterhin nichtnegativ sein und daher gilt auch

$$0 \leq \langle jm|\mathcal{J}_x^2 + \mathcal{J}_y^2|jm\rangle = \langle jm|\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 - \mathcal{J}_z^2|jm\rangle = a_j^2 - m^2, \tag{A.1.11}$$

so daß die Werte für m nach oben und unten beschränkt sein müssen. Bezeichne j den maximal möglichen Wert für m, d.h. $\mathcal{J}_+|jj\rangle = 0$. Damit und mit Gleichung (A.1.5) läßt sich dann die genaue Form der Eigenwerte a_j zu $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2$ berechnen, nämlich

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}^2|jm\rangle = \left(\mathcal{J}_-\mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_z^2 + \mathcal{J}_z\right)|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle, \tag{A.1.12}$$

d.h. $a_j = j(j+1)$.

Durch mehrfache Anwendung des Operators $\mathcal{J}_-$ werden unter Benutzung von Gleichung (A.1.10) ausgehend vom Eigenzustand $|jj\rangle$ die weiteren Eigenzustände $|jj-1\rangle$,$|jj-2\rangle$,...,$|jj-r\rangle = \mathcal{J}_-^r|jj\rangle$ konstruiert. Da m nach unten beschränkt ist, muß ein n existieren, für daß $\mathcal{J}_-|jj-n\rangle = 0$ gilt. Dieser Eigenzustand hat ebenfalls den Eigenwert $j(j+1)$ zum Drehimpulsquadrat $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2$, außerdem gilt mit Gleichung A.1.5

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}^2|jj-n\rangle = \left(\mathcal{J}_+\mathcal{J}_- + \mathcal{J}_z^2 - \mathcal{J}_z\right)|jj-n\rangle = ((j-n)^2 - (j-n))|jj-n\rangle \tag{A.1.13}$$

Also muß gelten

$$j(j+1) = ((j-n)^2 - (j-n))$$

bzw.

$$j = \frac{n}{2} \tag{A.1.14}$$

Die Differenz zwischen größtem und kleinstem m-Wert beträgt somit $2j$. Da außerdem der Wert von m durch Anwendung der Operatoren $\mathcal{J}_+$ und $\mathcal{J}_-$ immer um 1 geändert wird, muß $2j$ eine ganze, nichtnegative Zahl sein. Daher kann j nur ganz- oder halbzahlige Werte annehmen. Jeder Eigenwert j zu $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2$ ist also $(2j+1)$-fach entartet und der zugehörige Eigenraum $\mathscr{H}^{(j)}$ ist ein $(2j+1)$-dimensionaler Unterraum des Hilbertraumes $\mathscr{H}$.

Zur Berechnung der Drehimpulsmatrizen $\mathcal{I}_x$ und $\mathcal{I}_y$ müssen in

$$\mathcal{J}_\pm|jm\rangle = A_\pm|jm \pm 1\rangle \tag{A.1.15}$$

die Faktoren $A_\pm$ bekannt sein. Mit Gleichung (A.1.3) folgt

$$\langle jm|\mathcal{J}_-\mathcal{J}_+|jm\rangle = A_+^2 = \langle jm|(\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 - \mathcal{J}_z^2 - \mathcal{J}_z)|jm\rangle = (j(j+1) - m(m+1)) \tag{A.1.16}$$

bzw.

$$\langle jm|\mathcal{J}_+\mathcal{J}_-|jm\rangle = A_-^2 = \langle jm|(\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 - \mathcal{J}_z^2 + \mathcal{J}_z)|jm\rangle = (j(j+1) - m(m-1)). \tag{A.1.17}$$

Daraus ergibt sich

$$A_\pm = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}. \tag{A.1.18}$$

und

$$\langle jm|\mathcal{J}_\pm|jn\rangle = A_\pm \delta_{m,n\pm1}. \tag{A.1.19}$$

A.2 Irreduzible Darstellungen der Drehgruppe

Bei einer Rotation des Systems um eine beliebige Achse in Richtung des Einheitsvektors $\boldsymbol{\varphi}$ mit dem Winkel $\varphi = |\boldsymbol{\varphi}|$, erzeugt der Drehimpulsoperator $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ die zugehörige Transformation der Zustände $|\Psi\rangle$ auf dem Unterraum $\mathscr{H}^{(j)}$ durch

$$|\Psi\rangle' = D(\boldsymbol{\varphi})|\Psi\rangle \quad \text{mit} \quad D(\boldsymbol{\varphi}) = \exp\left(-i\boldsymbol{\varphi}\cdot\boldsymbol{\mathcal{J}}\right). \tag{A.2.1}$$

Die dazugehörige (2j+1)-dimensionale Darstellung der Transformationsoperatoren bezüglich der Basis aus den Eigenzuständen $|jm\rangle$ lautet dann

$$\mathscr{D}^j_{m,n}(\boldsymbol{\varphi}) = \langle jm|D(\boldsymbol{\varphi})|jn\rangle = \langle jm|exp\left(-i\varphi\cdot\boldsymbol{\mathcal{J}}\right)|jn\rangle. \tag{A.2.2}$$

Für infinitesimale Drehungen um einen Winkel $d\varphi$, die durch $1 - i\,d\boldsymbol{\varphi}\cdot\boldsymbol{\mathcal{J}}$ erzeugt werden, läßt sich $\mathscr{D}^j_{mn}$ mit Gleichung (A.1.19) direkt berechnen. Allgemeine Drehungen werden üblicherweise über die Eulerwinkel α, β und γ parametrisiert. Bei dieser Konvention wird zunächst um den Winkel α um die z-Richtung gedreht, dann mit β um die y-Richtung und wieder mit γ um die z-Richtung. Ein allgemeiner Rotationsoperator läßt sich damit durch

$$D = e^{-i\alpha\mathcal{J}_z}\, e^{i\beta\mathcal{J}_y}\, e^{i\gamma\mathcal{J}_z} \tag{A.2.3}$$

ausdrücken, und für die Darstellung einer solchen Rotation erhält man

$$\mathscr{D}^j_{m,n}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle jm|e^{-i\alpha\mathcal{J}_z}\, e^{i\beta\mathcal{J}_y}\, e^{i\gamma\mathcal{J}_z}|jn\rangle = e^{-i(n\alpha+m\gamma)} d^j_{mn}(\beta), \tag{A.2.4}$$

wobei nur noch die reduzierten Matrixelemente

$$d^j_{mn}(\beta) = \langle jm|exp\left(i\beta\mathcal{J}_y\right)|jn\rangle \tag{A.2.5}$$

berechnet werden müssen. Die Konvention der Euler-Winkel ist gerade so gewählt, daß alle Faktoren $d^j_{mn}(\beta)$, die auch als Wigner-d-Matrixelemente bezeichnet werden, rein reell sind (siehe Tabelle C.3). Sie hängen ab von der Dimension $2j+1$ von $\mathscr{H}^{(j)}$, sowie von der Lage der z-Achse. Auch die Eigenzustände $|jm\rangle$ transformieren sich nach derselben Darstellung wie

$$|jm\rangle' = D(\boldsymbol{\varphi})|jm\rangle = \sum_{n=-j}^{j} |jn\rangle\langle jn|D(\boldsymbol{\varphi})|jm\rangle = \sum_{n=-j}^{j} |jn\rangle\mathscr{D}^j_{m,n}(\boldsymbol{\varphi}). \tag{A.2.6}$$

Eine Darstellung einer Gruppe auf einer Mannigfaltigkeit wird als *reduzibel* bezeichnet, wenn Untermannigfaltigkeiten existieren, deren Elemente sich unter einer Gruppentransformation innerhalb dieser Untermannigfaltigkeit transformieren. Die Darstellung ist *irreduzibel*, wenn nur das Einselement und die Mannigfaltigkeit selbt solche Untermannigfaltigkeiten darstellen. Der Vorteil einer irreduziblen, also nicht mehr weiter reduzierbaren, Darstellung besteht darin, daß sie die Symmetrien der zugehörigen Gruppentransformationen von vorne herein berücksichtigt. Im weiteren soll von der gesamten Symmetriegruppe nur die Untergruppe der Rotationen betrachtet werden. Die Darstellung der Drehgruppe $\mathscr{D}^j_{m,n}$ ist für infinitesimale Drehungen bezüglich der Eigenbasis von $\mathscr{H}^{(j)}$ per Konstruktion aus Kapitel A.1 irreduzibel (die Reduktion in Unterräume $\mathscr{H}^{(j)}$ wurde ja gerade durchgeführt). Da jede beliebige Rotation aus einer Folge von infinitesimalen Rotationen erzeugt werden kann, ist damit auch die Darstellung der Rotationsgruppe $\mathscr{D}^j_{m,n}$ bezüglich $\mathscr{H}^{(j)}$ für allgemeine Drehungen irreduzibel.

Bei der Addition zweier Drehimpulse $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ und $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ kommutieren die Operatoren $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1^2$, $\mathcal{J}_{1z}$, $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2^2$ und $\mathcal{J}_{2z}$ und besitzen folglich einen gemeinsamen Satz von Eigenzuständen $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$. Diese Eigenzustände transformieren unter einer Rotation des Systems wie

$$|j_1 j_2 n_1 n_2\rangle' = \sum_{m_1,m_2} \mathscr{D}^{j_1}_{m_1,n_1}(\boldsymbol{\varphi})\mathscr{D}^{j_2}_{m_2,n_2}(\boldsymbol{\varphi})|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle, \tag{A.2.7}$$

das heißt nach einer $(2j_1+1)(2j_2+1)$-dimensionalen Darstellung $\mathscr{D}^{j_1}\times\mathscr{D}^{j_2}$, die jedoch ersichtlicherweise reduzibel ist. Die Ausreduktion dieser Darstellung geschieht durch Übergang zu einer besser angepaßten Basis $|j_1j_2JM\rangle$ aus Eigenzuständen zu den Operatoren $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1^2$, $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2^2$, $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2=(\boldsymbol{\mathcal{J}}_1+\boldsymbol{\mathcal{J}}_2)^2$ und $\mathcal{J}_z=(\mathcal{J}_{1z}+\mathcal{J}_{2z})$, die ebenfalls miteinander kommutieren. Die unitäre Transformation, die zwischen den beiden Basissystemen vermittelt,

$$|j_1j_2JM\rangle=\sum_{m_1,m_2}|j_1j_2m_1m_2\rangle\langle j_1\,j_2\,m_1\,m_2|J\,M\rangle, \tag{A.2.8}$$

definiert die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle j_1\,j_2\,m_1\,m_2|J\,M\rangle$. Die angepaßte Basis wurde gerade so gewählt, daß das zugehörige Eigenwertsystem

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mathcal{J}}^2|j_1j_2JM\rangle&=J(J+1)|j_1j_2JM\rangle,\\ \mathcal{J}_z|j_1j_2JM\rangle&=M|j_1j_2JM\rangle\end{aligned} \tag{A.2.9}$$

mit der Dreiecksregel

$$|j_1-j_2|\le|j_1-j_2|+1\le\cdots\le J\le\cdots\le j_1+j_2-1\le j_1+j_2 \tag{A.2.10}$$

dieselbe Struktur wie Gleichung (A.1.7) bzw. (A.1.8) aufweist. Dies bedeutet nichts anderes, als daß sich die angepaßten Eigenzustände $|j_1j_2JM\rangle$ nach einer irreduziblen Darstellung $\mathscr{D}^J$ mit

$$\begin{aligned}|j_1j_2JN\rangle'&=D(\boldsymbol{\varphi})|j_1j_2JN\rangle\\ &=\sum_{M=-J}^{J}|j_1j_2JM\rangle\mathscr{D}^J_{M,N}(\boldsymbol{\varphi}).\end{aligned} \tag{A.2.11}$$

transformieren.

A.3 Dichteoperator

Bei der Betrachtung eines statistischen Ensembles vieler gleichartiger Systeme, die durch denselben Hamilton-Operator beschrieben werden, jedoch in unterschiedlichen quantenmechanischen Zuständen $|\psi_j\rangle$ sein können, bietet sich die Einführung des Dichteoperators an. Wird in einem solchen gemischten Zustand der Anteil aller Systeme, die sich im Zustand $|\psi_j\rangle$ befinden, durch p_j bezeichnet, dann lautet der Erwartungswert einer Observablen A demnach

$$\langle A\rangle=\sum_j p_j\langle\psi_j|A|\psi_j\rangle. \tag{A.3.1}$$

Mit einer vollständigen, orthonormierten Basis $|\nu\rangle$ des zugrundeliegenden Hilbertraumes, oder eines Unterraumes, in dem das Problem beschrieben wird, das kann hier etwa die Basis $|jm\rangle$ der Drehimpulseigenzustände sein, wird dies umgeformt zu

$$\begin{aligned}\langle A\rangle&=\sum_{\nu,\mu}\sum_j p_j\langle\psi_j|\nu\rangle\langle\nu|A|\mu\rangle\langle\mu|\psi_j\rangle\\ &=\sum_{\nu,\mu}\sigma_{\mu\nu}A_{\nu\mu}=\mathsf{tr}\,(\sigma A)\,,\end{aligned} \tag{A.3.2}$$

wobei der Dichteoperator

$$\sigma=\sum_j p_j|\psi_j\rangle\langle\psi_j| \tag{A.3.3}$$

mit den Matrixelementen

$$\sigma_{\mu\nu}=\sum_j p_j\langle\mu|\psi_j\rangle\langle\psi_j|\nu\rangle=\overline{c_\mu^*c_\nu} \tag{A.3.4}$$

eingeführt wird. Die Diagonalelemente $\sigma_{\nu\nu}=\overline{|c_\nu|^2}$ der Dichtematrix geben die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand $|\nu\rangle$ an, während die Außerdiagonalelemente $\sigma_{\mu\nu}=\overline{c_\mu^*c_\nu}$ die sogenannten q-Quanten-Kohärenzen

darstellen, d.h. Überlagerungen von verschiedenen Zuständen $|\mu\rangle$ und $|\nu\rangle$. Dabei wird die Kohärenzordnung q definiert als $q = \mu - \nu$.

Mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d|\psi_j\rangle}{dt} = -i\mathcal{H}|\psi_j\rangle \tag{A.3.5}$$

kann die Dynamik des Systems, das durch die Dichtematrix σ vollständig beschrieben ist, berechnet werden zu

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{dt} &= \sum_j p_j \left(\frac{d|\psi_j\rangle}{dt}\langle\psi_j| + |\psi_j\rangle\frac{d\langle\psi_j|}{dt} \right) \\ &= -i\sum_j p_j \left(\mathcal{H}|\psi_j\rangle\langle\psi_j| - |\psi_j\rangle\langle\psi_j|\mathcal{H}\right) \\ &= -i[\mathcal{H}, \sigma].\end{aligned} \tag{A.3.6}$$

Die formale Lösung dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung, die auch als Liouville-Gleichung bezeichnet wird, lautet

$$\sigma(t) = e^{i\mathcal{H}t}\sigma(0)e^{-i\mathcal{H}t}, \tag{A.3.7}$$

wegen der Schwierigkeit, einen Operator zu exponieren, ist sie jedoch nur in den seltensten Fällen analytisch darstellbar.

Zur Lösung der Liouville-Gleichung stellt es sich daher oftmals als günstig heraus, die Dichtematrix eines betrachteten Systems nach einer geeigneten Menge aus Basis-Operatoren $B_{\mu\nu}$ zu entwickeln, die die möglichen Zustände, die das beschriebene System einnehmen kann, von vorne herein berücksichtigen [Ern97]. Zum einen reichen dann im Einzelfall bereits wenige Basisoperatoren $B_{\mu\nu}$ aus, um das System durch die Dichtematrix komplett zu charakterisieren. Zum anderen wird die Lösung der Liouville-Gleichung, wenn $\mathcal{H}$ ebenfalls nach $B_{\mu\nu}$ entwickelt werden kann, auf die Berechnung von Kommutatoren der Basisoperatoren zurückgeführt, was im Gegensatz zur Exponierung des Hamilton-Operators eine wesentliche Vereinfachung darstellt. Für den Dichteoperator ergibt eine Entwicklung nach $B_{\mu\nu}$ etwa

$$\sigma(t) = \sum_{\mu,\nu=1}^{n} b_{\mu\nu}(t)B_{\mu\nu}. \tag{A.3.8}$$

Weist der, nun konkret von der Basis aus Eigenzuständen $|jm\rangle$ des Drehimpulsoperators aufgespannte, Spin-Raum $\mathscr{H}^{(j)}$ die Dimension $n = 2j+1$ auf, hat der dazugehörige, von den $B_{\mu\nu}$ aufgespannte, Operatorraum $\mathscr{L}^{(j)}$, der hier als Liouvilleraum bezeichnet werden soll und dessen Elemente Operatoren sind, die auf Zustände des darunterliegenden Hilbertraumes $\mathscr{H}^{(j)}$ wirken, die Dimension n^2. Dies wird schon aus der Darstellung der Operatoren als $n\times n$-Matrizen ersichtlich. Über die Spurbildung

$$\langle A|B\rangle = \mathrm{tr}\left(A^\dagger B\right) = \sum_{\mu\nu} A^\dagger_{\mu\nu}B_{\nu\mu} = \sum_{\mu,\nu} A^*_{\nu\mu}B_{\nu\mu} \quad \text{mit } A, B \in \mathscr{L}^{(j)} \tag{A.3.9}$$

kann der Liouvilleraum zusätzlich mit einem Skalarprodukt versehen werden.

A.4 Superoperator-Formalismus

Wenn die n^2 Komponenten eines Operators $A \in \mathscr{L}^{(j)}$ als Spaltenvektor $|A\rangle$ geschrieben werden, lassen sich Superoperatoren angegeben, d.h. Operatoren, die auf Operatoren aus dem Liouville-Raum wirken [Ern97]. Superoperatoren werden im Folgenden mit einem Doppeldach ($\hat{\hat{\cdot}}$) bezeichnet.

Eine Klasse von Superoperatoren stellen die sogenannten Kommutator-Superoperatoren dar, für die jedem Operator A ein Superoperator $\hat{\hat{A}}$ über

$$\hat{\hat{A}}B = [A, B] \tag{A.4.1}$$

zugeordnet wird. Wenn etwa mit $\hat{\hat{\mathcal{H}}}$ der Kommutator-Superoperator des Hamilton-Operators bezeichnet wird, dann läßt sich die Liouville-Gleichung $(\mathrm{A}.3.6)$ als

$$\frac{d|\sigma\rangle}{dt} = -i\hat{\hat{\mathcal{H}}}|\sigma\rangle \tag{A.4.2}$$

im Stile einer Schrödinger-Gleichung schreiben.

Eine weitere Klasse von Superoperatoren sind die unitären Superoperatoren $\hat{\hat{U}}$. Diese werden aus entsprechenden unitären Transformationen $U = \exp(-iG)$ im Liouvilleraum durch $\hat{\hat{U}} = \exp(-i\hat{\hat{G}})$ gebildet, wobei $\hat{\hat{G}}$ der Kommutator-Superoperator zu G ist. Es gilt dann unter Verwendung von Gleichung $(\mathrm{A}.4.1)$

$$\hat{\hat{U}}A = \exp(-i\hat{\hat{G}})A = \exp(-iG)A\exp(iG), \tag{A.4.3}$$

wie in Anhang B.18 bewiesen wird. Für den Zeitentwicklungsoperator $U(\tau) = \exp(-i\mathcal{H}\tau)$ lautet beispielsweise der zugehörige Zeitentwicklungssuperoperator

$$\hat{\hat{U}}(\tau) = \exp(-i\hat{\hat{\mathcal{H}}}\tau) \tag{A.4.4}$$

und die formale Lösung der Liouvillegleichung aus Gleichung $(\mathrm{A}.3.7)$

$$\sigma(t+\tau) = \exp(-i\hat{\hat{\mathcal{H}}}\tau)\sigma(t) \tag{A.4.5}$$

kann damit im Superoperatorformalismus etwas kompakter geschrieben werden. In der sogenannten Pfeilnotation, die man in der Literatur oft verwendet findet, wird dies abgekürzt durch

$$\sigma \longrightarrow \exp(-i\hat{\hat{\mathcal{H}}}\tau)\sigma. \tag{A.4.6}$$

Analog zum Rotations-Operator in Gleichung $(\mathrm{A}.2.3)$ leitet sich ein Rotations-Superoperator als

$$\hat{\hat{D}}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\alpha\hat{\hat{\mathcal{J}}}_z}e^{i\beta\hat{\hat{\mathcal{J}}}_y}e^{i\gamma\hat{\hat{\mathcal{J}}}_z} \tag{A.4.7}$$

her, wobei die $\hat{\hat{\mathcal{J}}}_k$ die jeweiligen Kommutator-Superoperatoren zu den Drehimpulskomponenten $\mathcal{J}_k$ darstellen.

Eine dritte Klasse von Superoperatoren sind Projektions-Superoperatoren, die völlig analog zu Projektionsoperatoren auf dem Hilbertraum funktionieren. Ein Projektions-Superoperator

$$\hat{\hat{\Pi}}_B = \frac{|B\rangle\langle B|}{\langle B|B\rangle} \tag{A.4.8}$$

projeziert etwa einen beliebigen Operator A auf den Operator B:

$$\hat{\hat{\Pi}}_B A = \frac{|B\rangle\langle B|}{\langle B|B\rangle}|A\rangle = B\frac{\mathsf{tr}\left(B^\dagger A\right)}{\mathsf{tr}\left(B^\dagger B\right)}. \tag{A.4.9}$$

In der vorliegenden Arbeit finden drei Superoperatoren Verwendung, nämlich der Rotationssuperoperator zur Beschreibung der RF-Anregungspulse (Gleichung $(3.3.4)$), der Relaxationssuperoperator (Gleichung $(4.6.1)$) sowie der Projektions-Superoperator zur Beschreibung der Filterung von bestimmten Kohärenzordnungen (Gleichung $(7.6.13)$).

A.5 Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren

Ein Beispiel für eine Basismenge, nach der Operatoren entwickelt werden können, sind kartesische Tensoren $T_{k_1k_2\ldots,k_n}$, die etwa aus Vektoroperatoren $\mathbf{V}_k$ durch $\mathbf{V}_1 \otimes \mathbf{V}_2 \otimes \ldots$ gebildet werden können. Sie transformieren sich unter einer Rotation des Koordinatensystems wie

$$T_{k_1k_2\ldots,k_n} = \sum_{q_1q_2\ldots q_n} a_{k_1q_1}\ldots a_{k_nq_n}T_{q_1q_2\ldots,q_n}, \tag{A.5.1}$$

wobei die $a_{k_jq_j}$ in diesem Fall (im euklidischen Raum) Drehmatrizen darstellen, die von den Drehwinkeln abhängen. Diese Basis wird oftmals bei der Betrachtung von gekoppelten Spin-Systemen in Form von Produkten der Drehimpuls-

komponenten gewählt, weil der Magnetisierungstransfer von einem auf ein anderes Spin-System dann direkt sichtbar ist. Der Nachteil bei der Entwicklung nach kartesischen Tensoren ist, daß diese im Bezug auf die Rotationsgruppe reduzibel sind. Sie lassen sich in Bestandteile zerlegen, die unter Rotation unabhängig voneinander, d.h. in sich selber transformieren.

Sphärische Tensoroperatoren $\mathbf{T_k}$ mit Rang k werden definiert als Größen, die $(2k+1)$ Komponenten $T_{k,q}$ besitzen und sich unter Rotation des Koordinatensystems nach der irreduziblen Darstellung $\mathscr{D}^k$ der Drehgruppe (Gleichung A.2.4)

$$T'_{k,q} = D(\alpha,\beta,\gamma)T_{k,q}D^{-1}(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{q'} T_{k,q'}\mathscr{D}^k_{q',q}(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{q'} T_{k,q'}e^{-i(q\alpha+q'\gamma)}d^k_{q'q}(\beta) \tag{A.5.2}$$

transformieren [Bri93]. Da die Darstellung $\mathscr{D}^k$ irreduzibel ist (siehe Kapitel A.2), sind auch die Tensoren $\mathbf{T_k}$ mit Rang k irreduzibel: Unter einer Rotation des Systems transformieren sie sich nur innerhalb des Unter-Liouvilleraumes $\mathscr{L}^{(k)}$. Deshalb werden die sphärischen Tensoren zugleich auch als sphärisch irreduzible Tensoren bezeichnet. Bei der Entwicklung in einer Basis aus sphärisch irreduziblen Tensoren (SIT-Basis) werden Operatoren also über ihr Transformationsverhalten unter Rotationen des Systems beschrieben.

Nun soll gezeigt werden, wie sphärische Tensoren aus (bereits berechneten) kartesischen Tensoren konstruiert werden können [Bri93]. Bezeichne dazu $D = 1 - i\alpha\mathcal{J}_k$ eine infinitesimale Rotation mit Darstellung

$$\mathscr{D}^k_{q',q} = \langle kq'|1 - i\alpha\mathcal{J}_k|kq\rangle = \delta_{q'q} - i\alpha\langle kq'|\mathcal{J}_k|kq\rangle, \tag{A.5.3}$$

dann gilt mit Gleichung $(\mathrm{A}.5.2)$ auch

$$\begin{aligned}(1 - i\alpha\mathcal{J}_k)\, T_{k,q}\, (1 + i\alpha\mathcal{J}_k) &= \sum_{q'} T_{k,q'}\mathscr{D}^k_{q',q} \\ \Leftrightarrow \mathcal{J}_k T_{k,q} - T_{k,q}\mathcal{J}_k &= \sum_{q'} T_{k,q'}\langle kq'|\mathcal{J}_k|kq\rangle.\end{aligned} \tag{A.5.4}$$

Für $\mathcal{J}_k = \mathcal{J}_z$ bzw. $\mathcal{J}_k = \mathcal{J}_\pm$ ergeben sich daraus mit den Gleichungen $(\mathrm{A}.1.8)$, $(\mathrm{A}.1.18)$ und $(\mathrm{A}.1.19)$ die Kommutatorrelationen

$$[\mathcal{J}_z, T_{k,q}] = qT_{k,q} \tag{A.5.5}$$

$$[\mathcal{J}_\pm, T_{k,q}] = \sqrt{(k \pm q + 1)(k \mp q)}\hat{T}_{k,q\pm1} \tag{A.5.6}$$

für die sphärischen Tensoroperatoren mit den Drehimpulskomponenten. Sei nun $\mathbf{A}$ ein beliebiger kartesischer Vektoroperator. Bei einer infinitesimalen Drehung von A_z um die z-Achse

$$(1 - i\alpha\mathcal{J}_z)\, A_z\, (1 + i\alpha\mathcal{J}_z) = A_z - i\alpha[\mathcal{J}_z, A_z] \stackrel{!}{=} A_z \tag{A.5.7}$$

darf sich die z-Komponente von $\mathbf{A}$ nicht ändern, es muß also gelten $[\mathcal{J}_z, A_z] = 0$. Soll $\mathbf{A}$ durch einen sphärischen Tensoroperator $T_{1,q}$ von Rang 1 ausgedrückt werden, läßt sich dies mit den Kommutatorrelationen aus Gleichung $(\mathrm{A}.5.5)$ und $(\mathrm{A}.5.6)$ nur dann erfüllen, wenn $T_{1,0} = A_z$ angesetzt wird. Ganz analog gilt für die Transversalkomponenten A_x und A_y bei einer infinitesimalen Drehung um die z-Achse

$$(1 - i\alpha\mathcal{J}_z)\, A_x\, (1 + i\alpha\mathcal{J}_z) = A_x - i\alpha[\mathcal{J}_z, A_x] \stackrel{!}{=} A_x - \alpha A_y \Rightarrow [\mathcal{J}_z, A_x] = iA_y \tag{A.5.8}$$

$$(1 - i\alpha\mathcal{J}_z)\, A_y\, (1 + i\alpha\mathcal{J}_z) = A_y - i\alpha[\mathcal{J}_z, A_y] \stackrel{!}{=} A_y + \alpha A_x \Rightarrow [\mathcal{J}_z, A_y] = -iA_x. \tag{A.5.9}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung $(\mathrm{A}.5.6)$

$$T_{1,\pm1} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mathcal{J}_\pm, T_{1,0}] \stackrel{\text{Glg.(A.1.2)}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}\left([\mathcal{J}_x, A_z] \pm i[\mathcal{J}_y, A_z]\right) = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\left(A_x \pm iA_y\right). \tag{A.5.10}$$

Umgekehrt lassen sich die kartesischen Komponenten A_x und A_y durch eine Linearkombination der sphärischen Tensoren $T_{1,1}$ und $T_{1,-1}$ ausdrücken. Wird nun im Spezialfall $\mathbf{A}$ durch den in Kapitel A.1 berechneten Drehimpulsoperator $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ ersetzt, erhält man

$$T_{1,0} = \mathcal{J}_z \quad \text{und} \quad T_{1,\pm1} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{J}_\pm. \tag{A.5.11}$$

$\hat{T}_{0,0} = 1/2$	$\hat{T}_{2,\pm2} = \mathcal{J}_\pm^2/(2\sqrt{6})$
$\hat{T}_{1,0} = \mathcal{J}_z/\sqrt{5}$	$\hat{T}_{3,0} = (5\mathcal{J}_z^3 - \mathcal{J}_z(3J(J+1)-1))/(3\sqrt{5})$
$\hat{T}_{1,\pm1} = \mp\mathcal{J}_\pm/\sqrt{10}$	$\hat{T}_{3,\pm1} = \mp[5\mathcal{J}_z^3 - J(J+1) - 1/2, \mathcal{J}_\pm]_+/(4\sqrt{15})$
$\hat{T}_{2,0} = (\mathcal{J}_z^2 - J(J+1))/6$	$\hat{T}_{3,\pm2} = [\mathcal{J}_z, \mathcal{J}_\pm^2]_+/(2\sqrt{6})$
$\hat{T}_{2,\pm1} = \mp[\mathcal{J}_z, \mathcal{J}_\pm]_+/(2\sqrt{6})$	$\hat{T}_{3,\pm3} = \mp\mathcal{J}_\pm^3/6$

Tabelle A.1: Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren für $\mathcal{J} = 3/2$ bis Rang 3

Andersherum ergibt sich mit Gleichung (A.1.2)

$$\mathcal{J}_x = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,(T_{1,-1} - T_{1,1}) \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{J}_y = i\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,(T_{1,1} + T_{1,-1})\,. \tag{A.5.12}$$

Um auch sphärische Tensoroperatoren höheren Ranges aus den kartesischen Drehimpulsoperatoren konstruieren zu können, müssen zunächst Produkte von sphärischen Tensoroperatoren betrachtet werden. Das direkte Tensorprodukt zweier sphärischer Tensoren R_{kq} und S_{kq} liefert nur eine reduzible Darstellung

$$R'_{kq}S'_{k'q'} = \sum_{pp'} R_{kp}S_{k'p'}\mathscr{D}^k_{p,q}\mathscr{D}^{k'}_{p',q'}, \tag{A.5.13}$$

weil die beiden Tensoren unter einer Rotationen des Systems einzeln transformieren. Hingegen transformiert der Tensor

$$\hat{T}_{K,Q} = \sum_q R_{kq}S_{k'Q-q}\langle k\,k'\,q\,Q-q|K\,Q\rangle \tag{A.5.14}$$

nach einer irreduziblen Darstellung $\mathscr{D}^K$, d. h.

$$\hat{T}'_{K,Q} = \sum_P \hat{T}_{K,P}\mathscr{D}^K_{P,Q}, \tag{A.5.15}$$

wie im Anhang in Abschnitt B.15 bewiesen wird. Mit den Gleichungen (A.5.14) und (A.5.11) können nun aus den zuvor berechneten sphärisch irreduziblen Tensoren vom Rang 1 neue sphärische irreduzible Tensoren mit höherem Rang berechnet werden. Die dazu benötigten Clebsch-Gordan-Koeffizieten finden sich in Anhang C.5, ein paar durchgerechnete Beispiele in Anhang B.17.

Die sphärischen Tensoroperatoren sind bezüglich des in Gleichung (A.3.9) definierten Skalarproduktes zunächst orthogonal zueinander. Sie können über $\hat{T}_{k,q} = N_k T_{k,q}$ normiert werden, um zusätzlich die Orthonormalität

$$\langle\hat{T}_{k,q}|\hat{T}_{k',q'}\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{T}^\dagger_{k,q}\hat{T}_{k',q'}\right) = \delta_{k'k}\delta_{q'q} \tag{A.5.16}$$

des Basissystems zu erreichen. Die Normierungsfaktoren lauten [vdM03a]

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{5}} \qquad N_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \qquad N_3 = \frac{\sqrt{2}}{3}. \tag{A.5.17}$$

Eine vollständige Auflistung der normierten irreduziblen Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ für $\mathcal{J} = 3/2$ (bis Rang 3) ausgedrückt in den kartesischen Drehimpulsoperatoren ist in Tabelle A.1 wiedergegeben, explizit ausgerechnet sind sie in Tabelle C.1. In der Herleitung der Dynamik des Spin-3/2-Systems in den Kapiteln 2, 3 und 4 werden ausschließlich die normierten Tensoroperatoren verwendet, die dort als Vektor geschrieben durch $|kq\rangle$ bezeichnet sind.

Zur Berechnung von Matrixelementen der Tensoroperatoren kann ebenfalls das Wigner-Eckart-Theorem

$$\langle\alpha JM|T_{k,q}|\alpha' J' M'\rangle = \langle\alpha J||\mathbf{T_k}||\alpha' J'\rangle\langle J\,M|J'\,k\,M'\,q\rangle \tag{A.5.18}$$

verwendet werden. Es zeigt, daß sich die Tensoroperatoren zerlegen lassen in ein reduziertes Matrixelement, das die Dynamik beschreibt und unabhängig von der magnetischen Quantenzahl ist, und einen Clebsch-Gordan-Koeffizienten, der die geometrische Information oder die Richtungsabhängigkeit des Systems beinhaltet. Da dieses Theorem in Kapitel 4.2 eine wichtige Rolle spielt, wird der Beweis in Anhang B.16 angegeben.

B Berechnungen und Beweise

Es folgen einige Berechnungen und Beweise, die in den Anhang ausgegliedert wurden, um die eigentlich Behandlung des jeweiligen Problems im Hauptteil nicht unnötig aufzuhalten.

B.1 Beweis von Gleichung (3.1.9)

Gleichung (3.1.8) liefert

$$\sigma = e^{-i\mathcal{H}_0 t}\sigma^* e^{i\mathcal{H}_0 t} \tag{B.1.1}$$

für die Relation zwischen dem Dichteoperator im Schrödinger- bzw. im Wechselwirkungsbild. Damit gilt unter Anwendung der Liouville-Gleichung (A.3.6) und $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}$

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{dt} &\overset{\text{Glg.(B.1.1)}}{=} -i[\mathcal{H}_0, \sigma] + e^{-i\mathcal{H}_0 t}\frac{d\sigma^*}{dt}e^{i\mathcal{H}_0 t} \\ &= -i[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}, \sigma].\end{aligned} \tag{B.1.2}$$

Durch das dreimalige Einschieben einer $\mathbb{1} = \exp(i\mathcal{H}_0 t)\exp(-i\mathcal{H}_0 t)$ ergibt sich

$$\begin{aligned}&-i[\mathcal{H}_0, \sigma] + e^{-i\mathcal{H}_0 t}\frac{d\sigma^*}{dt}e^{i\mathcal{H}_0 t} \\ &\qquad = -i\left(e^{-i\mathcal{H}_0 t}\left(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}^*_{\text{int}}\right)\sigma^* e^{i\mathcal{H}_0 t} - e^{-i\mathcal{H}_0 t}\sigma^*\left(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}^*_{\text{int}}\right)e^{i\mathcal{H}_0 t}\right).\end{aligned} \tag{B.1.3}$$

Nun läßt sich $[\mathcal{H}_0, \sigma]$ auf beiden Seiten kürzen, und man multipliziert mit $e^{i\mathcal{H}_0 t}$ von links und $e^{-i\mathcal{H}_0 t}$ von rechts und erhält

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = -i[\mathcal{H}^*_{\text{int}}, \sigma^*]. \tag{B.1.4}$$

B.2 Transformation der Tensoroperatoren ins Wechselwirkungsbild

Zur Berechnung der Tensoroperatoren im Wechselwirkungsbild wird die Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$e^A B e^{-A} = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}[A, B]_m \tag{B.2.1}$$

herangezogen. Dabei gilt

$$[A, B]_m = [A, [A, B]_{m-1}] \text{ und } [A, B]_0 = B. \tag{B.2.2}$$

Weiterhin wird der Kommutator aus Gleichung (C.2.1)

$$[\hat{T}_{1,0}, \hat{T}_{k,q}] = \frac{q}{\sqrt{5}}\hat{T}_{k,q} \tag{B.2.3}$$

benötigt, mit dem sich mit Gleichung (B.2.2) direkt

$$[\hat{T}_{1,0}, \hat{T}_{k,q}]_m = \left(\frac{q}{\sqrt{5}}\right)^m \hat{T}_{k,q} \tag{B.2.4}$$

ergibt. Damit gilt dann wegen $\mathcal{H}_0 = -\sqrt{5}\,\omega_0\,\hat{T}_{1,0}$ (siehe Gleichung $(2.2.10)$) für die sphärischen Tensoren im Wechselwirkungsbild

$$\begin{aligned}\hat{T}^*_{k,q} &= e^{i\mathcal{H}_0 t}\hat{T}_{k,q}e^{-i\mathcal{H}_0 t} = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}[-i\mathcal{H}_0 t,\hat{T}_{k,q}]_m = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}\left(-i\sqrt{5}\omega_0 t\right)^m[\hat{T}_{1,0},\hat{T}_{k,q}]_m \\ &= \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}\left(-qi\omega_0 t\right)^m\hat{T}_{k,q} = \hat{T}_{k,q}\,e^{-qi\omega_0 t}. \end{aligned} \tag{B.2.5}$$

B.3 Beweis von Gleichung (3.5.1) (Wirkung eines $180°$-Pulses)

Behauptet wird, daß

$$d^{(j)}_{m',m}(\pi) = (-1)^{j-m}\delta_{m',-m}. \tag{B.3.1}$$

Zum Beweis wird die allgemeine Formel von Wigner für die d-Matrix-Elemente

$$\begin{aligned}d^{(j)}_{m',m}(\theta) = \sqrt{(j+m')!(j-m')!(j+m)!(j-m)!}\sum_s \frac{(-1)^{m'-m+s}}{(j+m-s)!s!(m'-m+s)!(j-m'-s)!} \\ \times\left(\cos\tfrac{\theta}{2}\right)^{2j+m-m'-2s}\left(\sin\tfrac{\theta}{2}\right)^{m'-m+2s}\end{aligned} \tag{B.3.2}$$

herangezogen [Wig31]. Die Summe geht dabei über solche Werte von s, für die die Fakultäten nichtnegativ sind. Beispielsweise müssen die Terme $j+m-s$ und $j-m'-s$ jeweils größer oder gleich 0 sein. Bei $\theta=\pi$ überlebt wegen $\cos\pi/2 = 0$ nur ein einziger Term der Summe, nämlich der Term 0^0, d.h. der Term mit $s = j+(m-m')/2$. Für diesen Wert von s gilt

$$j+m-s = \frac{m+m'}{2} \geq 0 \tag{B.3.3}$$

und

$$j-m'-s = -\frac{m+m'}{2} \geq 0. \tag{B.3.4}$$

Um beide Bedingungen erfüllen zu können, muß gelten $m' = -m$. Wegen

$$m'-m+s = j-m \qquad \text{und} \qquad s = j+m \tag{B.3.5}$$

kürzen sich in diesem Fall alle Fakultäten weg und übrig bleibt die Behauptung in Gleichung $(\mathrm{B.3.1})$.

B.4 Beweis von $e^{A\,B\,A^{-1}} = A\,e^B\,A^{-1}$

Behauptung: $e^{A\,B\,A^{-1}} = A\,e^B\,A^{-1}$
Beweis:

$$\begin{aligned}e^{A\,B\,A^{-1}} &= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(A\,B\,A^{-1})^k}{k!} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(A\,B\,A^{-1})(A\,B\,A^{-1})...(A\,B\,A^{-1})}{k!} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty}\frac{A\,B^k\,A^{-1}}{k!} \\ &= A\,e^B\,A^{-1}\end{aligned} \tag{B.4.1}$$

B.5 Beweis von Gleichung (4.3.8)

Bei der Berechnung werden die Kommutatorrelationen (C.2.1), (C.2.14), (C.2.17), (C.2.20) und (C.2.24) benötigt, aus denen sich die folgenden Doppelkommutatoren berechnen:

$$[\hat{T}_{2,0}, [\hat{T}^\dagger_{2,0}, \hat{T}_{1,0}]] = [\hat{T}_{2,0}, [\hat{T}^\dagger_{2,0}, \hat{T}_{3,0}]] = 0 \tag{B.5.1}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, [\hat{T}^\dagger_{2,\pm1}, \hat{T}_{1,0}]] = \tfrac{1}{5}\left(\hat{T}_{1,0} + 2\hat{T}_{3,0}\right) \tag{B.5.2}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, [\hat{T}^\dagger_{2,\pm2}, \hat{T}_{1,0}]] = \tfrac{2}{5}\left(2\hat{T}_{1,0} - \hat{T}_{3,0}\right) \tag{B.5.3}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, [\hat{T}^\dagger_{2,\pm1}, \hat{T}_{3,0}]] = \tfrac{2}{5}\left(\hat{T}_{1,0} + 2\hat{T}_{3,0}\right) \tag{B.5.4}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, [\hat{T}^\dagger_{2,\pm2}, \hat{T}_{3,0}]] = \tfrac{1}{5}\left(-2\hat{T}_{1,0} + \hat{T}_{3,0}\right). \tag{B.5.5}$$

In Gleichung (4.3.4) eingesetzt erhält man

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{1,0}}{\mathrm{d}t} = &-\Big\{\frac{2}{5}\left(2\hat{T}_{1,0} - \hat{T}_{3,0}\right)\left(J_{-2}(-2\omega_0) + iK_{-2}(-2\omega_0)\right) + \frac{1}{5}\left(\hat{T}_{1,0} + 2\hat{T}_{3,0}\right)\left(J_{-1}(-\omega_0) + iK_{-1}(-\omega_0)\right)\\ &+\frac{1}{5}\left(\hat{T}_{1,0} + 2\hat{T}_{3,0}\right)\left(J_1(\omega_0) + iK_1(\omega_0)\right) + \frac{2}{5}\left(2\hat{T}_{1,0} - \hat{T}_{3,0}\right)\left(J_2(2\omega_0) + iK_2(2\omega_0)\right)\Big\}.\end{aligned} \tag{B.5.6}$$

Aus Gleichung (4.3.7) folgt $J_m(-\omega) = J_m(\omega)$ sowie $K_{-m}(-\omega) = -K_m(\omega)$ wodurch sich die Terme weiter zusammenfassen lassen:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{1,0}}{\mathrm{d}t} &= -\left(\frac{2}{5}\left(\hat{T}_{1,0} + 2\hat{T}_{3,0}\right)J_1 + \frac{4}{5}\left(2\hat{T}_{1,0} - \hat{T}_{3,0}\right)J_2\right)\\ &= -\left(\left(\frac{2}{5}J_1 + \frac{8}{5}J_2\right)\hat{T}_{1,0} + \frac{4}{5}\left(J_1 - J_2\right)\hat{T}_{3,0}\right).\end{aligned} \tag{B.5.7}$$

Die Differentialgleichung für $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,0}}{\mathrm{d}t}$ berechnet sich völlig analog und man erhält Gleichung (4.3.8).

B.6 Beweis von Gleichung (4.3.17)

Das Vorgehen geschieht analog zu Kapitel B.5. Benötigt werden die Kommutatorrelationen (C.2.5), (C.2.12), (C.2.13), (C.2.22) und (C.2.26). Daraus erhält man die Doppelkommutatoren

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, [\hat{T}^\dagger_{2,\pm1}, \hat{T}_{2,0}]] = \hat{T}_{2,0} \tag{B.6.1}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, [\hat{T}^\dagger_{2,\pm2}, \hat{T}_{2,0}]] = \hat{T}_{2,0}. \tag{B.6.2}$$

In Gleichung (4.3.4) eingesetzt erhält man

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,0}}{\mathrm{d}t} = &-\Big\{\hat{T}_{2,0}\left(J_{-2}(-2\omega_0) + iK_{-2}(-2\omega_0)\right) + \hat{T}_{2,0}\left(J_{-1}(-\omega_0) + iK_{-1}(-\omega_0)\right)\\ &+\hat{T}_{2,0}\left(J_1(\omega_0) + iK_1(\omega_0)\right) + \hat{T}_{2,0}\left(J_2(2\omega_0) + iK_2(2\omega_0)\right)\Big\},\end{aligned} \tag{B.6.3}$$

und wegen $J_m(-\omega) = J_m(\omega)$ sowie $K_{-m}(-\omega) = -K_m(\omega)$ gilt

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,0}}{\mathrm{d}t} = -\left(2J_1 + 2J_2\right)\hat{T}_{2,0} \tag{B.6.4}$$

Die Lösung lautet damit

$$\hat{T}_{2,0} \longrightarrow f^{(0)}_{22}\hat{T}_{2,0} \quad \text{mit} \quad f^{(0)}_{22} = e^{-R^{(0)}_3 t} \quad \text{und} \quad R^{(0)}_3 = 2J_1 + 2J_2, \tag{B.6.5}$$

was gerade Gleichung (4.3.17) entspricht.

B.7 Beweis von Gleichung (4.3.18)

Die Berechnung der Relaxation von Einquantenkohärenzen stellt sich als komplexer heraus als der analoge Fall der Relaxation von Nullquantenkohärenzen in Abschnitt B.5, weil die Kohärenzordnungen $+1$ und -1 getrennt betrachtet werden müssen. Benötigt werden die Kommutatorrelationen (C.2.3), (C.2.4), (C.2.5), (C.2.12), (C.2.16), (C.2.18), (C.2.21), (C.2.22) und (C.2.25). Daraus erhält man die folgenden Doppelkommutatoren:

$$[\hat{T}_{2,0},[\hat{T}^{\dagger}_{2,0},\hat{T}_{1,\pm1}]] = \tfrac{3}{5}\hat{T}_{1,\pm1} + \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.1}$$

$$[\hat{T}_{2,0},[\hat{T}^{\dagger}_{2,0},\hat{T}_{3,\pm1}]] = \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{1,\pm1} + \tfrac{2}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.2}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm1},\hat{T}_{1,\pm1}]] = \tfrac{3}{5}\hat{T}_{1,\pm1} + \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.3}$$

$$[\hat{T}_{2,\mp1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp1},\hat{T}_{1,\pm1}]] = \tfrac{2}{5}\hat{T}_{1,\pm1} - \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.4}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm1},\hat{T}_{3,\pm1}]] = \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{1,\pm1} + \tfrac{2}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.5}$$

$$[\hat{T}_{2,\mp1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp1},\hat{T}_{3,\pm1}]] = -\tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{1,\pm1} + \tfrac{3}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.6}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm2},\hat{T}_{1,\pm1}]] = \tfrac{2}{5}\hat{T}_{1,\pm1} - \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.7}$$

$$[\hat{T}_{2,\mp2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp2},\hat{T}_{1,\pm1}]] = 0 \tag{B.7.8}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm2},\hat{T}_{3,\pm1}]] = \tfrac{2}{5}\hat{T}_{1,\pm1} - \tfrac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,\pm1} \tag{B.7.9}$$

$$[\hat{T}_{2,\mp2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp2},\hat{T}_{3,\pm1}]] = 0. \tag{B.7.10}$$

In Gleichung (4.3.4) eingesetzt erhält man

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{1,1}}{\mathrm{d}t} = -\Bigg\{&\left(\frac{2}{5}\hat{T}_{1,1} - \frac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,1}\right)\Big(J_{-1}(-\omega_0) + iK_{-1}(-\omega_0)\Big) + \left(\frac{3}{5}\hat{T}_{1,1} + \frac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,1}\right)J_0(0)\\ &+\left(\frac{3}{5}\hat{T}_{1,1} + \frac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,1}\right)\Big(J_1(\omega_0) + iK_1(\omega_0)\Big) + \left(\frac{2}{5}\hat{T}_{1,1} - \frac{\sqrt{6}}{5}\hat{T}_{3,1}\right)\Big(J_2(2\omega_0) + iK_2(2\omega_0)\Big)\Bigg\}\end{aligned} \tag{B.7.11}$$

und wegen $J_m(-\omega) = J_m(\omega)$ sowie $K_{-m}(-\omega) = -K_m(\omega)$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{1,1}}{\mathrm{d}t} = -\left\{\hat{T}_{1,1}\left(\frac{3}{5}J_0 + J_1 + \frac{2}{5}J_2 + \frac{1}{5}iK_1 + \frac{2}{5}iK_2\right) + \hat{T}_{3,1}\left(\frac{\sqrt{6}}{5}J_0 - \frac{\sqrt{6}}{5}J_2 + \frac{2\sqrt{6}}{5}iK_1 - \frac{\sqrt{6}}{5}iK_2\right)\right\}. \tag{B.7.12}$$

Für die zeitliche Ableitung von $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{1,-1}}{\mathrm{d}t}$ erhält man analog

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{1,-1}}{\mathrm{d}t} = -\left\{\hat{T}_{1,-1}\left(\frac{3}{5}J_0 + J_1 + \frac{2}{5}J_2 - \frac{1}{5}iK_1 - \frac{2}{5}iK_2\right) + \hat{T}_{3,1}\left(\frac{\sqrt{6}}{5}J_0 - \frac{\sqrt{6}}{5}J_2 - \frac{2\sqrt{6}}{5}iK_1 + \frac{\sqrt{6}}{5}iK_2\right)\right\} \tag{B.7.13}$$

Die Differentialgleichungen für $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,\pm1}}{\mathrm{d}t}$ werden vollkommen analog berechnet und man erhält zunächst für die Übergangsmatrix

$$M_{\pm1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{5}(3J_0 + 5J_1 + 2J_2 \pm i(K_1 + 2K_2)) & \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2 \pm i(2K_1 - K_2)) \\ \frac{\sqrt{6}}{5}(J_0 - J_2 \pm i(2K_1 - K_2)) & \frac{1}{5}(2J_0 + 5J_1 + 3J_2 \mp i(K_1 - 3K_2)) \end{pmatrix} \tag{B.7.14}$$

Wenn die K_m vernachlässigt werden, ergibt sich Gleichung (4.3.18).

B.8 Beweis von Gleichung (4.3.26)

Das Vorgehen geschieht analog zu den Kapiteln B.5 bzw. B.7. Benötigt werden die Kommutatorrelationen (C.2.1), (C.2.3), (C.2.6), (C.2.12), (C.2.14), (C.2.15), (C.2.16), (C.2.18), (C.2.20), (C.2.25) und (C.2.27). Daraus erhält

man die Doppelkommutatoren

$$[\hat{T}_{2,0},[\hat{T}^{\dagger}_{2,0},\hat{T}_{2,\pm1}]] = \hat{T}_{2,\pm1} \tag{B.8.1}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm1},\hat{T}_{2,\pm1}]] = \hat{T}_{2,\pm1} \tag{B.8.2}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp1},\hat{T}_{2,\pm1}]] = 0 \tag{B.8.3}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm2},\hat{T}_{2,\pm1}]] = \hat{T}_{2,\pm1} \tag{B.8.4}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp2},\hat{T}_{2,\pm1}]] = \hat{T}_{2,\pm1}. \tag{B.8.5}$$

In Gleichung (4.3.4) eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,1}}{\mathrm{d}t} =& -\Big\{\hat{T}_{2,1}\Big(J_{-2}(-2\omega_0)+iK_{-2}(-2\omega_0)\Big)+\hat{T}_{2,1}J_0(0)\\ &+\hat{T}_{2,1}\Big(J_1(\omega_0)+iK_1(\omega_0)\Big)+\hat{T}_{2,1}\Big(J_2(2\omega_0)+iK_2(2\omega_0)\Big)\Big\},\end{aligned} \tag{B.8.6}$$

und wegen $J_m(-\omega)=J_m(\omega)$ sowie $K_{-m}(-\omega)=-K_m(\omega)$ gilt

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,1}}{\mathrm{d}t} = -\left\{J_0+J_1+2J_2+iK_1\right\}\hat{T}_{2,1}. \tag{B.8.7}$$

Für die zeitliche Ableitung von $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,-1}}{\mathrm{d}t}$ erhält man analog

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,-1}}{\mathrm{d}t} = -\left\{J_0+J_1+2J_2-iK_1\right\}\hat{T}_{2,-1}. \tag{B.8.8}$$

Die Lösung lautet damit

$$\hat{T}_{2,\pm1} \longrightarrow f_{22}^{(1)}\hat{T}_{2,\pm1} \quad \text{mit} \quad f_{22}^{(\pm1)} = e^{-R_3^{(\pm1)}t} \quad \text{und} \quad R_3^{(\pm1)} = J_0+J_1+2J_2\pm iK_1 \tag{B.8.9}$$

Wenn K_1 vernachlässigt wird, ergibt sich Gleichung (4.3.26).

B.9 Beweis von Gleichung (4.3.27)

Das Vorgehen geschieht analog zu den Kapiteln B.5 bzw. B.7. Benötigt werden die Kommutatorrelationen (C.2.1), (C.2.4), (C.2.13), (C.2.15), (C.2.16), (C.2.17), (C.2.19), (C.2.21), (C.2.23) und (C.2.24). Daraus erhält man die Doppelkommutatoren

$$[\hat{T}_{2,0},[\hat{T}^{\dagger}_{2,0},\hat{T}_{2,\pm2}]] = \hat{T}_{2,\pm2} \tag{B.9.1}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm1},\hat{T}_{2,\pm2}]] = \hat{T}_{2,\pm2} \tag{B.9.2}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp1},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp1},\hat{T}_{2,\pm2}]] = \hat{T}_{2,\pm2} \tag{B.9.3}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\pm2},\hat{T}_{2,\pm2}]] = \hat{T}_{2,\pm2} \tag{B.9.4}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp2},[\hat{T}^{\dagger}_{2,\mp2},\hat{T}_{2,\pm2}]] = 0. \tag{B.9.5}$$

In Gleichung (4.3.4) eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,2}}{\mathrm{d}t} =& -\Big\{\hat{T}_{2,2}\Big(J_{-1}(-\omega_0)+iK_{-1}(-\omega_0)\Big)+\hat{T}_{2,2}J_0(0)\\ &+\hat{T}_{2,2}\Big(J_1(\omega_0)+iK_1(\omega_0)\Big)+\hat{T}_{2,2}\Big(J_2(2\omega_0)+iK_2(2\omega_0)\Big)\Big\},\end{aligned} \tag{B.9.6}$$

und wegen $J_m(-\omega)=J_m(\omega)$ sowie $K_{-m}(-\omega)=-K_m(\omega)$ gilt

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,2}}{\mathrm{d}t} = -\left\{J_0+2J_1+J_2+iK_2\right\}\hat{T}_{2,2}. \tag{B.9.7}$$

Für die zeitliche Ableitung von $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,-2}}{\mathrm{d}t}$ erhält man analog

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{2,-2}}{\mathrm{d}t} = -\left\{J_0 + J_1 + 2J_2 - iK_2\right\}\hat{T}_{2,-2}. \tag{B.9.8}$$

Die Lösung lautet damit

$$\hat{T}_{2,\pm2} \longrightarrow f_{22}^{(\pm2)}\hat{T}_{2,\pm2} \quad \text{mit} \quad f_{22}^{(\pm2)} = e^{-R_1^{(\pm2)}t} \quad \text{und} \quad R_1^{(\pm2)} = J_0 + 2J_1 + J_2 \pm iK_2 \tag{B.9.9}$$

Wenn K_2 vernachlässigt wird, ergibt sich Gleichung $(4.3.27)$.

B.10 Beweis von Gleichung (4.3.28)

Das Vorgehen geschieht analog zu den Kapiteln B.5 bzw. B.7. Benötigt werden die Kommutatorrelationen $(\mathrm{C}.2.13)$, $(\mathrm{C}.2.19)$, $(\mathrm{C}.2.26)$. Daraus erhält man die Doppelkommutatoren

$$[\hat{T}_{2,0}, [\hat{T}_{2,0}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = \hat{T}_{3,\pm2} \tag{B.10.1}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm1}, [\hat{T}_{2,\pm1}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = 0 \tag{B.10.2}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp1}, [\hat{T}_{2,\mp1}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = 0 \tag{B.10.3}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm2}, [\hat{T}_{2,\pm2}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = \hat{T}_{3,\pm2} \tag{B.10.4}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp2}, [\hat{T}_{2,\mp2}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = 0. \tag{B.10.5}$$

In Gleichung $(4.3.4)$ eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,2}}{\mathrm{d}t} &= -\left\{\hat{T}_{3,2}J_0(0) + \hat{T}_{3,2}\left(J_2(2\omega_0) + iK_2(2\omega_0)\right)\right\} \\ &= -\left(J_0 + J_2 + iK_2\right)\hat{T}_{3,2}.\end{aligned} \tag{B.10.6}$$

Für die zeitliche Ableitung von $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,-2}}{\mathrm{d}t}$ erhält man analog

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,-2}}{\mathrm{d}t} = -\left(J_0 + J_2 - iK_2\right)\hat{T}_{3,-2}. \tag{B.10.7}$$

Die Lösung lautet damit

$$\hat{T}_{3,\pm2} \longrightarrow f_{33}^{(\pm2)}\hat{T}_{3,\pm2} \quad \text{mit} \quad f_{33}^{(\pm2)} = e^{-R_2^{(\pm2)}t} \quad \text{und} \quad R_2^{(\pm2)} = J_0 + J_2 \pm iK_2. \tag{B.10.8}$$

Wenn K_2 vernachlässigt wird, ergibt sich Gleichung $(4.3.28)$.

B.11 Beweis von Gleichung (4.3.29)

Das Vorgehen geschieht analog zu den Kapiteln B.5 bzw. B.7. Benötigt werden die Kommutatorrelationen $(\mathrm{C}.2.15)$, $(\mathrm{C}.2.23)$ und $(\mathrm{C}.2.27)$. Daraus erhält man die Doppelkommutatoren

$$[\hat{T}_{2,0}, [\hat{T}_{2,0}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm3}]] = 0 \tag{B.11.1}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm1}, [\hat{T}_{2,\pm1}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm3}]] = \hat{T}_{3,\pm3} \tag{B.11.2}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp1}, [\hat{T}_{2,\mp1}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = 0 \tag{B.11.3}$$
$$[\hat{T}_{2,\pm2}, [\hat{T}_{2,\pm2}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = \hat{T}_{3,\pm3} \tag{B.11.4}$$
$$[\hat{T}_{2,\mp2}, [\hat{T}_{2,\mp2}^\dagger, \hat{T}_{3,\pm2}]] = 0. \tag{B.11.5}$$

In Gleichung $(4.3.4)$ eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,3}}{\mathrm{d}t} &= -\left\{\hat{T}_{3,3}\left(J_1(\omega_0)+iK_1(\omega_0)\right)+\hat{T}_{3,3}\left(J_2(2\omega_0)+iK_2(2\omega_0)\right)\right\}\\ &= -\left(J_1+J_2+i(K_1+K_2)\right)\hat{T}_{3,3}.\end{aligned} \tag{B.11.6}$$

Für die zeitliche Ableitung von $\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,-3}}{\mathrm{d}t}$ erhält man analog

$$\frac{\mathrm{d}\hat{T}_{3,-3}}{\mathrm{d}t} = -\left(J_1+J_2-i(K_1+K_2)\right)\hat{T}_{3,-3}. \tag{B.11.7}$$

Die Lösung lautet damit

$$\hat{T}_{3,\pm3} \longrightarrow f_{33}^{(\pm3)}\hat{T}_{3,\pm3} \quad \text{mit} \quad f_{33}^{(\pm3)} = e^{-R_1^{(\pm3)}t} \quad \text{und} \quad R_1^{(\pm3)} = J_1+J_2 \pm i(K_1+K_2). \tag{B.11.8}$$

Wenn K_1 und K_2 vernachlässigt werden, ergibt sich Gleichung $(4.3.29)$.

B.12 Beweis der Phase-Cycling-Bedingung (Gleichung 7.6.4)

Behauptung: Für $x = e^{2\pi ip/s}$ mit $p, s \in \mathbb{Z}$ gilt

$$S_+ = \sum_{k=0}^{s-1} x^k = \begin{cases} s & \text{für } p/s \in \mathbb{Z} \\ 0 & \text{für } p/s \notin \mathbb{Z} \end{cases} \tag{B.12.1}$$

bzw.

$$S_- = \sum_{k=0}^{s-1} (-1)^k x^k = \begin{cases} s & \text{für } p/s \in \frac{2\mathbb{Z}+1}{2} \\ 0 & \text{für } p/s \notin \frac{2\mathbb{Z}+1}{2} \end{cases} \tag{B.12.2}$$

Beweis: Mit $S_\pm = \sum_{k=0}^{s-1}(\pm1)^k x^k$ gilt $xS_\pm = \pm S_\pm$, da, wegen $p \in \mathbb{Z}$, $x^s = 1$ ist. Umgeformt erhält man $S_\pm(x \mp 1) = 0$. Nun müssen zwei Fälle unterschieden werden. Entweder ist $x \neq \pm1$, dann muß $S_\pm = 0$ sein. Oder $x = \pm1$, dann ist $S_\pm = s$. Nun ist $x = e^{2\pi ip/s} = 1$ äquivalent zu $p/s \in \mathbb{Z}$ und $x = e^{2\pi ip/s} = -1$ bedeutet $p/s \in \frac{2\mathbb{Z}+1}{2}$. Der Beweis für S_+ wurde [Lev08] entnommen.

B.13 Filtern gerader bzw. ungerader Kohärenzordnungen (Exorcycle)

Mit dem sogenannten EXORCYCLE auf einem Puls lassen sich Kohärenzen mit gerader bzw. ungerader Ordnung herausfiltern. Die Länge des Zyklus beträgt $s = 2$ und auf dem Anregungspuls werden die Phasen $(0°, 180°)$ geschaltet. Die Receiverphasen betragen entweder $(0°, 0°)$ oder $(0°, 180°)$.

Im ersten Fall ergibt sich für das aufsummierte Signal

$$S = 1 + e^{ip\pi} = \sum_{k=0}^{1} (e^{2\pi ip/2})^k, \tag{B.13.1}$$

wodurch nur Kohärenzen der Ordnung $p \in 2\mathbb{Z}$, also nur Kohärenzen mit gerader Ordnung, passieren können. Dies sieht man bei einem solch kurzen Zyklus bereits mit bloßem Auge, es wird aber auch durch Gleichung B.12.1 bestätigt.

Im zweiten Fall ergibt sich für das aufsummierte Signal

$$S = 1 - e^{ip\pi} = \sum_{k=0}^{1} (-1)^k (e^{2\pi ip/2})^k, \tag{B.13.2}$$

wodurch nur Kohärenzen der Ordnung $p \in 2\mathbb{Z}+1$, also nur Kohärenzen mit ungerader Ordnung, passieren können, was auch durch Gleichung B.12.2 bestätigt wird.

B.14 Fouriertransformation der ein- und beidseitigen Exponentialfunktion

Der zeitliche Verlauf der Relaxation von NMR-Signalen wird in der BPP-Theorie über Summen von einseitigen Exponentialfunktionen

$$f(t) = \begin{cases} e^{-(\lambda+i\kappa)t} & \text{für } t \geq 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases} \tag{B.14.1}$$

dargestellt. Einseitig bedeutet hier im physikalischen Sinne, daß zu Zeitpunkten $t < 0$ kein Signal vorhanden ist. Die Zerfallskonstante wurde komplex angesetzt.

Für die Fouriertransformation von $f(t)$ erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[f(t)] &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} \mathrm{d}t = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} e^{-i(\omega+\kappa)t} \mathrm{d}t \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left. \frac{e^{-\lambda t} e^{-i(\omega+\kappa)t}}{-(\lambda + i(\omega+\kappa))} \right|_0^{\infty} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\lambda + i(\omega+\kappa)} \\ &= \mathcal{A}(\omega;\lambda,\kappa) + i\mathcal{D}(\omega;\lambda,\kappa) \end{aligned} \tag{B.14.2}$$

mit den üblichen Ausdrücken

$$\mathcal{A}(\omega;\lambda,\kappa) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega+\kappa)^2}, \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{D}(\omega;\lambda,\kappa) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{-(\omega+\kappa)}{\lambda^2 + (\omega+\kappa)^2} \tag{B.14.3}$$

für Absorptions- bzw. Dispersionsanteil.

Zur Berechnung der Wechselwirkung der Kernspins mit ihrer Umgebung wird die Fouriertransformierte der beidseitigen Exponentialfunktion

$$g(t) = e^{-|t|/\tau_C} \tag{B.14.4}$$

benötigt. Sie lautet

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[g(t)] &= \int_{-\infty}^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} \mathrm{d}t = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_C} e^{i\omega t} \mathrm{d}t + \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_C} e^{-i\omega t} \mathrm{d}t \\ &= 2\int_0^{\infty} e^{-t/\tau_C} \cos\omega t \mathrm{d}t = \frac{2\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} \end{aligned} \tag{B.14.5}$$

B.15 Beweis von Gleichung (A.5.15)

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten vermitteln zwischen den Darstellungen bezüglich der verschiedenen Basissysteme:

$$\begin{aligned} \mathscr{D}^{j_1}_{m_1,n_1} \mathscr{D}^{j_2}_{m_2,n_2} &= \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | D | j_1 j_2 n_1 n_2 \rangle \\ &= \sum_{J,M,N} \langle j_1\, j_2\, m_1\, m_2 | J\, M \rangle \langle JM|D|JN\rangle \langle J\, N\, j_1\, j_2 | n_1\, n_2 \rangle \\ &= \sum_{J,M,N} \langle j_1\, j_2\, m_1\, m_2 | J\, M \rangle \langle J\, N | j_1\, j_2\, n_1\, n_2 \rangle \mathscr{D}^{J}_{M,N}. \end{aligned} \tag{B.15.1}$$

$$\begin{aligned} \hat{T}'_{K,Q} &= \sum_q R'_{kq} S'_{k'Q-q} \langle k\, k'\, q\, Q-q | K\, Q \rangle \\ &\overset{\text{Glg. A.5.13}}{=} \sum_q \sum_{pP} R_{kp} S_{k'P-p} \mathscr{D}^{k}_{p,q} \mathscr{D}^{k'}_{P-p,Q-q} \langle k\, k'\, q\, Q-q | K\, Q \rangle \end{aligned}$$

$$\overset{\text{Glg. B.15.1}}{=} \sum_{pP} R_{kp} S_{k'\,P-p} \sum_{K'P'Q'} \mathscr{D}^{K'}_{P',Q'} \underbrace{\sum_{q} \langle k\,k'\,q\,Q-q|K\,Q\rangle \langle K'\,Q'|k\,k'\,q\,Q-q\rangle}_{\delta(K,K')\delta(Q,Q')} \underbrace{\langle k\,k'\,p\,P-p|K'\,P'\rangle}_{\delta(P,P')\langle k\,k'\,p\,P-p|K'\,P\rangle}$$

$$= \sum_{P}\sum_{p} R_{kp} S_{k'\,P-p} \langle k\,k'\,p\,P-p|K\,P\rangle \mathscr{D}^{K}_{P,Q}$$

$$= \sum_{P} \hat{T}_{K,P} \mathscr{D}^{K}_{P,Q} \tag{B.15.2}$$

B.16 Beweis des Wigner-Eckart-Theorems (Gleichung A.5.18)

Da das Wigner-Eckart-Theorem an mehreren Stellen in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt, soll hier ein kurzer Beweis dieses Theorems angegeben werden, der sich an dem Beweis in [Bri93] orientiert.

Zunächst wird festgestellt, daß sich das Tensorprodukt $T_{k,q}|\alpha' k' q'\rangle$ unter einer Rotation des Systems nach einer $\mathscr{D}^k \times \mathscr{D}^{J'}$-Darstellung transformiert. α' bezeichnet dabei zusätzliche Indices. Mittels Gleichung $(\mathrm{A}.5.14)$ wird dazu der entsprechende irreduzible Tensor

$$|\beta K Q\rangle = \sum_{qq'} T_{k,q}|\alpha' J' M'\rangle \langle k\,k'\,q\,q'|K\,Q\rangle$$

konstruiert. Wegen

$$\sum_{KQ} \langle K\,Q|k\,k'\,m\,m'\rangle|\beta K Q\rangle = \sum_{qq'} \underbrace{\sum_{KQ} \langle k\,k'\,q\,q'|K\,Q\rangle \langle K\,Q|k\,k'\,m\,m'\rangle}_{\delta(q,m)\delta(q',m')} T_{k,q}|\alpha' k' q'\rangle$$

$$= \hat{T}_{k,m}|\alpha' k' m'\rangle$$

transformiert sich dieses Tensorprodukt tatsächlich nach einer irreduziblen Darstellung. Im folgenden Schritt wird die entsprechende bra-Form darauf angewendet

$$\langle \alpha J M|T_{k,q}|\alpha' J' M'\rangle = \sum_{KQ} \underbrace{\langle \alpha J M|\beta K Q\rangle}_{J=K,M=Q,\text{sonst Null!}} \langle K\,Q|J'\,k\,M'\,q\rangle$$

$$= \langle \alpha J M|\beta J M\rangle \langle J\,M|J'\,k\,M'\,q\rangle,$$

wobei die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt wird. Da das Skalarprodukt $\langle \alpha J M||\beta J M\rangle$ nicht mehr von M abhängt und um die Abhängigkeit von dem Tensoroperator zu verdeutlichen, wird dies geschrieben als

$$\langle \alpha J M|T_{k,q}|\alpha' J' M'\rangle = \langle \alpha J||\mathbf{T_k}||\alpha' J'\rangle \langle J\,M|J'\,k\,M'\,q\rangle \tag{B.16.1}$$

B.17 Beispiele für Berechnung von sphärisch-irreduziblen Tensoroperatoren

Im folgenden werden ein paar Beispiele durchgerechnet, die demonstrieren sollen, wie sich aus den kartesischen Drehimpulsoperatoren die sphärisch irreduziblen Tensoroperatoren konstruieren lassen. Berechnet werden die nicht normierten Tensoren, die Normierungsfaktoren für die Ermittlung ihrer normierten Antagonisten finden sich in Gleichung $(\mathrm{A}.5.17)$. Bei der Berechnung von $T_{2,0}$ wird $\mathcal{J}_-\mathcal{J}_+ + \mathcal{J}_+\mathcal{J}_- = 2(\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 - \mathcal{J}_z^2)$ verwendet.

$$T_{2,0} \overset{\text{Glg. A.5.14}}{=} \sum_{q} T_{1,q} T_{1,-q} \langle 1\,1\,q\;-q|2\,0\rangle$$

$$\overset{\substack{\text{Tab. A.1}\\ \text{Tab. C.6}}}{=} -\tfrac{1}{2}\mathcal{J}_-\mathcal{J}_+\sqrt{\tfrac{1}{6}} + \mathcal{J}_z^2\sqrt{\tfrac{2}{3}} - \frac{1}{2}\mathcal{J}_+\mathcal{J}_-\sqrt{\tfrac{1}{6}}$$

$$= \sqrt{\tfrac{2}{3}}\mathcal{J}_z^2 - \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{1}{6}}\,2\,(\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 - \mathcal{J}_z^2)$$

$$= \quad \sqrt{\tfrac{1}{6}}\left(3\mathcal{J}_z^2 - J(J+1)\right)$$

$$T_{2,-1} \overset{\text{Glg. A.5.14}}{=} \sum_q T_{1,q} T_{1,-1-q} \langle 1\,1\,q\ -1-q | 2\ -1\rangle$$
$$\overset{\substack{\text{Tab. A.1}\\ \text{Tab. C.6}}}{=} \sqrt{\tfrac{1}{2}}\mathcal{J}_+\mathcal{J}_z\sqrt{\tfrac{1}{2}} + \mathcal{J}_z\sqrt{\tfrac{1}{2}}\mathcal{J}_+\sqrt{\tfrac{1}{2}}$$
$$= \quad \tfrac{1}{2}[\mathcal{J}_z, \mathcal{J}_+]_+$$

$$T_{2,2} \overset{\text{Glg. A.5.14}}{=} \sum_q T_{1,q} T_{1,2-q} \langle 1\,1\,q\,2-q | 2\,2\rangle$$
$$\overset{\substack{\text{Tab. A.1}\\ \text{Tab. C.6}}}{=} T_{1,1} T_{1,1} \langle 1\,1\,1\,1 | 2\,2\rangle$$
$$= \quad \tfrac{1}{2}\mathcal{J}_+^2$$

$$T_{3,3} \overset{\text{Glg. A.5.14}}{=} \sum_q T_{2,q} T_{1,3-q} \langle 2\,1\,q\,3-q | 3\,3\rangle$$
$$\overset{\substack{\text{Tab. A.1}\\ \text{Tab. C.6}}}{=} T_{2,2} T_{1,1} \langle 2\,1\,2\,1 | 3\,3\rangle$$
$$= \quad -\frac{1}{2}\mathcal{J}_+^2\frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{J}_+$$

B.18 Beweis von Gleichung (A.4.3)

Behauptung:

$$\hat{\hat{U}}A = e^{i\hat{\hat{G}}}A = e^{iG}Ae^{-iG}, \tag{B.18.1}$$

Dabei ist $\hat{\hat{G}}$ der Kommutator-Superoperator zu G. Zum Beweis wird die Baker-Campbell-Hausdorff-Gleichung (B.2.1) benutzt, aus der folgt

$$\hat{\hat{U}}A = \sum_n \frac{i^n}{n!}\hat{\hat{G}}^n A = \sum_n \frac{i^n}{n!}[G,A]_n = e^{iG}Ae^{-iG}. \tag{B.18.2}$$

C Tabellen

C.1 Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren für $\mathcal{I} = 3/2$

$$\hat{T}_{0,0} = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{1,0} = \tfrac{1}{\sqrt{20}}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{1,-1} = \tfrac{1}{\sqrt{10}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{1,1} = \tfrac{1}{\sqrt{10}}\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{2,0} = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{2,-1} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{2,1} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{2,-2} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{2,2} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{3,0} = \tfrac{1}{\sqrt{20}}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{3,-1} = \tfrac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{3,1} = \tfrac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{3,-2} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{3,2} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}_{3,-3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{T}_{3,3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Tabelle C.1: Matrixdarstellung der Sphärisch irreduziblen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ für $I = 3/2$. Es gilt $T^{\dagger}_{k,q} = (-1)^q \hat{T}_{k,-q}$. Zitiert nach [Mül87].

C.2 Kommutatorrelationen der Sphärischen Tensoroperatoren

$$[\hat{T}_{1,0}, \hat{T}_{k,q}] = \frac{q}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{k,q} \tag{C.2.1}$$

$$[\hat{T}_{1,1}, \hat{T}_{1,-1}] = -\frac{1}{\sqrt{5}}\hat{T}_{1,0} \tag{C.2.2}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{2,0}] = \pm\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{2,\pm1} \tag{C.2.3}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{2,\pm1}] = \pm\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{2,\pm2} \tag{C.2.4}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{2,\mp1}] = \mp\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{2,0} \tag{C.2.5}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{2,\mp2}] = \mp\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{2,\mp1} \tag{C.2.6}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{3,0}] = \mp\sqrt{\frac{6}{5}}\,\hat{T}_{3,\pm1} \tag{C.2.7}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{3,\pm1}] = \mp\hat{T}_{3,\pm2} \tag{C.2.8}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{3,\pm2}] = \mp\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{3,\pm3} \tag{C.2.9}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{3,\mp2}] = \mp\hat{T}_{3,\mp1} \tag{C.2.10}$$

$$[\hat{T}_{1,\pm1}, \hat{T}_{3,\mp3}] = \mp\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{3,\mp2} \tag{C.2.11}$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,\pm1}] = \pm\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{1,\pm1} \pm \sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{3,\pm1} \tag{C.2.12}$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{2,\pm2}] = \pm\hat{T}_{3,\pm2} \tag{C.2.13}$$

$$[\hat{T}_{2,1}, \hat{T}_{2,-1}] = -\frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{1,0} - \frac{2}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,0} \tag{C.2.14}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, \hat{T}_{2,\pm2}] = \pm\hat{T}_{3,\pm3} \tag{C.2.15}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, \hat{T}_{2,\mp2}] = \pm\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{1,\mp1} \mp \sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{3,\mp1} \tag{C.2.16}$$

$$[\hat{T}_{2,2}, \hat{T}_{2,-2}] = \frac{2}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{1,0} - \frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,0} \tag{C.2.17}$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{3,\pm1}] = \pm\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{2,\pm1} \tag{C.2.18}$$

$$[\hat{T}_{2,0}, \hat{T}_{3,\pm2}] = \pm\hat{T}_{2,\pm2} \tag{C.2.19}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, \hat{T}_{3,0}] = \mp\frac{2}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{2,\pm1} \tag{C.2.20}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, \hat{T}_{3,\pm1}] = \mp\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{2,\pm2} \tag{C.2.21}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, \hat{T}_{3,\mp1}] = \mp\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{2,0} \tag{C.2.22}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm1}, \hat{T}_{3,\mp3}] = \pm\hat{T}_{2,\mp2} \tag{C.2.23}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, \hat{T}_{3,0}] = \pm\frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{2,\pm2} \tag{C.2.24}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, \hat{T}_{3,\mp1}] = \pm\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{2,\pm1} \tag{C.2.25}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, \hat{T}_{3,\mp2}] = \pm\hat{T}_{2,0} \tag{C.2.26}$$

$$[\hat{T}_{2,\pm2}, \hat{T}_{3,\mp3}] = \pm\hat{T}_{2,\mp1} \tag{C.2.27}$$

$$[\hat{T}_{3,0}, \hat{T}_{3,\pm1}] = \pm\sqrt{\frac{6}{5}}\,\hat{T}_{1,\pm1} \mp \frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,\pm1} \tag{C.2.28}$$

$$[\hat{T}_{3,0}, \hat{T}_{3,\pm2}] = \mp\frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,\pm2} \tag{C.2.29}$$

$$[\hat{T}_{3,0}, \hat{T}_{3,\pm3}] = \pm\frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,\pm3} \tag{C.2.30}$$

$$[\hat{T}_{3,1}, \hat{T}_{3,-1}] = -\frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{1,0} + \frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,0} \tag{C.2.31}$$

$$[\hat{T}_{3,\pm1}, \hat{T}_{3,\pm2}] = \mp\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{3,\pm3} \tag{C.2.32}$$

$$[\hat{T}_{3,\pm1}, \hat{T}_{3,\mp2}] = \pm\hat{T}_{1,\mp1} \tag{C.2.33}$$

$$[\hat{T}_{3,\pm1}, \hat{T}_{3,\mp3}] = \mp\sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{3,\mp2} \tag{C.2.34}$$

$$[\hat{T}_{3,2}, \hat{T}_{3,-2}] = \frac{2}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{1,0} - \frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,0} \tag{C.2.35}$$

$$[\hat{T}_{3,\pm2}, \hat{T}_{3,\mp3}] = \mp\sqrt{\frac{3}{5}}\,\hat{T}_{1,\mp1} \mp \sqrt{\frac{2}{5}}\,\hat{T}_{3,\mp1} \tag{C.2.36}$$

$$[\hat{T}_{3,3}, \hat{T}_{3,-3}] = \frac{3}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{1,0} - \frac{1}{\sqrt{5}}\,\hat{T}_{3,0} \tag{C.2.37}$$

Tabelle C.2: Kommutatorrelationen der Sphärisch irreduziblen Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ für $\mathcal{I} = 3/2$. Nicht aufgelistete Kommutatoren sind indentisch Null. In [Bow86] finden sich die entsprechenden Relationen für die nicht normierten Sphärisch irreduziblen Tensoroperatoren.

C.3 d-Matrixlemente

$$d^{(1)}_{0,0}(\beta) = \cos\beta \tag{C.3.1}$$

$$d^{(1)}_{1,1}(\beta) = d^{(1)}_{-1,-1}(\beta) = \cos^2\beta \tag{C.3.2}$$

$$d^{(1)}_{1,0}(\beta) = -d^{(1)}_{0,1}(\beta) = -d^{(1)}_{-1,0}(\beta) = d^{(1)}_{0,-1}(\beta) = \sqrt{\frac{1}{2}}\sin\beta \tag{C.3.3}$$

$$d^{(1)}_{1,-11}(\beta) = d^{(1)}_{-1,1}(\beta) = \sin^2\beta \tag{C.3.4}$$

$$d^{(2)}_{0,0}(\beta) = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right) \tag{C.3.5}$$

$$d^{(2)}_{1,1}(\beta) = d^{(2)}_{-1,-1}(\beta) = \frac{1}{2}\left(\cos\beta + \cos 2\beta\right) \tag{C.3.6}$$

$$d^{(2)}_{1,0}(\beta) = -d^{(2)}_{0,1}(\beta) = -d^{(2)}_{-1,0}(\beta) = d^{(2)}_{0,-1}(\beta) = -\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\beta\sin\beta \tag{C.3.7}$$

$$d^{(2)}_{1,-1}(\beta) = d^{(2)}_{-1,1}(\beta) = \frac{1}{2}\left(\cos\beta - \cos 2\beta\right) \tag{C.3.8}$$

$$d^{(2)}_{2,2}(\beta) = d^{(2)}_{2,-2}(\beta) = \cos^4\frac{\beta}{2} \tag{C.3.9}$$

$$d^{(2)}_{2,1}(\beta) = -d^{(2)}_{1,2}(\beta) = d^{(2)}_{-2,-1}(\beta) = -d^{(2)}_{-1,-2}(\beta) = -2\cos^3\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2} \tag{C.3.10}$$

$$d^{(2)}_{2,0}(\beta) = d^{(2)}_{0,2}(\beta) = d^{(2)}_{-2,0}(\beta) = d^{(2)}_{0,-2}(\beta) = \sqrt{6}\cos^2\frac{\beta}{2}\sin^2\frac{\beta}{2} \tag{C.3.11}$$

$$d^{(2)}_{2,-1}(\beta) = -d^{(2)}_{-1,2}(\beta) = d^{(2)}_{-2,1}(\beta) = -d^{(2)}_{1,-2}(\beta) = -2\cos\frac{\beta}{2}\sin^3\frac{\beta}{2} \tag{C.3.12}$$

$$d^{(2)}_{2,-2}(\beta) = d^{(2)}_{-2,2}(\beta) = \sin^4\frac{\beta}{2} \tag{C.3.13}$$

$$d^{(3)}_{0,0}(\beta) = \frac{1}{8}\left(3\cos\beta + 5\cos 3\beta\right) \tag{C.3.14}$$

$$d^{(3)}_{1,1}(\beta) = d^{(3)}_{-1,-1}(\beta) = \frac{1}{8}\cos^2\frac{\beta}{2}\left(13 - 20\cos\beta + 15\cos 2\beta\right) \tag{C.3.15}$$

$$d^{(3)}_{1,-1}(\beta) = d^{(3)}_{-1,1}(\beta) = \frac{1}{8}\sin^2\frac{\beta}{2}\left(13 + 20\cos\beta + 15\cos 2\beta\right) \tag{C.3.16}$$

$$d^{(3)}_{1,0}(\beta) = -d^{(3)}_{0,1}(\beta) = d^{(3)}_{0,-1}(\beta) = -d^{(3)}_{-1,0}(\beta) = -\frac{\sqrt{3}}{4}\cos\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2}\left(3 + 5\cos 2\beta\right) \tag{C.3.17}$$

$$d^{(3)}_{2,2}(\beta) = d^{(3)}_{-2,-2}(\beta) = \cos^4\frac{\beta}{2}\left(-2 + 3\cos\beta\right) \tag{C.3.18}$$

$$d^{(3)}_{2,1}(\beta) = -d^{(3)}_{1,2}(\beta) = d^{(3)}_{-1,-2}(\beta) = -d^{(3)}_{-2,-1}(\beta) = -\sqrt{\frac{5}{2}}\cos^3\frac{\beta}{2}\left(-1 + 3\cos\beta\right)\sin\frac{\beta}{2} \tag{C.3.19}$$

$$d^{(3)}_{2,0}(\beta) = d^{(3)}_{0,2}(\beta) = d^{(3)}_{0,-2}(\beta) = d^{(3)}_{-2,0}(\beta) = \sqrt{30}\cos^2\frac{\beta}{2}\cos\beta\sin^2\frac{\beta}{2} \tag{C.3.20}$$

$$d^{(3)}_{2,-1}(\beta) = -d^{(3)}_{-1,2}(\beta) = d^{(3)}_{1,-2}(\beta) = -d^{(3)}_{-2,1}(\beta) = -\sqrt{\frac{5}{2}}\cos\frac{\beta}{2}\left(-1 + 3\cos\beta\right)\sin^3\frac{\beta}{2} \tag{C.3.21}$$

$$d^{(3)}_{2,-2}(\beta) = d^{(3)}_{-2,2}(\beta) = \sin^4\frac{\beta}{2}\left(2 + 3\cos\beta\right) \tag{C.3.22}$$

$$d^{(3)}_{3,3}(\beta) = d^{(3)}_{-3,-3}(\beta) = \cos^6\frac{\beta}{2} \tag{C.3.23}$$

$$d^{(3)}_{3,2}(\beta) = -d^{(3)}_{2,3}(\beta) = d^{(3)}_{-2,-3}(\beta) = -d^{(3)}_{-3,-2}(\beta) = -\sqrt{6}\cos^5\frac{\beta}{2}\sin\frac{\beta}{2} \tag{C.3.24}$$

$$d^{(3)}_{3,1}(\beta) = d^{(3)}_{1,3}(\beta) = d^{(3)}_{-1,-3}(\beta) = d^{(3)}_{-3,-1}(\beta) = \sqrt{15}\cos^4\frac{\beta}{2}\sin^2\frac{\beta}{2} \tag{C.3.25}$$

$$d^{(3)}_{3,0}(\beta) = -d^{(3)}_{0,3}(\beta) = d^{(3)}_{0,-3}(\beta) = -d^{(3)}_{-3,0}(\beta) = -2\sqrt{5}\cos^3\frac{\beta}{2}\sin^3\frac{\beta}{2} \tag{C.3.26}$$

$$d^{(3)}_{3,-1}(\beta) = d^{(3)}_{-1,3}(\beta) = d^{(3)}_{1,-3}(\beta) = d^{(3)}_{-3,1}(\beta) = \sqrt{15}\cos^2\frac{\beta}{2}\sin^4\frac{\beta}{2} \tag{C.3.27}$$

$$d^{(3)}_{3,-2}(\beta) = -d^{(3)}_{-2,3}(\beta) = d^{(3)}_{2,-3}(\beta) = -d^{(3)}_{-3,2}(\beta) = -\sqrt{6}\cos\frac{\beta}{2}\sin^5\frac{\beta}{2} \tag{C.3.28}$$

$$d^{(3)}_{3,-3}(\beta) = d^{(3)}_{-3,3}(\beta) = \sin^6\frac{\beta}{2} \tag{C.3.29}$$

Tabelle C.3: d-Matrix-Elemente $d^{(k)}_{pq}(\beta)$. Die von Wigner gegebene Formel zur Berechnung findet sich in Gleichung (B.3.2).

C.4 Relaxationskonstanten

$\overline{\omega_Q} = 0$	$0 < \overline{\omega_Q} < J_2$	$J_2 < \overline{\omega_Q} < J_1$	$\overline{\omega_Q} > J_1$
$R_1^{(0)} = 2J_1$	$R_1^{(0)} = 2J_1$	$R_1^{(0)} = 2J_1$	$R_1^{(0)} = 2J_1$
$R_2^{(0)} = 2J_2$	$R_2^{(0)} = 2J_2$	$R_2^{(0)} = 2J_2$	$R_2^{(0)} = 2J_2$
$R_3^{(0)} = 2J_1 + 2J_2$	$R_3^{(0)} = 2J_1 + 2J_2$	$R_3^{(0)} = 2J_1 + 2J_2$	$R_3^{(0)} = 2J_1 + 2J_2$
$R_1^{(1)} = J_0 + J_1$	$R_1^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 - Q_2$	$R_s^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2$	$R_s^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2$
$R_2^{(1)} = J_1 + J_2$	$R_2^{(1)} = J_1 + J_2$	$R_c^{(1)} = J_1 + J_2$	$R_c^{(1)} = J_1 + J_2$
$R_3^{(1)} = J_0 + J_1 + 2J_2$	$R_3^{(1)} = J_0 + J_1 + J_2 + Q_2$		
$R_1^{(2)} = J_0 + 2J_1 + J_2$	$R_1^{(2)} = J_0 + 2J_1 + J_2$	$R_1^{(2)} = J_0 + J_1 + J_2 + Q_1$	$R_s^{(2)} = J_0 + J_1 + J_2$
$R_2^{(2)} = J_0 + J_2$	$R_2^{(2)} = J_0 + J_2$	$R_2^{(2)} = J_0 + J_1 + J_2 - Q_1$	
$R_1^{(3)} = J_1 + J_2$	$R_1^{(3)} = J_1 + J_2$	$R_1^{(3)} = J_1 + J_2$	$R_1^{(3)} = J_1 + J_2$

Tabelle C.4: Relaxationsraten eines Spin-3/2-Kerns in Abhängigkeit von $\overline{\omega_Q}$ wie in den Kapiteln 4.3 und 4.4 berechnet. Abkürzungen: $Q_1 = \sqrt{J_1^2 - \omega_Q^2}$, $Q_2 = \sqrt{J_2^2 - \omega_Q^2}$

C.5 Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Tabelle C.5 bietet eine recht nützliche Übersicht, die zur Ermittlung von Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle j_1\, 1\, m - m_2\, m_2 | j\, m\rangle$ herangezogen werden kann [Gas05]. Für unsere Zwecke, die Berechnung der Tensor-Operatoren $T_{j,m}$ bei einem Spin-3/2-Kern, können die benötigten Clebsch-Gordan-Koeffizieten daraus abgeleitet werden und sind in den Tabellen C.6 (für $j_1 = 1$) bzw. C.7 (für $j_1 = 2$) aufgeführt.

	$m_2 = -1$	$m_2 = 0$	$m_2 = 1$
$j = j_1 - 1$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}}$
$j = j_1$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$
$j = j_1 + 1$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$

Tabelle C.5: Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle j_1 1 m - m_2 m_2 | j m\rangle$

	$m_2 = -1$	$m_2 = 0$	$m_2 = 1$
$j = 0$	$\sqrt{\frac{(1+m)(2+m)}{6}}$	$-\sqrt{\frac{(1-m)(1+m)}{3}}$	$\sqrt{\frac{(1-m)(2-m)}{6}}$
$j = 1$	$\sqrt{\frac{(1-m)(2+m)}{4}}$	$\frac{m}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{(1+m)(2-m)}{4}}$
$j = 2$	$\sqrt{\frac{(1-m)(2-m)}{12}}$	$\sqrt{\frac{(2-m)(2+m)}{6}}$	$\sqrt{\frac{(1+m)(2+m)}{12}}$

Tabelle C.6: Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle 11m - m_2 m_2 | jm \rangle$

	$m_2 = -1$	$m_2 = 0$	$m_2 = 1$
$j = 1$	$\sqrt{\frac{(2+m)(3+m)}{20}}$	$-\sqrt{\frac{(2-m)(2+m)}{10}}$	$\sqrt{\frac{(2-m)(3-m)}{20}}$
$j = 2$	$\sqrt{\frac{(2-m)(3+m)}{12}}$	$\frac{m}{\sqrt{6}}$	$-\sqrt{\frac{(2+m)(3-m)}{12}}$
$j = 3$	$\sqrt{\frac{(2-m)(3-m)}{30}}$	$\sqrt{\frac{(3-m)(3+m)}{15}}$	$\sqrt{\frac{(2+m)(3+m)}{30}}$

Tabelle C.7: Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle 21m - m_2 m_2 | jm \rangle$

C.6 Kugelflächenfunktionen 2. Ordnung

Zur Beschreibung der Quadrupolwechselwirkung des Kerns mit der Umgebung werden Kugelflächenfunktionen 2. Ordnung benötigt (Kapitel 4.1). Diese sind im folgenden in sphärischen und in kartesischen Koordinaten aufgelistet.

$Y_{2,-2}$	$= \frac{15}{32\pi} \sin^2\theta e^{-2i\phi}$	$= \frac{15}{32\pi} \frac{1}{r^2} (x - iy)^2$
$Y_{2,-1}$	$= \frac{15}{8\pi} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}$	$= \frac{15}{8\pi} \frac{1}{r^2} z (x - iy)$
$Y_{2,0}$	$= \frac{5}{16\pi} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$	$= \frac{5}{16\pi} \frac{1}{r^2} \left(3z^2 - r^2\right)$
$Y_{2,1}$	$= -\frac{15}{8\pi} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$	$= -\frac{15}{8\pi} \frac{1}{r^2} z (x + iy)$
$Y_{2,2}$	$= \frac{15}{32\pi} \sin^2\theta e^{2i\phi}$	$= \frac{15}{32\pi} \frac{1}{r^2} (x + iy)^2$

Tabelle C.8: Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ zweiter Ordnung

Literaturverzeichnis

[Abr83] A. Abragam. Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, 1983), paperback edition [zitiert auf S. 17, 23, 31]

[Ban93] N. Bansal, M. J. Germann, V. Seshan, G. T. Shires, C. R. Malloy and A. D. Sherry. Thulium 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrakis (methylene phosphonate) as a ^{23}Na shift reagent for the in vivo rat liver. Biochemistry 32, 5638–5643, 1993 [zitiert auf S. 1]

[Ber73] H. J. C. Berendsen and H. T. Edzes. The observation and general interpretation of sodium magnetic resonance in biological material. Annals of the New York Academy of Sciences 204(0), 459–485, 1973 [zitiert auf S. 17]

[Boa97] F. E. Boada, G. X. Shen, S. Y. Chang and K. R. Thulborn. Spectrally weighted twisted projection imaging: reducing T2 signal attenuation effects in fast three-dimensional sodium imaging. Magnetic Resonance in Medicine 38(6), 1022–1028, 1997 [zitiert auf S. 50]

[Boa05] F. E. Boada, G. LaVerde, C. Jungreis, E. Nemoto, C. Tanase and I. Hancu. Loss of cell ion homeostasis and cell viability in the brain: what sodium MRI can tell us. Current Topics in Developmental Biology 70, 77–101, 2005 [zitiert auf S. 1]

[Bow86] G. J. Bowden, W. D. Hutchinson and J. Khachan. Tensor Operator Formalism for Multiple-Quantum NMR. 2. Spins 3/2, 2 and 5/2 and General I. Journal of Magnetic Resonance 67, 415–437, 1986 [zitiert auf S. 148]

[Bri93] D. M. Brink and G. R. Satchler. Angular Momentum (Oxford University Press, 1993), 3rd edition [zitiert auf S. 135, 145]

[Bro95] S. P. Brown and S. Wimperis. Inhomogeneous broadening of two-dimensional NMR lineshapes. Chemical Physics Letters 237, 509 – 515, 1995 [zitiert auf S. 124]

[Bul72] T. E. Bull. Nuclear Magnetic Relaxation of Spin-3/2 Nuclei Involved in Chemical Exchange. Journal of Magnetic Resonance 8, 344–353, 1972 [zitiert auf S. 37, 123]

[Cam90] G. Campolieti, B. Sanctuary and H. Cole. Multipole theory of soft pulses in NMR of quadrupolar solids. Journal of Magnetic Resonance 88, 457–472, 1990 [zitiert auf S. 24, 31]

[Eng84] S. Engström, B. Jönsson and R. W. Impey. Molecular dynamic simulation of quadrupole relaxation of atomic ions in aqueous solution. Journal of Chemical Physics 80(11), 5481–5486, 1984 [zitiert auf S. 23]

[Ern66] R. R. Ernst and W. A. Anderson. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. The Review of Scientific Instruments 37(1), 93–102, 1966 [zitiert auf S. 40]

[Ern92] R. R. Ernst. Nuclear Magnetic Resonance Fourier Transform Spectroscopy, Nobel Lecture. `http://nobelprize.org/nobel\prizes/chemistry/laureates/1991/ernst-lecture.pdf`, 1992 [zitiert auf S. 39]

[Ern97] R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions (Oxford University Press, 1997), 1st edition [zitiert auf S. 93, 133]

[Gas05] S. Gasiorowicz. Quantenphysik (Oldenbourg, 2005), 9th edition [zitiert auf S. 150]

[Gud95] H. Gudbjartsson and S. Patz. The Rician Distribution of Noisy MRI Data. Magnetic Resonance in Medicine 34, 910–914, 1995 [zitiert auf S. 107]

[Gup82] R. K. Gupta and P. Gupta. Direct observation of resolved resonances from intra- and extracellular sodium ions in NMR studies of intact cells and tissues using Dy(PPP)$_2^{7-}$. Journal of Magnetic Resonance 47, 344–350, 1982 [zitiert auf S. 1]

[Haa99] E. M. Haacke, R. W. Brown, M. R. Thompson and R. Venkatesan. Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design (J. Wiley & Sons, New York, 1999) [zitiert auf S. 11, 47, 48, 49, 71]

[Haa00] A. Haase, F. Odoj, M. von Kienlin, J. Warnking, F. Fidler, A. Weisser, M. Nittka, E. Rommel, T. Lanz, B. Kalusche and M. Griswold. NMR Probeheads for In Vivo Applications. Concepts in Magnetic Resonance 12(6), 361–368, 2000 [zitiert auf S. 42]

[Han99] I. Hancu, F. E. Boada and G. X. Shen. Three-Dimensional Triple-Quantum-Filtered ^{23}Na Imaging of In Vivo Human Brain. Magnetic Resonance in Medicine 42, 1146–1154, 1999 [zitiert auf S. 1, 2, 52, 84, 118]

[Jac86] G. Jaccard, S. Wimperis and G. Bodenhausen. Multiple-quantum NMR spectroscopy of S = 3/2 spins in isotropic phase: a new probe for multiexponential relaxation. Journal of Chemical Physics 85(11), 6282–6293, 1986 [zitiert auf S. 1, 26, 34, 51]

[Jer05] A. Jerschow. From nuclear structure to the quadrupolar NMR interaction and high-resolution spectroscopy. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 46, 63–78, 2005 [zitiert auf S. 17, 77]

[Kap82] J. Kaplan and A. N. Garroway. Homogeneous and inhomogeneous distributions of correlation times. Lineshapes for chemical exchange. Journal of Magnetic Resonance 49, 464–475, 1982 [zitiert auf S. 37]

[KH97] R. Kemp-Harper, S. P. Brown, C. E. Hughes, P. Styles and S. Wimperis. ^{23}Na NMR methods for selective observation of sodium ions in ordered environments. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 30(3-4), 157 – 181, 1997 [zitiert auf S. 27, 51, 119]

[Kli09] R. Klinke, H.-C. Pape, A. Kurtz and S. Silbernagl. Physiologie (Thieme, Stuttgart, 2009), 6th edition [zitiert auf S. 1, 43]

[Kuc06] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Müller, W. A. Bubb, D. J. Philp and A. M. Torres. Apparatus for rapid adjustment of the degree of alignment of NMR samples in aqueous media: Verification with residual quadrupolar splittings in ^{23}Na and ^{133}Cs spectra. Journal of Magnetic Resonance 180(2), 256 – 265, 2006 [zitiert auf S. 120]

[Lau73] P. C. Lauterbur. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples employing Nuclear Magnetic Resonance. Nature 242, 190–191, 1973 [zitiert auf S. 49, 56]

[Lau03] P. C. Lauterbur. All Science is Interdisciplinary - from Magnetic Moments to Molecules to Men, Nobel Lecture. `http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2003/lauterbur-lecture.pdf`, 2003 [zitiert auf S. 55]

[LaV07] G. LaVerde, E. Nemoto, C. Jungreis, C. Tanase and F. Boada. Serial triple quantum sodium MRI during non-human primate focal brain ischemia. Magnetic Resonance in Medicine 57(1), 201–205, 2007 [zitiert auf S. 1]

[Lev08] M. H. Levitt. Spin Dynamics (Wiley, 2008), 2nd edition [zitiert auf S. 119, 143]

[Mat10] C. Matthies, A. M. Nagel, L. R. Schad and P. Bachert. Reduction of B_0 inhomogeneity effects in triple-quantum-filtered sodium imaging. Journal of Magnetic Resonance 202(2), 239–244, 2010 [zitiert auf S. 86, 125]

[Mül87] N. Müller, G. Bodenhausen and R. R. Ernst. Relaxation-Induced Violations of Coherence Transfer Selection Rules in Nuclear Magnetic Resonance. Journal of Magnetic Resonance 75, 297–334, 1987 [zitiert auf S. 147]

[Nag09a] A. M. Nagel. Natrium-Magnetresonanztomographie: Entwicklung einer 3D radialen Messtechnik mit optimierter k-Raum-Abtastdichte und hoher SNR-Effizienz. Ph.D. thesis, Universität Heidelberg, Fakultät für Physik und Astronomie, 2009 [zitiert auf S. 49, 105, 109, 112]

[Nag09b] A. M. Nagel, F. B. Laun, M.-A. Weber, C. Matthies, W. Semmler and L. R. Schad. Sodium MRI using a density-adapted 3D radial acquisition technique. Magnetic Resonance in Medicine 62(6), 1565–1573, 2009 [zitiert auf S. 50]

[Nag10] A. M. Nagel. mündliche Kommunikation, 2010 [zitiert auf S. 112]

[NEM01] Determination of Signal-to-Noise Ratio (SNR) in Diagnostic Magnetic Resonance Imaging. Technical Report MS 1-2001, National Electrical Manufacturers Association, 2001 [zitiert auf S. 108, 158]

[NV07] S. Nielles-Vallespin, M. A. Weber, M. Bock, A. Bongers, P. Speier, S. E. Combs, J. Wöhrle, F. Lehmann-Horn, M. Essig and L. R. Schad. 3D radial projection technique with ultrashort echo times for sodium MRI: clinical applications in human brain and skeletal muscle. Magnetic Resonance in Medicine 57(1), 74–81, 2007 [zitiert auf S. 1]

[Ouw03] R. Ouwerkerk, K. B. Bleich, J. S. Gillen, M. G. Pomper and P. A. Bottomley. Tissue sodium concentration in human brain tumors as measured with ^{23}Na MR imaging. Radiology 227(2), 529–537, 2003 [zitiert auf S. 1]

[Pur52] E. M. Purcell. Research in nuclear magnetism, Nobel Lecture. `http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952/purcell-lecture.pdf`, 1952 [zitiert auf S. 115, 116]

[Rab33] I. I. Rabi and V. W. Cohen. The Nuclear Spin of Sodium. Phys. Rev. 43, 582–583, 1933 [zitiert auf S. 4, 6]

[Rab34] I. I. Rabi and V. W. Cohen. Measurement of Nuclear Spin by the Method of Molecular Beams. Physical Review 46, 707–712, 1934 [zitiert auf S. 128]

[Red97] R. Reddy, E. K. Insko and J. S. Leigh. Triple quantum sodium imaging of articular cartilage. Magnetic Resonance in Medicine 38, 279–284, 1997 [zitiert auf S. 1]

[Rig87] J. S. Rigden. Rabi: Scientist & Citizen (Basic Books, New York, 1987) [zitiert auf S. 127]

[Rig06] John S. Rigden Recognized for Contributions to the Teaching of Physics. The Christian Scholar 66(1), 5, 2006 [zitiert auf S. 3]

[Ron08] P. Rong, R. R. Regatte and A. Jerschow. Clean demarcation of cartilage tissue ^{23}Na by inversion recovery. Journal of Magnetic Resonance 193, 207–209, 2008 [zitiert auf S. 1]

[Roo91a] W. D. Rooney and C. S. Springer Jr. A Comprehensive Approach to the Analysis and Interpretation of the Resonances of Spins 3/2 from Living Systems. NMR in Biomedicine 4, 209–226, 1991 [zitiert auf S. 33, 35, 37, 119]

[Roo91b] W. D. Rooney and C. S. Springer Jr. The Molecular Environment of Intracellular Sodium: ^{23}Na NMR Relaxation. NMR in Biomedicine 4, 227–245, 1991 [zitiert auf S. 37, 123]

[San04] J. J. Sandstede, H. Hillenbrand, M. Beer, T. Pabst, F. Butter, W. Machann, W. Bauer, D. Hahn and S. Neubauer. Time course of ^{23}Na signal intensity after myocardial infarction in humans. Magnetic Resonance in Medicine 52(3), 545–551, 2004 [zitiert auf S. 1]

[Ses97] V. Seshan, A. D. Sherry and N. Bansal. Evaluation of triple-quantum-filtered ^{23}Na NMR spectroscopy in the in situ rat liver. Magnetic Resonance in Medicine 38, 821–827, 1997 [zitiert auf S. 1, 121, 125]

[Spe08] E.-J. Speckmann, J. Henscheler and R. Köhling. Physiologie (Urban & Fischer, 2008), 5th edition [zitiert auf S. 43]

[Sto05] R. Stobbe and C. Beaulieu. In vivo sodium magnetic resonance imaging of the human brain using soft inversion recovery fluid attenuation. Magnetic Resonance in Medicine 54, 1305–1310, 2005 [zitiert auf S. 1]

[Tan05a] C. Tanase and F. E. Boada. Algebraic description of spin 3/2 dynamics in NMR experiments. Journal of Magnetic Resonance 173, 236–253, 2005 [zitiert auf S. 17]

[Tan05b] C. Tanase and F. E. Boada. Triple-quantum-filtered imaging of sodium in presence of B_0 inhomogeneities. Journal of Magnetic Resonance 174, 270–278, 2005 [zitiert auf S. 2, 31, 50, 52, 80, 83, 85, 106, 118, 125]

[Thu05] K. R. Thulborn, D. Davis, J. Snyder, H. Yonas and A. Kassam. Sodium MR imaging of acute and subacute stroke for assessment of tissue viability. Neuroimaging Clinics of North America 15(3), 639–653, 2005 [zitiert auf S. 1]

[Vau94] J. T. Vaughan, H. P. Hetherington, J. O. Otu, J. W. Pan and G. M. Pohost. High frequency volume coils for clinical NMR imaging and spectroscopy. Magnetic Resonance in Medicine 32(2), 206–218, 1994 [zitiert auf S. 42]

[vdM03a] J. van der Maarel. Thermal Relaxation and Coherence Dynamics of Spin 3/2. I. Static and Fluctuating Quadrupolar Interactions in the Multipole Basis. Concepts in Magnetic Resonance A 19A(2), 97–116, 2003 [zitiert auf S. 14, 17, 23, 24, 77, 136]

[vdM03b] J. van der Maarel. Thermal Relaxation and Coherence Dynamics of Spin 3/2. II. Strong Radio-Frequency Field. Concepts in Magnetic Resonance A 19A(2), 117–133, 2003 [zitiert auf S. 31]

[Web06] M. A. Weber, S. Nielles-Vallespin, H. B. Huttner, J. C. Wohrle, K. Jurkat-Rott, F. Lehmann-Horn, L. R. Schad, H. U. Kauczor, M. Essig and H. M. Meinck. Evaluation of patients with paramyotonia at ^{23}Na MR imaging during cold-induced weakness. Radiology 240(2), 489–500, 2006 [zitiert auf S. 1]

[Wig31] E. P. Wigner. Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspektren (Vieweg Verlag, 1931) [zitiert auf S. 138]

[Win01] P. M. Winter and N. Bansal. Triple-Quantum-Filtered ^{23}Na NMR Spectroscopy of Subcutaneously Implanted 9L Gliosarcoma in the Rat in the Presence of TmDOTP^{5-}. Journal of Magnetic Resonance 152(1), 70 – 78, 2001 [zitiert auf S. 1, 121, 125]

[Woe01] D. E. Woessner. NMR Relaxation of Spin-3/2 Nuclei: Effects of Structure, Order and Dynamics in Aqueous Heterogeneous Systems. Concepts in Magnetic Resonance 13(5), 294–325, 2001 [zitiert auf S. 22, 42]

[ZN83] I. Zs.-Nagy, G. Lustyik, G. Lukacs, V. Zs.-Nagy and G. Balazs. Correlation of Malignancy with the Intracellular Na^+:K^+ Ratio in Human Thyroid Tumors. Cancer Research 43, 5395–5402, 1983 [zitiert auf S. 1]

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Definition in
a_0	Verhältnis der longitudinalen Relaxationsraten $R_1^{(0)}$ und $R_2^{(0)}$	Glg. (5.2.4)
a_1	Verhältnis der transversalen Relaxationsraten $R_1^{(1)}$ und $R_2^{(1)}$	Glg. (5.2.10)
B_0	Grundmagnetfeld	Glg. (2.2.9)
B_1	RF-Anregungsfeld	Glg. (3.2.1)
χ_k	Phasenschritt auf dem k-ten Puls	Glg. (7.6.5)
$d_j^{(k)}$	Wigner d-Matrixelemente	Glg. (A.2.5)
ϵ	Stärke des Hamming-Filters	Glg. (7.4.1)
F_{τ_j}	Bandbreite bzw. Samplingrate bei der Datenakquistion in τ_j-Richtung	Kap. 8.1.2
$\mathcal{F}$	Fourier-Transformation	
$f_j^{(k)}$	Relaxationsfaktor für eine Rang-k-Kohärenz	Kap. 4
$\varphi_j^{(k)}$	Phase auf dem j-ten Puls im k-ten Durchlauf des Phasenzyklus	Abb. 8.1
γ	gyromagnetisches Verhältnis	Glg. (2.2.7)
$\mathcal{H}_0$	Kern-Zeeman Hamilton-Operator	Glg. (2.2.8)
$\mathcal{H}_{\text{int}}$	allgemeiner Wechselwirkungs-Hamilton-Operator	Glg. (3.1.1)
$\mathcal{H}_{\text{RF}}$	RF-Puls Hamilton-Operator	Glg. (3.2.2)
$\mathcal{H}_{\text{QS}}$	Hamilton-Operator der statischen Quadrupolwechselwirkung	Glg. (4.2.28)
$\mathcal{H}_{\text{QF}}$	Hamilton-Operator der fluktuierenden Quadrupolwechselwirkung	Glg. (4.2.34)
$\|kq\rangle$	$\hat{T}_{k,q}$ als Vektor geschrieben	
J_n	spektrale Dichtefunktion	Glg. (4.3.7)
$L13$	2D-Spektrum in ν_1 und ν_3 bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität	Glg. (10.2.3)
μ	magnetisches Moment	Glg. (2.2.6)
N_{Pr}	Anzahl Projektionen bei der 3D-radialen k-Raum-Abtastung	
ω_0	Resonanzfrequenz	Glg. (2.2.10)
ω_1	Frequenz des RF-Feldes	Glg. (3.2.2)
ω_Q	charakteristische Frequenz der Quadrupolwechselwirkung	Glg. (4.2.29)
Ω bzw. Ω_0	Resonanzoffset	Glg. (3.2.6)
ψ^k	Receiverphase im k-ten Durchlauf des Phasenzyklus	Abb. 8.1
r_0	Verhältnis der longitudinalen Relaxationsrate zur mit einer IR-Sequenz unterdrückten Rate	Glg. (8.2.1)
r_0'	Produkt von der in einer IR-Sequenz unterdrückten longitudinalen Relaxationsrate und TR	Glg. (8.2.3)
r_1	Verhältnis der transversalen Relaxationsraten $R_2^{(1)}/R_1^{(1)}$	Glg. (8.2.5)
$R_j^{(k)}$	Relaxationsraten für eine Kohärenz der Ordnung k	Kap. 4
R_s	Breite der Resonanzoffsetverteilung	Glg. (10.2.1)
s	Länge des Phasenzyklus	Glg. (7.6.3)
S^{TQ}	tripelquantengefiltertes Signal	Glg. (7.6.7)
$S^{\text{TQ}}_{m_1,m_2}$	Komponente des tripelquantengefilterten Signals	Glg. (8.1.14)
S^{TQexc}	tripelquantengefiltertes Signal mit Exorcycle	Glg. (7.6.10)
S^{irTQ}	tripelquantengefiltertes *Inversion Recovery*-Signal	Glg. (8.3.5)
S^{irTQexc}	tripelquantengefiltertes *Inversion Recovery*-Signal mit Exorcycle	Glg. (8.3.8)
τ_1	Präparationszeit	Abb. 8.1
τ_2	Evolutionszeit	Abb. 8.1
τ_c	Korrelationszeit der EFG-Fluktuationen	Glg. (4.3.7)
τ_d	Totzeit	Abb. 8.1
τ_I	Inversionszeit zwischen erstem und zweitem Puls der IR-Sequenz	Kap. 7.1.2
τ_p	Pulslänge	Abb. 8.1
$\tau_p^{(\text{eff})}$	effektive Zeit, die Relaxation während eines RF-Pulses berücksichtigt	Glg. (4.5.2)
θ	Flipwinkel	Glg. (3.3.3)
$T_{k,q}$	Sphärisch irreduzibler Tensoroperator mit Rang k und Ordnung q	Anh. A.5
$\hat{T}_{k,q}$	$T_{k,q}$ normiert	Anh. A.5

Abkürzung	Beschreibung	Definition in
T_{RO}	Auslesezeit	Abb. 7.2
T_{acq}	Gesamtmeßdauer	
W	1D-Spektrum der biexponentiellen Zerfallsfunktion	Glg. (8.5.1)
$W13$	2D-Spektrum in ν_1 und ν_3 bei deltaförmiger B_0-Inhomogenität	Glg. (10.1.5)
x	$x = \left(\omega_0 \tau_c^2\right)$	Glg. (5.2.3)
CSF	*Cerebrospinal fluid* (Gehirn-Rückenmarks-Flüssigkeit)	
DQF	doppelquantengefiltert/-e	
Exorcycle	Mehrquantenfilter auf (un-)gerade Kohärenzordnungen	Kap. B.13
EFG	Elektrischer Feldgradient	Glg. (4.2.19)
FID	*Free Induction Decay*	Kap. 7.1.1
FOV	*Field of View*	
IR	*Inversion Recovery*	Kap. 7.1.2
irTQF	triplequantengefiltert/-e mit *Inversion Recovery*-Puls	Kap. 8.3
irTQFexc	triplequantengefiltert/-e mit *Inversion Recovery*-Puls und Exorcycle	Kap. 8.3.2
LGS-Methode	Methode von Tanase und Boada zur B_0-Inhomogenitätskorrektur	Kap. 9.2
LGS2Z-Methode	Methode von Tanase und Boada aber mit zwei Nullbildern	Kap. 11.2
MR	Magnetresonanz	
NEMA-Methode	SNR-Bestimmung nach [NEM01]	S. 107
NMR	*Nuclear Magnetic Resonance* (Kernmagnetresonanz)	
RF	Radiofrequenz	
ROI	*Region of interest*	
ROI-Methode	SNR-Bestimmung über zwei ROIs	S. 107
SAR	*Specific Absorption Rate*	
SNR	Signalrausch-Verhältnis	
TQF	tripelquantengefiltert/-e	Abschn. 7.6.1.1
TQFexc	tripelquantengefiltert/-e mit Exorcycle	Abschn. 7.6.1.2
πTQF	tripelquantengefiltert/-e mit 180°-Puls	Abschn. 7.6.1.3
TR	Repetitionszeit	
TE	Echozeit	Abb. 7.2
WSQ-Methode	Vorgeschlagene Methode zur B_0-Inhomogenitätskorrektur	Kap. 9.3

Abbildungsverzeichnis

2.1 Mögliche Mehrquantenkohärenzen bei einem Spin-3/2-Kern . . . 7
2.2 Aufspaltung der Energieniveaus beim Wasserstoff- und beim Natriumkern in einem konstanten äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = B_0\hat{\mathbf{e}}_z$. . . . 9

4.1 Transformationen der sphärischen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ bei RF-Anregung und Relaxation für den Fall einer isotropen Umgebung . . . 24
4.2 Transformationen der sphärischen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ bei RF-Anregung und Relaxation für den Fall einer anisotropen Umgebung . . . 27
4.3 Aufspaltung der Energieniveaus bei statischer Quadrupolwechselwirkung . . . 30

5.1 Energiediagramme für isolierte Spin-3/2-Systeme und resultierende Spektren . . . 33
5.2 Relaxationsraten als Funktion der Korrelationszeit für zwei verschiedene Feldstärken B_0 im Einkompartiment-Modell . . . 34
5.3 Korrelationszeit im Einkompartiment-Modell in Abhängigkeit von den Verhältnissen der longitudinalen und transversalen Relaxationsraten . . . 36

6.1 Verwendete HF-Volumenspulen für die verschiedenen Grundfeldstärken. . . . 41
6.2 Skizze des verwendeten Auflösungsphantoms . . . 42

7.1 Kartesische und radiale k-Raum Trajektorien . . . 49
7.2 Sequenzschema der dichteangepaßten 3D radialen k-Raum-Auslese . . . 50
7.3 Mögliche Kohärenzpfade für einen Spin-3/2-Kern bei einer Sequenz aus drei RF-Pulsen . . . 51

8.1 Kohärenzschema der TQF-Sequenz . . . 58
8.2 Tripelquantengefiltertes Signal als Funktion von Präparationszeit τ_1 und Evolutionszeit τ_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 61
8.3 Fits der Übertragungsfunktionen $f_{31}^{(3)}(\tau_1)$ und $f_{33}^{(3)}(\tau_2)$ . . . 62
8.4 TQF-Signalintensität als Funktion der B_0-Inhomogenität berechnet für verschiedene Werte von τ_1/τ_2 und α_1/α_2 . . . 63
8.5 Tripelquantengefilterte Signal für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ und Startphasen α_1/α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 64
8.6 TQF-Signal als Funktion der Startphasen α_1 und α_2 berechnet mit Gleichung (8.1.28) für verschiedene Werte der B_0-Inhomogenität Ω . . . 65
8.7 TQF-Signal als Funktion der B_0-Inhomogenität Ω berechnet mit Gleichung (8.1.28) für verschiedene Werte der Startphasen α_1 und α_2 . . . 66
8.8 TQF-Signalintensität bei Variation der Startphasen α_1 und α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 67
8.9 $S^{\mathrm{TQ}}(\theta)$ bei Variation der Startphasen α_1 und α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 68
8.10 a) Vergleich zwischen $sin(\theta)$ und $sin^5(\theta)$, b) S^{TQ} in Abhängigkeit von der Länge der drei RF-Pulse τ_p gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 69
8.11 Signalanteile der *Inversion-Recovery*-Sequenz bei $\mathcal{I} = 3/2$ . . . 70
8.12 Vergleich der Maximalwerte für die IR- und die TQF-Sequenz in Abhängigkeit von den relevanten Relaxationsraten . . . 71
8.13 Kohärenzschema der irTQF-Sequenz . . . 72
8.14 S^{irTQ} als Funktion von τ_1 und τ_3 bei verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 76
8.15 Tripelquantengefilterte IR-Signalintensität für verschiedene Startphasen α_1 und α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 77
8.16 Tripelquantengefilterte 1D-Spektren für verschiedene Werte der Inhomogenität Ω des äußeren B_0-Feldes und der Startphasen α_1/α_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 79

9.1 Kohärenzeschema der πTQF-Sequenz . . . 83

9.2 Inhomogenitätskorrektur des TQF-Signals mit π-Puls bei verschiedenen Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 84
9.3 Intensitäten der korrigierten Signale $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ und $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ als Funktion der B_0-Inhomogenität Ω simuliert für verschiedene Werte von τ_2 . . . 87
9.4 Inhomogenitätskorrektur $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ des TQF-Signals für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 88
9.5 Inhomogenitätskorrektur $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr2}}$ und $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr3}}$ des TQF-Signals für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 89
9.6 Inhomogenitätskorrektur $S^{\mathrm{TQ}}_{\mathrm{corr1}}$ des TQF-Signals gemessen mit *Kugelphantom 1* und eindimensional geplottet . . . 90

10.1 Simulation des zweidimensionalen TQF-Spektrums $W^{(13)}(\nu_1, \nu_3)$ . . . 92
10.2 Zweidimensionale TQF-Spektren in ν_1/ν_3 für verschiedene Resonanzoffsets $\Delta\nu$ gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 93
10.3 Zweidimensionales TQF-Spektrum (Realteil) in ν_1/ν_2 gemessen mit *Kugelphantom 1* bei einem Resonanzoffset von $\Delta\nu = 100\,\mathrm{Hz}$ . . . 94
10.4 Lorentzförmige Verteilung von Resonanzoffsets . . . 94
10.5 Simulationen der TQF-Spektren bei lorentzförmiger B_0-Inhomogenität . . . 96
10.6 Phasendiagramm der Signalkomponenten der TQF-Sequenz . . . 98
10.7 Phasendiagramm der Signalkomponenten der πTQF-Sequenz . . . 99
10.8 Komponenten des TQF-Signals $S^{\mathrm{TQ}}_{m_1,m_2}$ als Funktion vom Flipwinkel θ gemessen mit *Kugelphantom 1* . . . 101
10.9 Abhängigkeit des TQF-Signals von α_1 bei Flaschenphantomen. . . . 102
10.10 Kohärenztransfer-Echos im TQF-Signal gemessen mit *Flaschenphantom 1*. . . . 102
10.11 Weitere Messungen von Kohärenztransfer-Echos . . . 103

11.1 Überprüfung des Tripelquantenfilters in der Bildgebung mit *Flaschenphantom 2* . . . 106
11.2 Vergleich der Methoden zur Korrektur von B_0-Inhomogenität gemessen mit *Flaschenphantom 1* . 107
11.3 ^{23}Na-TQF Aufnahmen des *Auflösungsphantoms* bei verschiedenen Stärken des Grundfeldes B_0 und mit verschiedenen Auflösungen . . . 108
11.4 ^{23}Na-spindichtegewichtete Transversal-Aufnahmen vom Kopf eines gesunden Probanden bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$. . . . 110
11.5 ^{23}Na-TQF Transversal-Aufnahmen vom Kopf eines gesunden Probanden bei Wahl von verschiedenen Startphasen α_1/α_2 . . . 110
11.6 ^{23}Na-*Inversion-Recovery* Transversal-Aufnahmen vom Kopf eines gesunden Probanden bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ 111
11.7 B_0-Inhomogenitätskorrigierte ^{23}Na-TQF Transversal-Aufnahmen vom Kopf eines gesunden Probanden bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$ . . . 111
11.8 a) TQF-Signal spektroskopisch aufgenommen vom Kopf von gesunden Probanden bei $B_0 = 7\,\mathrm{T}$, b) ^{23}Na-Signal als Funktion der Echozeit TE für cerebrospinale Flüssigkeit und Hirngewebe . . . 112

Tabellenverzeichnis

2.1 Komponenten des Drehimpulsoperators für Spin $\mathcal{I} = 3/2$ . . . 6
2.2 NMR-relevante Daten für verschiedene, biologisch relevante Kernisotope . . . 8
2.3 Resonanzfrequenzen ν_0 von ^{23}Na und ^{1}H bei verschiedenen Feldstärken B_0 . . . 8

4.1 Effektive Relaxationszeiten für verschiedene Pulslängen . . . 30

6.1 Verwendete Meßphantome . . . 42

8.1 Amplituden D_{m_1,m_2} der Komponenten des TQF-Signals . . . 59
8.2 Vergleich der behandelten tripelquantengefilterten Sequenzen . . . 73
8.3 Amplituden D_{m_1,m_2} der Komponenten des irTQF-Signals . . . 74
8.4 Relaxationsraten gemessen mit *Kugelphantom 1* und *Kugelphantom 2* bei $B_0 = 1.5\,\mathrm{T}$ und $3\,\mathrm{T}$ . . . 78

10.1 Echobedingungen für die Komponenten des tripelquantengefilterten Signals . . . 97
10.2 *Phase Cycling*-Schritte zur Filterung einzelner Kohärenzpfade . . . 100

11.1 SNR-Werte des TQF-Signals gemessen mit dem *Auflösungsphantom* bei verschiedenen Grundfeldstärken und verschiedener Auflösung . . . 108
11.2 Vergleich des mit dem *Auflösungsphantom* gemessenen SNR-Verhältnisses zwischen IR- und TQF-Sequenz mit der theoretischen Vorhersage . . . 109

A.1 Sphärisch irreduzible Tensoroperatoren für $\mathcal{J} = 3/2$ . . . 136

C.1 Matrixdarstellung der Sphärisch irreduziblen Tensoren $\hat{T}_{k,q}$ für $I = 3/2$ . . . 147
C.2 Kommutatorrelationen der Sphärisch irreduziblen Tensoroperatoren $\hat{T}_{k,q}$ für $\mathcal{I} = 3/2$ . . . 148
C.3 Wigner d-Matrix-Elemente $d^{(k)}_{pq}(\beta)$ . . . 150
C.4 Relaxationsraten eines Spin-3/2-Kerns in Abhängigkeit von $\overline{\omega_Q}$ . . . 150
C.5 Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle j_1 1 m - m_2 m_2 | j m \rangle$ . . . 150
C.6 Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle 1 1 m - m_2 m_2 | j m \rangle$ . . . 151
C.7 Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle 2 1 m - m_2 m_2 | j m \rangle$ . . . 151
C.8 Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ zweiter Ordnung . . . 151

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Prof. Peter Bachert möchte ich mich bedanken für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Möglichkeit, dieses spannende Thema bearbeiten zu dürfen. Ich bedanke mich außerdem für die hilfreichen Diskussionen, wenn ein Problem auftauchte, für die Möglichkeit einer freien Arbeitsgestaltung, sowie für die Unterstützung bei der Erstellung einer aus der Arbeit entstandenen Veröffentlichung.

Bei Prof. Lothar Schad möchte ich mich bedanken für die große Unterstützung während und auch vor Beginn der Arbeit. Außerdem bin ich dankbar für sein stetiges Interesse an der Natrium-MRT und die dadurch in der Folge über die Jahre gewachsenen Kenntnisse und die technische Ausstattung seiner Arbeitsgruppen, die mir eine rasche Einarbeitung in das Thema ermöglichten.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei Armin Nagel für die vielen Natrium-Diskussionen, für das Korrekturlesen der Arbeit, für die Möglichkeit eine von ihm entwickelte Radial-Bildgebungssequenz mit einem Tripelquantenfilter zu kombinieren, sowie für sonstige vielfältige Hilfe.

Frederik Laun danke ich für einige hilfreiche Diskussionen und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Gedankt sei ebenfalls den Probanden, die sich für Messungen zur Verfügung gestellt haben – namentlich sei hier Jens Gröbner erwähnt – sowie allen anderen Kollegen für das tolle Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft.

Bei Prof. Wolfhard Semmler möchte ich mich bedanken für die Aufnahme in seine Abteilung und für die dort bestehende Infrastruktur von den Mitarbeitern bis hin zur technischen Ausstattung.

Schlußendlich möchte ich mich besonders bei meinen Eltern bedanken für ihre umfangreiche Unterstützung sowohl in materieller als auch in immaterieller Hinsicht.